Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO FOTOLUMINESCENTE DE FILMES DE POLICARBONATO (PC) E
POLI(9-VINILCARBAZOL) (PVK) DOPADOS COM COMPLEXO DE EURÓPIO**

PEDRO LIMA FORSTER

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

Orientador:

Dr^a. Duclerc Fernandes Parra

SÃO PAULO

2010

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO FOTOLUMINESCENTE DE FILMES DE POLICARBONATO (PC) E
POLI (9-VINILCARBAZOL) (PVK) DOPADOS COM COMPLEXO DE EURÓPIO**

PEDRO LIMA FORSTER

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

Orientador:

Dr^a. Duclerc Fernandes Parra

SÃO PAULO

2010

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

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”.

(Albert Einstein)

AGRADECIMENTOS

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 seus pelos “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 dissertação. Obrigado!

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

Aos Dr. Roberval Stefani e Dr^a. Claudia Akemi Kodaira do IQ-USP pela ajuda e por aceitar participar da banca examinadora.

Ao Dr. Hermi Felinto de Brito e Dr. Jiang Kai, e todos do IQ-USP por me ensinar 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 por me ajudar nas medidas de DSC e TGA.

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

À Monise Fátima de Almeida, você é simplesmente inigualável.

À Nayara dos Santos Egute, você é simplesmente incrível.

À Vanessa Ribeiro, você me faz sorrir cada dia mais.

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

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

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

Aos companheiros do Futebol: Ari, Alê, Fernando, “Forna”, Almir, Carlinhos, Gaúcho, Mauro, “Dio”, Jamil, Edgar, Nilton, Cardoso, Vítor, Fernandinho, pela distração e divertimento nas horas vagas.

Aos colegas do CQMA: Brandão (coração igual não tem), Miguel, Pedrão, 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: Thiago e Robson (Irmãos 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), Alex (Tórax), Celo, Flávia, Juliana (Juju) pela união, companheirismo e divertimento por toda minha vida.

Aos amigos e professores da FATEC-ZL.

Aos meus “Primos”: Bruno e “Teco”, por todos momentos bons.

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, e à Comissão Nacional de Energia Nuclear pelo apoio financeiro (nº processo 01341.00141412008-13).

A Deus, por tudo isso e todos vocês...

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	iv
ÍNDICE DE TABELAS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Luminescência.....	1
1.2 Elementos de terras raras.....	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	7
2.1 Fenômenos de excitação e emissão.....	7
2.2 Efeito antena.....	10
2.3 As β -dicetonas.....	11
2.4 Polímeros.....	16
2.4.1 Policarbonato.....	17
2.4.2 Polivinilcarbazol.....	19
3. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS.....	20
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	21
4.1 Síntese do complexo $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})]_2$	21
4.2 Síntese dos sistemas luminescentes $\text{PC:Eu}(\text{tta})_3$ e $\text{PVK:Eu}(\text{tta})_3$	22

4.3 Espectroscopia de Absorção Molecular na região do infravermelho.....	24
4.4 Análise térmica.....	25
4.4.1 Curvas Termogravimétricas.....	25
4.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	25
4.5 Espectroscopia de luminescência.....	26
4.5.1 Espectros eletrônicos de emissão e excitação.....	26
4.5.2 Medidas do tempo de vida.....	26
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
5.1 Sistema Luminescente PC:Eu(tta) ₃	27
5.1.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do sistema PC:Eu(tta) ₃	27
5.1.2 Análise termogravimétrica (TGA).....	31
5.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	40
5.1.4 Estudos fotoluminescentes.....	45
5.1.4.1 Estudos fotoluminescentes do sistema luminescente PC:Gd(tta) ₃	45
5.1.4.2 Estudo fotoluminescente dos sistemas PC:Eu(tta) ₃	46
5.1.4.3 Tempo de vida luminescente dos sistemas luminescentes.....	55
5.2 Sistema Luminescente PVK: Eu(tta) ₃	61
5.2.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do sistema PVK:Eu(tta) ₃	61

5.2.2 Estudo fotoluminescente do sistema luminescente PVK:Eu(tta) ₃	62
5.2.3 Tempo de vida luminescente dos sistemas luminescentes.....	71
5.2.4 Análise termogravimétrica (TGA).....	73
5.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	75
6. CONCLUSÕES.....	77
7. ATIVIDADES FUTURAS.....	78
8. REFERÊNCIAS	79
9. ANEXOS.....	89

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Ilustração das diferentes transições observadas em um complexo excitado.....	9
FIGURA 2. Efeito antena.....	11
FIGURA 3. Estrutura proposta para o sistema luminescente PC:Eu(tta) ₃	23
FIGURA 4. Estrutura proposta para o sistema luminescente Poli(9-vinilcarbazol) :Eu(tta) ₃	23
FIGURA 5. Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor; Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂ (linha azul), do sistema luminescente PC:Eu(tta) ₃ 5% (linha vermelha) e do polímero PC (preta).....	29
FIGURA 6. Curvas de TG/DTG do polímero puro policarbonato, N ₂ , taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	32
FIGURA 7. Curvas de TG/DTG do sistema luminescente PC:Eu(tta) ₃ 1% , N ₂ , taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	32
FIGURA 8. Curvas de TG/DTG do sistema luminescente PC:Eu(tta) ₃ 2% , N ₂ , taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	33
FIGURA 9. Curvas de TG/DTG do sistema luminescente PC:Eu(tta) ₃ 5% , N ₂ , taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	33
FIGURA 10. Curvas de TG/DTG do sistema luminescente PC:Eu(tta) ₃ 7% , N ₂ , taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	34
FIGURA 11. Curvas de TG/DTG do polímero puro policarbonato, O ₂ , taxa de aquecimento de 10 °C.min ⁻¹	37
FIGURA 12. Curvas de TG/DTG do sistema luminescente PC:Eu(tta) ₃ 1% , O ₂ , taxa de aquecimento de 10°C.min ⁻¹	37

- FIGURA 13. Curvas de TG/DTG do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 2%, O₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.....38**
- FIGURA 14. Curvas de TG/DTG do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 5%, O₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.....38**
- FIGURA 15. Curvas de TG/DTG termoxidativa do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 7%, O₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.....39**
- FIGURA 16. Curva de DSC do Policarbonato (PC), N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.....42**
- FIGURA 17. Curva de DSC do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 1%, N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.....42**
- FIGURA 18. Curva de DSC do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 2%, N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.....43**
- FIGURA 19. Curva de DSC do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 5%, N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.....43**
- FIGURA 20. Curva de DSC do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 7%, N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.....44**
- FIGURA 21. Espectro de emissão do PC:Gd(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 350 nm concentração de 5 %.....46**
- FIGURA 22. Excitação do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em ⁵D₀→⁷F₂ do íon de Eu³⁺ em 613 nm concentração de 1, 2, 5 e 7% e do complexo Eu(tta)₃(H₂O)₂.....48**
- FIGURA 23. Espectro de emissão do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em ⁷F₀→⁵L₆ do íon de Eu³⁺ em 393 nm concentração de 1,2, 5 e 7% e do complexo Eu(tta)₃(H₂O)₂...49**
- FIGURA 24. Perfil da transição ⁵D₀ → ⁷F₀ do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 393 nm concentração de 1, 2, 5 e 7%.....50**
- FIGURA 25. Perfil da transição ⁵D₀ → ⁷F₂ do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 393 nm concentração de 1, 2, 5 e 7%.....51**

- FIGURA 26.** Espectro de emissão do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 350 nm concentração de 1, 2, 5 e 7%.....52
- FIGURA 27.** Perfil da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 350 nm concentração de 1, 2, 5 e 7%.....53
- FIGURA 28.** Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 350 nm concentração de 1, 2, 5 e 7%.....54
- FIGURA 29.** Espectros de emissão do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 350 nm (linha preta) e 393 nm (linha vermelha) concentração de 5%.....55
- FIGURA 30.** Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor; Eu(tta)₃(H₂O)₂ (linha azul), do sistema luminescente PVK:Eu(tta)₃ 5% (linha vermelha) e do polímero PVK (linha preta).....61
- FIGURA 31.** Excitação do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon de Eu³⁺ em 613 nm concentração de 5% e do complexo Eu(tta)₃(H₂O)₂.....63
- FIGURA 32.** Espectro de emissão do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 393 nm concentração de 2 e 5%.....64
- FIGURA 33.** Perfil da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 360 nm concentração de 2 e 5%.....65
- FIGURA 34.** Perfil da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 393 nm concentração de 2 e 5%.....66
- FIGURA 35.** Espectro de emissão do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 360 nm concentração de 2 e 5%.....67
- FIGURA 36.** Perfil da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 360 nm concentração de 2 e 5%.....68

- FIGURA 37.** Perfil da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 360 nm concentração de 2 e 5%.....69
- FIGURA 38.** Espectros de emissão do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 360 nm (linha preta) e 393 nm (linha vermelha) concentração de 5%.....70
- FIGURA 39.** Espectros de emissão dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ e PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 393 nm na concentração de 5%.....70
- FIGURA 40.** Curvas de TG/DTG do sistema luminescentes PVK, N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.....73
- FIGURA 41.** Curvas de TG/DTG do sistema luminescentes PVK:Eu(tta)₃ x=2 N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.....74
- FIGURA 42.** Curvas de TG/DTG do sistema luminescentes PVK:Eu(tta)₃ x=5 , N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.....74
- FIGURA 43.** Calorimetria exploratória diferencial dos sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)₃x% onde preto x=0,vermelho x=2, azul x=5.....76

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. Dados de TG/DTG dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ sob atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.....	36
TABELA 2. Dados de TG/DTG dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ sob atmosfera oxidativa (O₂) com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.....	39
TABELA 3. Transições vítreas dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ sob atmosfera inerte (N₂) com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.....	45
TABELA 4. Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298K, eficiência quântica de emissão luminescente (η), tempos de vida do estado emissor ⁵D₀ (τ), coeficientes de emissão espontânea radiativa (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}) e totais (A_{tot}), relação entre as intensidades ⁵D₀ → ⁷F₀ / ⁵D₀ → ⁷F₂ (R_{02}) e ⁵D₀ → ⁷F₂ / ⁵D₀ → ⁷F₁ PC:Eu(tta)₃ nas proporções x% (x=1,2,5, e 7) e [Eu(tta)₃(H₂O)₂.....	59
TABELA 5. Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298 K, eficiência quântica de emissão luminescente (η), tempos de vida do estado emissor ⁵D₀ (τ), coeficientes de emissão espontânea radiativa (A_{rad}), não radiativa (A_{nrad}) e totais (A_{tot}), e relação entre as intensidades ⁵D₀ → ⁷F₀ / ⁵D₀ → ⁷F₂ (R_{02}) PVK:Eu(tta)₃ nas proporções x% (x=2 e 5) e [Eu(tta)₃(H₂O)₂.....	72

Estudo fotoluminescente de filmes de policarbonato (PC) e poli(9-vinilcarbazol) (PVK) dopados com complexo de európio.

PEDRO LIMA FORSTER

RESUMO

Polímeros dopados com complexos de terras raras são materiais vantajosos na produção de filmes para várias aplicações no campo da luminescência. Neste estudo de polímeros luminescentes obtidos a partir de polímeros como o policarbonato (PC) e o poli(9-vinilcarbazol) (PVK), os filmes dopados com o complexo diaquatris(tenoiltrifluoroacetato) de európio (III) $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram preparados e suas propriedades térmicas e luminescentes no estado sólido relatadas. O comportamento térmico foi investigado por uso de calorimetria diferencial exploratória (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). Devido à adição de complexo terras raras $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ na matriz de PC e PVK, foram observadas alterações no comportamento térmico, relativo à transição vítrea e estabilidade térmica. As emissões finas características do íon Eu^{3+} decorrentes das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) indicaram a incorporação de íons de Eu^{3+} nos polímeros. Os filmes mostraram que a intensidade de emissão luminescente aumenta com o aumento da concentração de terras raras na matriz polimérica acompanhado por uma diminuição na estabilidade térmica.

Photoluminescent study of Polycarbonate (PC) and Poly(9-vinylcarbazole) (PVK) doped films with europium complex.

PEDRO LIMA FORSTER

ABSTRACT

Polymers doped with rare earth complexes are advantaged in film production for many applications in the luminescent field. In this study luminescent polymer obtained from polycarbonate (PC) and poly(9-vinylcarbazole) films doped with diaquatris(thenoyltrifluoroacetate)europium(III) complex $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ were prepared and their calorimetric and luminescent properties in the solid state are reported. The thermal behavior was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry analysis (TGA). Due of the addition of rare earth $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ into PC and PVK matrices, changes were observed in the thermal behavior concerning the glass transition and thermal stability. Characteristic broadened narrow bands arising from the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ transitions ($J = 0-4$) of Eu^{3+} ion indicate the incorporation of the Eu^{3+} ions into those polymers. The luminescent films show enhancement emission intensity with an increase in the rare earth concentration in polymeric matrix accompanied by decrease in thermal stability.

1. INTRODUÇÃO

Tem sido crescente o interesse por materiais altamente tecnológicos originados da combinação de propriedades de materiais orgânicos com as propriedades dos materiais inorgânicos. Nesse sentido surgem conceitos como materiais híbridos nos quais propriedades conjugadas trazem um vasto caminho de investigação no âmbito de inovação e tecnologia. Materiais luminescentes até agora entendidos como luminóforos inorgânicos são atualmente modificados ou incorporados em matrizes orgânicas para adquirir propriedades de processamento favoráveis bem como atribuir às matrizes poliméricas a propriedade de luminescência.

1.1 Luminescência

A luminescência foi estabelecida em 1888 pelo físico alemão Eihard Wiedemann, e pode ser definida como a emissão de luz que não tem sua origem na incandescência, que é uma emissão provocada por excitação térmica. Pode-se definir como luminescência a emissão de luz por uma substância quando submetida a algum tipo de estímulo como, por exemplo, luz, reações químicas, radiação ionizante ou outros processos. Fisicamente, a luminescência é o fenômeno produzido a partir da emissão de energia, na forma de luz, por um elétron excitado, que volta para um nível de menor energia de um átomo.

Há vários tipos de luminescência, que diferem entre si, pela energia utilizada para a excitação. Dessa forma tem-se [1]:

- Eletroluminescência é a emissão de luz resultante da aplicação de um campo elétrico ao material;
- Bioluminescência é a emissão de luz produzida durante reações químicas em organismos vivos;
- Sonoluminescência é a emissão de luz proveniente de exposição a ondas sonoras intensas;

- Fotoluminescência é o resultado da excitação produzida pela absorção de uma radiação eletromagnética e divide-se em fluorescência e fosforescência;
- Quimiluminescência é a emissão de luz devida a produz-se durante certas reações químicas;
- Radioluminescência é a emissão de luz produzida quando o material é submetido à radiação ionizante, e;
- Triboluminescência é a propriedade que certas substâncias possuem de emitir luz sob atrito.

A fotoluminescência compreende dois outros fenômenos: fluorescência e fosforescência. Primariamente esses se distinguem como sendo fluorescência a luminescência que decai rapidamente após se extinguir a excitação enquanto que fosforescência é a luminescência que persiste após se extinguir a excitação. Modernamente conceitua-se que, se a emissão de luz ocorrer a partir de um estado excitado para outro estado com mesma multiplicidade de spin, este fenômeno é chamado de fluorescência, caso a emissão ocorra a partir de um estado excitado para outro estado com multiplicidade de spin diferente é chamada de fosforescência.

Até a década de setenta distinguiram-se os fenômenos de fluorescência e de fosforescência pelo tempo de vida médio da emissão: até 10 ns era considerada fluorescência. Hoje elas se distinguem pelos estados de spin dos níveis envolvidos. Na fosforescência, a emissão espontânea persiste durante intervalos de tempo longos desde segundos até horas. Desde que a absorção de luz popule o estado excitado por uma transição permitida de spin, o mecanismo de fosforescência envolve um cruzamento intersistemas não-radiativo, ou conversão de um estado excitado inicial para outro estado de multiplicidade diferente. Esse segundo estado excitado age como um reservatório de energia porque o decaimento radiativo para um estado fundamental é proibido por spin. Entretanto apenas por acoplamento permitido spin-orbital o cruzamento intersistema ocorre, quebrando também a regra de seleção de spin, com o que o decaimento radiativo pode ocorrer, porém apenas lentamente.

Uma estratégia moderna para se produzirem materiais luminescentes é a utilização de metais de terras raras. As terras raras, para as quais se utiliza o símbolo TR, correspondem aos elementos do lantânio (La, $Z = 57$) ao lutécio (Lu $Z = 71$), e o ítrio (Y, $Z = 39$) e o escândio (Sc, $Z = 21$). Mas, segundo recomendações da IUPAC [2], usam-se os termos lantanídeos para designar os elementos do La ao Lu e terras raras quando a série lantanídica são incluídos o Sc e o Y. A inclusão do Sc na série de terras raras deve-se ao fato de apresentar similaridade química, embora sua estrutura eletrônica seja diferente.

1.2 Elementos de terras raras

As *terras raras*, designação que pode ser considerada imprópria por não serem tão raras, receberam a denominação *terras* porque foram inicialmente conhecidas na forma de seus óxidos, e então se atribuiu a denominação genérica dada aos óxidos da maioria dos elementos metálicos que se assemelham comumente à terra. E *raras*, expressão que se originou devido à dificuldade de separação desses elementos, além da maioria dos elementos lantanídeos serem mais abundantes do que muitos outros elementos, com exceção do promécio que por ser instável é muito raro, não ocorre na natureza, mas é obtido a partir dos subprodutos ou rejeitos da fissão de combustíveis nucleares, e do lantânio,. A abundância na crosta terrestre dos elementos incluídos no grupo das terras raras varia entre 68 ppm para o cério, 0,5 ppm para o túlio e 0,8 ppm para o lutécio, as terras raras menos abundantes. Ainda assim, o túlio, o elemento mais raro da série é mais abundante que metais como a prata (0,07 ppm) e o bismuto (0,008) ppm. [3,4].

A história das terras raras se inicia em Ytterby, um vilarejo próximo a Estocolmo, na Suécia, no ano de 1751. O mineralogista suíço Alex F. Cronstedt encontrou o primeiro elemento dentre as terras raras, o cério, quando obteve um mineral denso ainda desconhecido, a cerita. Porém, existem controvérsias quanto a este fato e atribui-se como o início da história das terras raras, ao ano de 1788, quando no mesmo vilarejo foi descoberto um mineral de aspecto denso e negro, a ytterbita, em referência a localidade onde se situa a pedreira e cujo mineral fora recolhido pelo militar e mineralogista Carl Axel Arrhenius. A partir de amostras do

mineral ytterbita enviadas por Arrhenius, o químico e mineralogista finlandês Johan Gadolin, professor da Universidade de Turku, na Finlândia, isolou esse óxido desconhecido, uma terra na linguagem química da época. A partir de 1800 a ytterbita passou a ser conhecida por gadolinita em honra de Gadolin. [3-6].

Por apresentarem dificuldades de separação decorrentes das semelhanças físico-químicas desse grupo de elementos, as terras raras foram pouco exploradas durante anos, exigindo um trabalho imenso para separá-las na obtenção de espécies relativamente puras, e somente em 1907 é que todas as terras raras naturais foram conhecidas.

As primeiras aplicações das terras raras foram feitas 100 anos após a descoberta dos primeiros elementos Y e Ce, cerca de 1850. A história industrial desses elementos iniciou-se com o desenvolvimento por Carl Auer von Welsbach de um dispositivo de muito sucesso na época, que melhorou a iluminação artificial: as camisas de lâmpões a gás. Welsbach, sabendo que muitos óxidos brilham fortemente sob aquecimento, tentou encontrar alguns óxidos adequados, os quais incandesceriam em contato com a chama. Após examinar várias misturas de óxidos verificou que o melhor resultado era dado pela mistura de 99% de óxido de tório e 1% de óxido de cério. Suas idéias e técnicas foram patenteadas em 1891 [4-7].

Os lantanídeos caracterizam-se pela química dos elementos no estado de oxidação (+3). Nos compostos com esses íons trivalentes os orbitais 4f estão localizados na parte interna do átomo e são protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, além de que têm extensão radial limitada e não participam das ligações, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes, ou seja, a camada 4f, ainda que incompleta, fica blindada pelas mais externas. Devido a isso os íons lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico. 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. [3]

Outra importante característica dos elementos lantanídeos 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. [3]

Com relação ao arranjo espacial, os íons Ln^{3+} são bastante diferentes dos outros íons metálicos trivalentes do bloco d que usualmente possuem os números de coordenação 4 e 6. Como os íons Ln^{3+} são maiores, com a exceção do íon La^{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 [7-9]. A configuração eletrônica desses íons trivalentes pode ser resumida em: $[\text{Xe}] 4f^n$, com um aumento regular no número de elétrons n de 0 a 14, de La^{3+} a Lu^{3+} .

Em nosso estudo particularizamos o uso de complexos precursores obtidos a partir do elemento európio. O **európio** assim denominado em homenagem ao continente Europeu é um elemento químico de símbolo **Eu**, de número atômico 63 que apresenta massa atômica 152. É um metal de transição interna fazendo parte do grupo das terras raras. À temperatura ambiente, o európio encontra-se no estado sólido. É um metal branco prateado, bastante dúctil, e é o mais reativo das terras raras. Foi encontrado inicialmente por Paul Émile Lecoq de Boisbaudran em 1890 que obtendo um concentrado de samário e gadolínio, observou linhas espectrais que não pertenciam a nenhum destes dois elementos. Entretanto, a descoberta é geralmente creditada ao químico francês Eugène-Antole Demarçay que, em 1896, suspeitou que as amostras de um elemento recentemente descoberto, o samário fossem contaminadas com um elemento desconhecido. Ele isolou este elemento em 1901 [5]. Como é um metal difícil de ser isolado, o elemento európio puro foi obtido muito depois.

As transições dos íons TR^{3+} são muitas vezes atribuídas ao mecanismo de dipolo elétrico. Para explicar a observação experimental de transições eletrônicas entre estados 4f, B. Judd [10] e G. Ofelt [11] trabalhando independentemente consideraram as transições dos elementos de terras-raras como oriundas de uma mistura de estados da configuração $4f^n$ e 5d. Desta mistura surgiu 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. Entretanto, não será feita uma abordagem detalhada desta teoria neste trabalho. Os íons lantanídeos absorvem radiação em bandas definidas e muito estreitas (transições f-f). De acordo com as regras de seleção para o espectro atômico [10], as transições f-f dos íons lantanídeos isolados são proibidas.

Segundo a regra de Laporte, em uma molécula ou íon centrossimétrico, as únicas transições permitidas são aquelas acompanhadas de mudança de paridade [11], como por exemplo, a transição f-d. 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 espectralmente as transições f-f, por exemplo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Fenômenos de excitação e emissão

Um decaimento molecular radiativo se define como um processo no qual uma molécula libera sua energia de excitação pela emissão de um fóton. O processo mais freqüente é o decaimento não-radiativo, no qual o excesso de energia é transferido para ocorrência de vibração, rotação e translação das moléculas do meio. Na FIG 1 estão ilustradas as prováveis transições que acontecem ao excitar-se uma molécula. Suponhamos que se uma molécula foi excitada, pela absorção de um fóton, ou por outros meios, para um estado de vibração acima do estado fundamental pertencente a um estado eletrônico excitado singlete S_2 . Em um intervalo de tempo da ordem de 10^{-12} s a molécula irá passar para o menor estado vibracional por processos não-radiativos decorrentes de por colisões moleculares. Muitas vezes existe uma considerável sobreposição entre estados vibracionais singletos excitados S_2 e S_1 . Isso ocorre quando se cruzam as superfícies de energia potencial de S_2 e S_1 . Trata-se da ocorrência de uma conversão interna (CI), que é definida como uma transição não-radiativa entre estados eletrônicos de mesma multiplicidade. O tempo em que ocorre este processo é tipicamente 10^9 - 10^{10} s⁻¹, que é várias ordens maior do que o tempo de emissão do fóton de S_2 para um estado inferior singlete S_1 . [1]

A partir de S_1 , a molécula excitada tem três possibilidades distintas para retornar a S_0 . Primeiro, se a diferença de energia entre S_1 e S_0 não for muito grande e existir a probabilidade de sobreposição de níveis vibracionais, a molécula pode ser levada a S_0 por relaxamento vibracional. Segundo, se a diferença energética entre S_1 e S_0 for relativamente grande e as condições do meio forem favoráveis, a desativação para S_0 ocorrerá na forma de fluorescência. Por fim, se existir possibilidade de acoplamento spin-órbita, a transição eletrônica entre estados excitados de diferente multiplicidade (S_1 - T_1) poderá acontecer por cruzamento intersistemas – CIS. Nesse caso, a molécula pode se desativar, a partir de T_1 , por meio de relaxamento vibracional ou por meio de fosforescência, com emissão de fótons. A conversão interna e a fluorescência competem muito mais eficientemente pela desativação do estado excitado que a fosforescência

[1,12]. A importância relativa destes processos depende da estrutura molecular e da vizinhança das moléculas.

Em função das propriedades luminescentes, os íons TR^{3+} são classificados em quatro grupos:

- i) Sc^{3+} ($3d^0$), Y^{3+} ($4d^0$), La^{3+} ($4f^0$) e Lu^{3+} ($4f^{14}$): são íons que apresentam configuração com subcamada 4f cheia ou vazia e, portanto, não possuem elétrons opticamente ativos. Conseqüentemente, não exibem luminescência;
- ii) 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;
- iii) Sm^{3+} ($4f^5$), Eu^{3+} ($4f^6$), Tb^{3+} ($4f^8$) e Dy^{3+} ($4f^9$): 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, corresponder à energia da radiação visível;
- iv) 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+} ($4f^{13}$): apresentam apenas fraca intensidade de luminescência em seus complexos, pois a separação dos níveis de energia entre seus estados eletrônicos favorece processos de decaimento não radiativo por meio de acoplamentos com os modos vibracionais dos ligantes. [13]

Na FIG. 1 estão ilustradas as prováveis transições que acontecem ao excitar-se um complexo de európio. A molécula pode efetuar um cruzamento intersistemas (**CI**), uma transição não-radioativa entre estados de diferente multiplicidade. As transições entre estados singleto e tripleto podem ocorrer na presença de acoplamento spin-orbita. O mecanismo de cruzamento intersistema é importante, pois se tratando de átomos pesados, o acoplamento spin-órbita será grande. Este acoplamento quebra a regra de seleção podendo então ocorrer emissão.

FIGURA 1- Ilustração das diferentes transições observadas em um complexo excitado.

As emissões dos íons terras-raras surgem de transições radiativas entre os níveis de configurações eletrônicas $4f^N$. Na ausência de qualquer interação entre os elétrons, os níveis estariam degenerados. Mas, devido às interações Colombianas, a degenerescência é removida e os níveis separam-se, podendo atingir valores próximos de 20.000 cm^{-1} . Existem ainda algumas outras interações que podemos levar em conta, como é o caso das interações spin-órbita que podem levar a separação da ordem de 1000 cm^{-1} . Os valores relativamente grandes das constantes de acoplamento spin-órbita fazem com que os níveis J individuais estejam bem separados. Assim, aproximadamente, cada íon lantanídeo trivalente é caracterizado por um estado fundamental, com um valor único do momento orbital angular J e por um primeiro estado excitado numa energia muitas vezes acima do estado fundamental. Portanto, o primeiro estado excitado é essencialmente depopulado de elétrons, exceto a temperaturas muito altas. No entanto, íons de Sm^{3+} e Eu^{3+} são duas exceções, nos quais seu primeiro estado excitado está situado suficientemente perto do estado fundamental, assim eles são populados por elétrons à temperatura ambiente.

Nos processos de desativação, uma molécula excitada pode voltar ao seu estado fundamental por uma combinação de várias etapas de mecanismos. O processo que compete com o decaimento radioativo é a supressão de luminescência (Quenching), que pode ser definida como uma redistribuição não radiativa da energia de excitação por interação eletrônica de energia ou por transferência de carga entre uma espécie emissora e o supressor [14].

2.2 Efeito antena

Devido ao problema de baixos coeficientes de absortividade molar ($0,01-3\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$) dos íons lantanídeos livres, estes são complexados com sistemas ligantes orgânicos que têm altos coeficientes de absorção e atuam como sensibilizadores de luminescência. Assim, esses ligantes absorvem energia num primeiro momento excitando-o a um estado singlete, 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 ressonância com o nível tripleto do TR^{3+} . Em seguida, ocorre emissão de luz pelas transições intraconfiguracionais $4f^N$ características do íon de terra rara (íon metálico central) [14-17], FIG. 2. Este mecanismo é o mais concordante com os resultados experimentais no entanto outros mecanismos também são possíveis de acordo com Buono-Core et al. [18].

Os mais diversos tipos de ligantes podem ser usados na complexação com os íons terras-raras. Os mais comuns são os β -dicetonas [19-23], piridinas [24], bipyridinas [25,26], calixarenos [27,28], entre outros. Os sistemas complexados têm ótima solubilidade em um grande número de solventes orgânicos comuns aos diferentes sais de lantanídeos puros.

FIGURA 2 – Esquema representativo do efeito antena.

2.3 As β -dicetonas

Estruturalmente as β -dicetonas são compostos orgânicos que contêm 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 α -carbono. [14,29]

Na maioria das β -dicetonas os grupos substituintes presentes no carbono α 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 nos quais os substituintes R' e R'' normalmente usados são grupos alquila, fluoroalquila, aromáticos e heteroaromáticos.

A β -dicetona mais simples é a acetilacetona (Hacac), na qual os substituintes em ambas as 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.

Outras β -dicetonas bastante conhecidas são benzoilacetona (Hbzac), benzoiltrifluoroacetona (Hbtfac), dibenzoilmetano (Hdbm), hexafluoroacetilacetona (Hhfac), 2-tenoiltrifluoroacetona (Htta), 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptandiona (Hthd) e 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodiona (Hfod) [14,29].

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 apresenta emissões com alto grau de pureza de cor [30-35].

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, mas também, porque esse ligante possui ligações simples e duplas distribuídas alternadamente, o que acarreta em uma deslocalização e distribuição uniforme da densidade eletrônica apresentando estrutura estável por ressonância [29].

A escolha dos substituintes influencia as propriedades dos complexos de terras raras. Por exemplo, cadeias de alquil ramificadas, como o grupo terc-butila resultam no aumento da solubilidade em solventes orgânicos e da volatilidade. Grupos alquilas perfluorados aumentam a característica da acidez de Lewis, [7,36], ou seja, a capacidade de receber pares de elétrons e formar ligações químicas com bases duras como nitrogênio, oxigênio e enxofre.

As β -dicetonas com substituintes aromáticos têm uma absorção de luz mais intensa do que as β -dicetonas apenas com substituintes alifáticos. Os substituintes também têm uma influência sobre a posição dos níveis de energia do ligante (singleto e tripleto). A posição relativa entre o estado de tripleto e os primeiros estados excitados do íon lantanídeo é determinante para a existência e a eficiência de emissão do sistema. O mais baixo nível de tripleto do ligante deve se igualar ou estar acima do nível de ressonância dos íons terras-raras para que ocorra emissão eficiente [14,26,30].

As β -dicetonas exibem tautomeria ceto-enólica. Sob a forma enólica o átomo de H da função álcool é um hidrogênio ligado ao átomo de oxigênio da carbonila. A proporção entre as formas ceto-enol pode ser determinada pela integração dos picos atribuídos aos grupos de ressonância cetônico e enólico no espectro de ^1H RMN. A posição do equilíbrio ceto-enol depende de uma variedade de fatores, tais como os substituintes sobre o sistema β -dicarbonila, o solvente, a temperatura e a presença de outras espécies em solução que são capazes de formar ligações de hidrogênio. A presença de um substituinte alquila no carbono α , diminui a quantidade da forma enólica. Considerando que à temperatura ambiente 81% das moléculas de acetilacetona estão presentes na forma de enol, este montante é reduzido para 28% quando um grupo metila é colocado na posição α [29].

Grupos alquila volumosos como o grupo isopropila ou o grupo sec-butila diminuem a quantidade de forma de enol para quase 0%. O tamanho do substituinte α não é o único fator determinante, pois a presença de um grupo de cloro na posição α aumenta a quantidade de forma enol para 92%.

Por outro lado, um grupo bromo reduz a quantidade da forma enol para 46%. A presença de um grupo metila na posição α decresce o total da forma enol de outras β -dicetonas. Por exemplo, a introdução de um grupo metila na posição α na benzoiacetona reduz a quantidade da forma enol de 98% na benzoiacetona para 4% na benzoiacetona com metil-substituinte. Considerando que, no dibenzoilmetano, 100% das moléculas têm a forma enol, 0% das moléculas no metil- α dibenzoilmetano estão presentes na forma enol [37]. É difícil relacionar a posição do equilíbrio ceto-enol ao volume dos substituintes em posições β , embora a ramificação do grupo alquila aumente a quantidade da forma enol. A presença de grupos retiradores de elétrons, como grupos CF_3 , favorece a forma enol [38], (quando há quatro ou mais átomos de flúor presentes na molécula, a enolização é completa). Por exemplo, na hexafluoroacetilacetona 100% das moléculas estão na forma enol [39]. Os grupos fenila também favorecem a forma enol [38].

A acidez das β -dicetonas também depende dos substituintes. Os grupos retiradores elétrons aumentam a acidez, enquanto que grupos aceptores elétrons diminuem-na.

Por causa da presença dos dois grupos carbonila, o próton no carbono α é muito ácido e pode ser removido por bases relativamente fracas. Exemplos de bases que são utilizadas para desprotonação de β -dicetonas são amônia, hidróxido de sódio, piperidina ou piridina. Uma base mais forte é necessária para remover um segundo próton. A carga negativa do ligante β -dicetonato é deslocalizada, já que em β -dicetonatos de terras raras, formam-se quelatos de anéis de seis membros [29].

Os β -dicetonatos de terras raras podem conter um ou dois ligantes adicionais além dos ligantes β -dicetonatos. Estes agem como bases ligantes de Lewis, e se coordenam com os complexos tris β -dicetonatos por causa da tendência dos íons de terras raras em expandir sua esfera de coordenação e de alcançar um número de coordenação superior a seis (geralmente de oito ou nove). Como dito anteriormente, devido ao fato dos íons trivalentes de terras raras serem ácidos duros de Lewis, os complexos de tris- β -dicetonatos formam

preferencialmente complexos com doadores de oxigênio ou doadores de nitrogênio.

Três tipos principais de complexos β -dicetonato de terras-raras devem ser considerados: complexos bis, β -dicetonatos de terras raras ternários e complexos tetrakis. Os complexos tris neutro ou tris- β dicetonatos têm três ligantes β -dicetonatos para cada íon de terra rara e podem ser representados pela fórmula geral $[\text{TR}(\beta\text{-dicetonato})_3]$. Os complexos aniônicos chamados de tetrakis beta-dicetonatos de TR, com fórmula geral $[\text{TR}(\beta\text{-dicetonato})_4]$, podem ser formados com quatro ligantes β -dicetonas coordenados ao íon TR^{3+} . Estes complexos são aniônicos e a sua neutralidade elétrica é conseguida pela adição de um cátion. Esse cátion pode ser metal-alcálico (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Rb^+), uma base orgânica protonada (piridina, isoquinolina,...) ou íons quaternários de amônia (Et_4N , But_4N , Hex_4N , etc). [16,40].

Devido ao fato de os complexos tetrakis(β -dicetonatos) terem a primeira esfera de coordenação saturada com um ligante β -dicetona, os complexos tetrakis(β -dicetonatos) de TR^{3+} oferecem vantagens em relação aos tris(β -dicetonatos) de TR^{3+} , pois é esperado um aumento na absorção de luz e um aumento na emissão de luz por meio do efeito antena, porque além de reduzir o efeito de supressão via acoplamento vibrônico, tem-se mais um ligante que atua como sensibilizador de luminescência. Por outro lado, a dificuldade em sintetizar esse tipo de complexo aumenta sensivelmente em comparação à síntese dos complexos tris(β -dicetonatos) [30,40].

Como mencionado acima, β -dicetonato de európio (III) mostra freqüentemente uma intensa luminescência. No entanto, a intensidade da luminescência é fortemente dependente do tipo de β -dicetona, e do tipo de complexo. Além disso, é muitas vezes difícil comparar a luminescência das diferentes amostras. A intensidade da luminescência não está apenas relacionada com o rendimento quântico da luminescência, mas também à quantidade de radiação absorvida. Por esta razão, a luminescência das amostras sólidas também vai depender da posição da amostra no feixe de luz que é usado para a excitação [14,29].

A menor luminescência é observada para os complexos tris β -dicetonatos e os complexos tetrakis β -dicetonatos apresentam a maior intensidade de

luminescência. Complexos luminescentes de β -dicetonas de európio alifáticos (acetilacetona, trifluoroacetilacetona ou hexafluoroacetilacetona) apresentam fraca luminescência, por causa da grande diferença de energia entre os níveis de ressonância do íon európio e o estado tripleto do ligante, o que torna a transferência de energia para o íon európio ineficiente. Combinações de substituintes aromáticos e alifáticos em β -dicetonas (benzoilacetona, benzoiltrifluoroacetona, tenoiltrifluoroacetona) formam complexos de európio com uma luminescência mais intensa. Nestes sistemas, a transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo é mais eficiente. O aumento da intensidade de luminescência em tais sistemas também é atribuído à anisotropia em torno do íon európio [41].

Geralmente os β -dicetonatos de terras-raras não são 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 reidratam-se. A tendência para formar hidratos é mais forte quando os complexos têm ligantes fluorados, como por exemplo, $[\text{TR}(\text{tta})_3]$, devido à acidez de Lewis 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 10200 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 harmônica [29].

Embora a fotoluminescência dos íons lantanídeos seja um processo eficiente, somente uma pequena parte da radiação incidente pode ser absorvida diretamente pelos níveis 4f. Como a intensidade da luminescência é proporcional ao rendimento quântico de luminescência 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 apropriados [42-45].

Por outro lado, A utilização de matrizes poliméricas traz a vantagem de se utilizar outras propriedades do material que sejam típicas do polímero. Materiais mais plásticos ou mais elásticos possuem desempenho tecnológico diferenciado e podem ser aplicados de forma também diferenciada. Além de atuar como matriz de imobilização do complexo conforme a 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 longos, tornando-os promissores como dispositivos eletroluminescentes e materiais optoeletrônicos [46-54].

2.4 Polímeros

Os materiais poliméricos estão presentes em nosso cotidiano há muito tempo. Desde as civilizações antigas, de tempos pré-históricos, utilizavam-se polímeros naturais, como couro, lã, madeira e amido. O algodão, por exemplo, formado pelo polímero mais abundante na natureza, a celulose, já era datado há cerca de 150 mil anos. A produção artificial de materiais poliméricos, entretanto, só começou a ser dominada a partir da segunda metade do século XIX, período em que surgiram polímeros modificados, a partir de macromoléculas naturais.

Em princípio, conhecer a estrutura e as propriedades químicas e físicas de um polímero é essencial para definir a sua utilização em aplicações tecnológicas. Com o contínuo desenvolvimento de polímeros, como uma interface entre a química sintética e a ciência de materiais, possibilita-se a obtenção de polímeros cada vez mais sofisticados e baratos, graças a uma engenharia molecular cada vez mais complexa. A ênfase atual está na formulação de

polímeros já existentes de forma a se obterem materiais com propriedades otimizadas.

Apesar das potencialidades apresentadas pelos polímeros incorporando lantanídeos em razão de grande tendência para cristalizar, o que reduz substancialmente a sua qualidade óptica, bem como o seu caráter fortemente higroscópio, o que favorece a diminuição da luminescência devido ao aumento das emissões não radiativas via interação ion-osciladores OH, ainda há muitas dificuldades para o desenvolvimento tecnológico de polímeros dopados luminescentes. Uma das possibilidades para desenvolver aplicações

é a escolha de materiais poliméricos com baixo caráter higroscópico, e de polímeros com baixa cristalinidade, o que favoreceria propriedades ópticas, apresentando vantagens importantes aos seus análogos baseados no sistema polímero:lantanídeo existentes. Dessa forma surgiu o interesse em estudar a dopagem de dois polímeros de grande importância tecnológica no campo óptico-eletrônico: o policarbonato e o poli(9-vinilcarbazol).

2.4.1 O Policarbonato

Os policarbonatos (PC) são poliésteres lineares do ácido carbônico com compostos di-hidroxilados aromáticos ou alifáticos. Esses compostos foram obtidos pela primeira vez, em 1930, por Carothers e Natta, os quais não foram comercialmente importantes por apresentarem baixo ponto de fusão. A descoberta da fibra de politereftalato de etileno) (PET), em 1941, incentivou pesquisas para a obtenção de polímeros com núcleos aromáticos na sua cadeia principal. Nos últimos anos houve um considerável aumento dos tipos de PC comercialmente disponíveis. As diferenças entre eles estão normalmente relacionadas com o peso molecular, com a presença de um segundo componente poli-hidroxílico, com aditivos ou com a presença de ramificações na cadeia molecular.

O Policarbonato (PC) [55-58] caracteriza-se por possuir excelentes características ópticas, possibilitando a sua utilização nas mais diversificadas aplicações, dentre elas dispositivos ópticos. Devido aos grupos benzênicos

estarem 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 aplicar tensões no polímero a 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, polímeros como o policarbonato e o poliestireno mostram, 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, e a resistência oferecida aos danos da radiação é grande.

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 é atacado por hidrocarbonetos aromáticos e halogenados, cetonas e gasolina.

2.4.2 O Polivinilcarbazol

O Poli(9-vinilcarbazol) (PVK) [59-63] é um polímero vinílico aromático,

termoplástico, com boa transparência e solubilidade em solventes orgânicos comuns (benzeno, tolueno e clorofórmio) além de exibir boas propriedades térmicas e químicas. Por possuir elevado índice de refração, ser um material fotocondutor e fotorefrativo, o PVK é utilizado principalmente em dispositivos optoeletrônicos. Uma das desvantagens do uso do PVK é sua baixa resistência mecânica. A ausência de carbonos secundários e terciários (com relação às ligações entre carbonos da cadeia principal) confere ao polímero uma grande resistência à oxidação, enquanto que a ausência de duplas ligações (exceto as duplas ligações dos anéis benzênicos) confere ótima resistência ao ozônio.

Estudos nesta área promovem um amplo campo interdisciplinar em rápida e constante ascensão, com vasta abrangência para o desenvolvimento de pesquisas, no campo da fotoluminescência de matrizes poliméricas dopadas com os complexos de terras raras atuando como espécie emissora, especialmente no que se refere à espectroscopia eletrônica.

3. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

O presente trabalho tem como objetivo geral estudar e desenvolver sistemas luminescentes à base de β -dicetonato (2-tenoiltrifluoroacetona) de európio (Eu^{3+}) com polímeros, neste caso, o Policarbonato (PC) e o Poli(9-vinilcarbazol) (PVK), a partir da incorporação do complexo de európio nas matrizes polímeros. O avanço nos últimos anos no desenvolvimento de novos materiais luminescentes, o design de novos materiais baseados em sistemas Polímero:Lantanídeo para aplicação em diversas áreas qualificam-no de extrema importância visando a melhoria e a avaliação das propriedades luminescentes, térmicas, em comparação com sistemas já existentes.

Entre os objetivos específicos pode-se citar:

- A síntese e caracterização dos sistemas luminescentes $\text{PC:Eu}(\text{tta})_3$ e $\text{PVK:Eu}(\text{tta})_3$;
- A avaliação das propriedades fotoluminescentes dos sistemas poliméricos PC e PVK dopados com o 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 termogravimétrica (TGA), para identificar propriedades físico-químicas e a interação entre os sistemas poliméricos PC e PVK e o precursor $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

4. PARTE EXPERIMENTAL

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 $\text{PC}:\text{Eu}(\text{tta})_3$ e $\text{PVK}:\text{Eu}(\text{tta})_3$,
- a caracterização destes sistemas e as propriedades físico-químicas
- o estudo das suas propriedades luminescentes,
- a interação entre os sistemas poliméricos PC e PVK com o precursor $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

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

Os β -dicetonatos de terras-raras apresentam-se como sólidos cristalinos ou líquidos viscosos. Os compostos que são mais fáceis de obter como sólidos cristalinos são os de β -dicetonas com substituintes aromáticos. Por outro lado, os complexos de β -dicetonas com grupos alifáticos têm uma forte tendência para formar óleos viscosos. Em geral, os complexos β -dicetonatos são obtidos como pós finos. O complexo precursor de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})]_2$ foi sintetizado a partir da adição de uma solução aquosa de $(6,0 \text{ molL}^{-1})$ em uma solução contendo cerca de 6,7 g (0,03 mol) do composto Htta (tenoiltrifluoroacetona) em 30 ml de etanol. Houve o controle do pH por volta de 7,0 pela adição de NH_4OH , para garantia completa de desprotonação das moléculas do ligante. Logo após a desprotonação, essa solução foi adicionada lentamente em uma solução aquosa de cerca de 30 mL de H_2O contendo o cloreto de európio hexahidratado $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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%.

4.2 Síntese dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ e PVK:Eu(tta)₃

Como dito anteriormente, uma característica atrativa de compostos luminescentes de lantanídeos é a sua emissão bem definida, o que resulta em um elevado grau de pureza da cor emitida. A maioria dos estudos sobre estes compostos tem sido limitada a compostos inorgânicos (fósforos) ou compostos organo-lantanídeos (por exemplo, complexos β -dicetonatos). Os híbridos orgânicos inorgânicos desses materiais são complexos moleculares incorporando lantanídeos em uma matriz inorgânica (como os materiais derivados de síntese sol-gel), ou, alternativamente, compostos inorgânicos de lantanídeos (como um complexo polioxometalato ou uma nanopartícula dopados com lantanídeos) são incorporados em uma matriz de polímero orgânico. Em geral, materiais híbridos baseados na incorporação de lantanídeos em polímeros têm propriedades mecânicas vantajosas e têm uma melhor processabilidade do que complexos lantanídeos. Além disso, a incorporação de um complexo lantanídeo em uma matriz polimérica também é benéfica para suas propriedades de estabilidade térmica e de luminescência.

O policarbonato (PC) utilizado foi o Makrolon® 2458 da empresa Bayer (Alemanha), (cilíndrico, Ø 2 a 3 mm, e comprimento de 2 a 3 mm). O poli(9-vinilcarbazol) utilizado foi da Aldrich PM 1100000. Os sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ e PVK:Eu(tta)₃ foram preparados pela dissolução dos polímeros em tetrahidrofurano (THF) e o complexo, em acetona nas devidas proporções. As soluções homogêneas foram aquecidas até 313 K por 10 minutos e, pelo método de “derramamento” foram preparados filmes dos sistemas luminescentes, seguidos de evaporação do solvente por volta de 333 K. Nas FIG. 3 e 4 apresentam-se as estruturas do PVK e do provável sistema PC:Eu(tta).

FIGURA 3 - Estrutura proposta para o sistema luminescente PC:Eu(tta)₃.

FIGURA 4 - Estrutura proposta para o sistema luminescente Poli(9-vinilcarbazol) :Eu(tta)₃

4.3 Espectroscopia de Absorção Molecular na região do infravermelho

Os espectros na região de absorção no infravermelho (IR) foram obtidos por transmitância a partir dos materiais luminescentes. Os espectros dos complexos foram obtidos em pastilha de KBr na proporção de 1mg de amostra para 100 mg de KBr, enquanto que aqueles dos sistemas poliméricos foram registrados analisando-se diretamente os filmes obtidos. Os símbolos que aparecem neste trabalho são identificados como: ν (estiramento), δ (deformação angular), s (simétrico) e as (assimétrico). O equipamento utilizado foi um espectrômetro da Thermo Nicolet, modelo 6700, com transformada de Fourier, FT-IR, localizado no CQMA – IPEN.

4.4 Análise térmica

Análise Térmica é uma ferramenta que abrange um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física ou química de uma substância, ou de seus produtos de reação, é monitorada em função do tempo ou temperatura, enquanto a

temperatura da amostra, sob uma atmosfera específica, é submetida a um programa de temperatura controlada. Ocasionalmente o uso de mais de uma técnica termoanalítica é aconselhável a fim de responder completa e inequivocamente a um problema específico.

4.4.1 Curvas Termogravimétricas

Termogravimetria é a técnica na qual a mudança da massa de uma substância é medida em função da temperatura enquanto esta é submetida a uma programa de temperatura controlada.

A análise termogravimétrica (TGA) foi obtida em uma termobalança SDTA-822 (Mettler Toledo) utilizando-se amostras de cerca de $5 \pm 0,1\text{mg}$, sob fluxo de nitrogênio ($50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$), ou oxigênio, na faixa de aquecimento de 25 a $650 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sob taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

É a técnica na qual a diferença de temperatura entre uma substância e um material de referência é medida em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação de temperatura controlada.

O programa de aquecimento utilizado no DSC foi de aquecimento de -20 a $220 \text{ }^{\circ}\text{C}$, com taxa de aquecimento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de N_2 . Em ambos os casos foram utilizados cerca de 10mg de amostra para cada ensaio em cápsula de alumínio de $40\mu\text{L}$. Foi utilizado o sistema de Análise Térmica Mettler-Toledo, DSC 822e com programa de análise Star Software.

4.5 Espectroscopia de luminescência

4.5.1 Espectros eletrônicos de emissão e excitação

A espectroscopia eletrônica de luminescência é uma técnica analítica que se fundamenta na detecção dos fótons emitidos por moléculas excitadas quando as mesmas retornam do estado excitado para o estado fundamental. Os espectros de emissão e de excitação fosforescentes fornecem informações úteis do ponto de vista analítico qualitativo e quantitativo, como por exemplo, intensidade, comprimento de onda e tempo de vida.

Os espectros eletrônicos de excitação e emissão, dos complexos, à temperatura ambiente (~298K ou 25°C) e do nitrogênio líquido (77 K ou -196°C), no intervalo espectral de 250 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.

4.6.2 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 usando como fonte de excitação, uma lâmpada pulsada de xenônio de 150W. Todos esses aparatos foram controlados por um sistema do tipo DM3000F.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A partir da comparação com os filmes de polímero puro observou-se de forma qualitativa que filmes dopados de PC:Eu(tta)₃ são semelhantes ao filme puro quanto às propriedades sensíveis de flexibilidade, transparência e elasticidade. Os filmes, em condições ambientais, além de serem flexíveis e transparentes, apresentam também resistência considerável ao intemperismo. Por sua vez os filmes de PVK:Eu(tta)₃ são menos flexíveis, bastante frágeis e mais transparentes quando comparados aqueles contendo apenas o polímero PVK.

Os filmes poliméricos dopados exibem propriedades fotoluminescentes quando o sistema luminescente é aquecido até sua fusão e posteriormente resfriado à temperatura ambiente, demonstrando características termoplásticas. Adicionalmente, a dissolução dos sistemas luminescentes em clorofórmio ou THF com posterior evaporação destes solventes não alterou as suas propriedades físicas e químicas originais.

Devido ao fato de que os sistemas estudados neste trabalho são sistemas híbridos que compreendem polímeros e complexos de európio, com a concentração de dopagem variável de 1 a 7 % em massa para o policarbonato e, 2 e 5% para o poli(9-vinilcarbazol), presume-se uma dificuldade na interpretação de seus espectros vibracionais devido à presença de um grande número de bandas oriundas do complexo e do polímero.

5.1 Sistema Luminescente PC:Eu(tta)₃

5.1.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do sistema PC:Eu(tta)₃

A espectroscopia no infravermelho baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, às quais correspondem distintos níveis vibracionais de energia da molécula. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e, eventualmente, do acoplamento vibrônico.

Se a molécula receber radiação eletromagnética com 'exatamente' a mesma frequência de uma das vibrações fundamentais, então a energia será absorvida e convertida em energia molecular vibracional e, desde que sejam atendidas determinadas condições de variação de momento dipolar essa absorção dir-se-á ativa no infravermelho. A frequência ou número de onda da absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria das moléculas. O espectro no infravermelho apresenta bandas das mudanças de energia vibracional acompanhadas por mudança de energia rotacional que se relacionam aos movimentos de torção, estiramento e deformações dos átomos de uma molécula.

De acordo com Schmidt [64], as principais diferenças entre os espectros de polycarbonatos cristalinos e amorfos 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 polycarbonato 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 polycarbonato 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 da estiramento das ligações C-CH₃; e a banda de absorção da estiramento C-H do anel aromático entre 3000 e 3100 cm^{-1} estão presentes, FIG 5.

FIGURA 5 - Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor; $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (linha vermelha) e do sistema luminescente $\text{PC}:\text{Eu}(\text{tta})_3$ 5% (linha preta).

As bandas de absorção provenientes do estiramento $\nu \text{C}=\text{O}$ foram investigadas extensivamente, 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.

Os β -dicetonatos, como descrito anteriormente, são misturas das formas tautoméricas enólicas e cetônicas. Particularmente para o tta observam-se as bandas na região $3500\text{--}3200 \text{ cm}^{-1}$ (ν_s e $\nu_{as} \text{OH}$) relativas à água de hidratação, de 1587 cm^{-1} referente ao anel aromático, a 933 cm^{-1} $\nu (\text{C}=\text{C} + \text{C}=\text{O})$ e 1139 cm^{-1} $\nu_{as}(\text{CF}_3)$ referente ao grupo substituinte da β -dicetona no complexo. A banda atribuída ao grupo tiofeno do HTTA em 1587 cm^{-1} referente ao anel aromático não aparece em todos os sistemas luminescentes. No entanto, nos quelatos de terras raras é observada apenas uma banda de absorção do tiofeno em 1508 cm^{-1} e nos sistemas $\text{PC}:\text{Eu}(\text{tta})_3$ 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 $\text{Eu}(\text{tta})_3$. Foram identificadas também nos sistemas luminescentes $\text{PC:Eu}(\text{tta})_3$ bandas nas regiões de 933 cm^{-1} atribuídas a $\nu (\text{C=C} + \text{C=O})$ e 1139 cm^{-1} atribuída ao estiramento assimétrico $\nu_{\text{as}}(\text{CF}_3)$ correspondentes à presença do ligante tta no sistema luminescente.

Um trabalho recente de Ye et al [65], relata a síntese de um polímero multifuncional de coordenação com íons praseodímio (Pr^{3+}) com oxigênio presente no grupo policarbonato (PC), sugerindo uma coordenação entre o íon Pr^{3+} com oxigênios presentes em grupos C-O. Nos espectros Raman para PC e PC-Pr^{3+} , uma nova banda aparece em 400 cm^{-1} - que é uma assinatura da ligação metal-ligante o que implica em coordenação do Pr^{3+} com o átomo de oxigênio presente na ligação C-O no PC. A intensidade de picos $\nu (\text{C-O})$ em 1370 e 1508 cm^{-1} é enfraquecida, constatando coordenação. Além disso, no pico em 400 cm^{-1} é intensificada com o aumento do teor de Pr^{3+} , sugerindo a formação de ligações entre o íon Pr e o átomo de oxigênio, no filme PC-Pr^{3+} . No trabalho os espectros de FTIR do PC e do PC coordenado ao íon Pr^{3+} , PC-Pr^{3+} , apresentam as bandas características de absorção das vibrações de estiramento do anel de benzeno em torno de 1504 cm^{-1} e $-\text{CH}_2-$ em 1014 cm^{-1} . No entanto, as bandas de estiramento do C=O e C-O para o PC são observadas a 1768 cm^{-1} e 1655 cm^{-1} deslocando-se para 1780 cm^{-1} e 1667 cm^{-1} , respectivamente, no sistema PC-Pr^{3+} . Atribuindo esse deslocamento à coordenação do oxigênio ao metal pelo oxigênio do grupo éster. A ausência de absorção característica dos íons NO_3^- em 1380 cm^{-1} sugere que os íons NO_3^- presentes no complexo $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram removidos, e os picos ao redor 3300 cm^{-1} implicam a presença de moléculas de água no sistema PC-Pr^{3+} . Por outro lado esta proposta cria uma estrutura de anel quelato de quatro membros de certo segmento do polímero ligado ao íon Pr, o que nos parece formar impedimento estérico. 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 enovelamento das cadeias amorfas do polímero.

Neste caso observa-se outro detalhe importante que nos filmes luminescentes de PC:Eu(tta)₃ está ausente a banda larga de absorção atribuída aos modos vibracionais do H₂O no complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] identificados na região 3500-3200 cm⁻¹ (ν_s e ν_{as} OH) indicando que os sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ são desidratados.

5.1.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas TGA obtidas na análise termogravimétrica pelo método dinâmico foram utilizadas para a obtenção de dados quantitativos dos sistemas luminescentes com a tentativa de, avaliar a decomposição do sistema comparado ao polímero não dopado, estimar as modificações provocadas pela presença do ligante que é liberado em uma determinada etapa, e também o resíduo procedente dessa etapa.

Esses dados foram determinados com o auxílio da DTG, primeira derivada da curva TGA, que registra a derivada da variação de massa com relação à temperatura como função do tempo ou da temperatura. As curvas DTG geralmente apresentam as informações de forma visualmente mais acessíveis com maior resolução, permitindo uma melhor identificação dos intervalos, porcentagens e temperatura de máxima velocidade das perdas de massa. Nos estudos que envolvem complexos de coordenação, esta técnica permite o estudo dos processos essenciais como, por exemplo, desidratação, possibilitando a caracterização e o entendimento da química desses sistemas.

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. Observa-se que a presença do sal reduz o intervalo de estabilidade térmica.

As curvas de TG/DTG, Fig. 6-10, das amostras de PC puro e dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ x%, no qual (a) x=0, (b) x=1, (c) x=2, (d) x=5, e (e) x=7 encontram-se nas FIG. 6 - 10. Notam-se nos resultados, um único evento de decomposição evidenciando comportamentos semelhantes entre polímero dopado e polímero puro.

FIGURA 6 - Curva de TG/DTG do polímero policarbonato puro, N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

FIGURA 7 - Curvas de TG/DTG do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 1% , N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

FIGURA 8 - Curvas de TG/DTG do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 2% , N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

FIGURA 9 - Curvas de TG/DTG do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 5% , N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

FIGURA 10 - Curvas de TG/DTG do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 7% , N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

Davis e Golden [66-68] constataram a presença de dióxido de carbono (CO₂), 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. Eles sugerem que o grupo carbonato sofre rearranjos, seguidos por hidrólise e alcoólise, ocorrendo também a formação de xantona durante a degradação térmica do PC.

McNeill e Rincon [69-70] estudaram o mecanismo de degradação térmica do PC por meio da análise de volatilização térmica (TVA), sob nitrogênio. Foram detectados e atribuídos alguns oligômeros cíclicos de bisfenol A e várias estruturas de carbonato de fenol tendo massas inferiores a 228 por cromatografia em fase gasosa com detector de massa GC / MS, e sugeriram um mecanismo de cisão homolítica da cadeia para a degradação do PC.

Montaudo et al. realizaram um amplo estudo sobre a degradação do policarbonato por pirólise-cromatografia gasosa acoplada a espectrofotometria de massas PGC/MS [71,72], e medidas da massa espectral direta de pirólise (DPMS) [73] e as investigações MALDI-TOF [74-77]. No estudo PGC / MS e DPMS, foram atribuídos a produtos de degradação as estruturas de xantona, bem como oligômeros cíclicos sugerindo que a via importante de degradação para PC

consiste do rearranjo de ligação por meio de uma troca de ésteres de carbonato e do desproporcionamento intramolecular das ligações isopropilideno. Recentemente, os autores realizaram um estudo por MALDI-TOF na fração solúvel dos resíduos sólidos de amostras degradadas de PC confirmando a existência das estruturas de xantonas nos produtos de degradação [71-73].

Jang e Wilkie [78] propuseram que no caso de cisão de cadeia a cisão do metil isopropilideno ocorre primeiro, de acordo com as energias de dissociação de ligação. 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.

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 [66-78].

Nos resultados obtidos a partir do polímero de partida, o policarbonato apresenta uma única etapa de decomposição em atmosfera inerte de N_2 , como sobreposição conforme revela o DTG, enquanto que em atmosfera oxidante dois eventos de decomposição são observados separadamente. Consideram-se como vias principais de degradação térmica do PC a cisão de cadeia na ligação isopropilideno, hidrólise/ alcoólise e rearranjo das ligações de carbonato.

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.

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

luminescente PC:Eu(tta)₃ não apresentam perda de massa na região de 80-120 °C, que seria atribuída à hidratação do complexo.

TABELA 1- Dados de TG/DTG dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ em atmosfera inerte de nitrogênio (N₂) com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹

Sistema Luminescente	T_{onset} (°C) (N₂)	Perda de Massa/ Resíduo (%)
Policarbonato (PC)	434	77/ 23
PC: Eu(tta) ₃ 1%	415	77/ 23
PC: Eu(tta) ₃ 2%	428	76/ 24
PC: Eu(tta) ₃ 5%	396	75/ 25
PC: Eu(tta) ₃ 7%	373	73/ 27

Com o objetivo de investigar a estabilidade termoxidativa dos sistemas dopados, como efeito da adição do complexo, foram feitas análises em atmosfera oxidante (O₂) dos materiais puros e das amostras dopadas.

Lee [79] investigou a degradação térmica do PC em atmosfera de oxigênio. Ele propôs que o passo inicial é uma cisão oxidativa do hidrogênio na ligação isopropilideno, seguida por hidrólise e alcoólise do carbonato. Corroborando com Lee a degradação termoxidativa do PC de partida, FIG. 11, segue via cisão de cadeia principal, ocorrendo cisão da ligação isopropilideno, seguida de hidrólise e alcoólise do carbonato.

As curvas de decomposição termoxidativa (em atmosfera de O₂) apresentaram dois eventos de perda de massa para os sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ em comparação com o PC não dopado, FIG. 11-15. Nota-se que o perfil de perda de massa é similar ao sistema não dopado. Os dados de TG/DTG,

TAB. 2, mostram que a temperatura de início de decomposição desses eventos (T_{onset}), decresce com o aumento de concentração do dopante.

FIGURA 11 - Curvas de TG/DTG do polímero policarbonato puro, O_2 , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$

FIGURA 12 - Curvas de TG/DTG do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 1% , O_2 , taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}.\text{min}^{-1}$

FIGURA 13 - Curvas de TG/DTG do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 2%, O₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

FIGURA 14 - Curvas de TG/DTG do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 5%, O₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

FIGURA 15 - Curvas de TG/DTG termoxidativa do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 7%, O₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

Os resultados mostram que os sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ apresentam um forte decréscimo na estabilidade termoxidativa, corroborando com o observado em atmosfera inerte.

TABELA 2 - Dados de TG/DTG dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ sob atmosfera oxidativa (O₂) com taxa de aquecimento de 10°C . min⁻¹

Sistema Luminescente	T _{onset1} (°C) (O ₂)	T _{onset2} (°C) (O ₂)	Perda Massa/ Resíduo (%)
Policarbonato (PC)	405	517	97 / 2
PC: Eu(tta) ₃ 1%	396	493	96 / 3
PC: Eu(tta) ₃ 2%	408	514	98 / 2
PC: Eu(tta) ₃ 5%	367	484	97 / 2
PC: Eu(tta) ₃ 7%	336	461	94 / 5
Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂ ^[47]	93/235	422	54 / 45

Assim como nas curvas de decomposição sob atmosfera inerte, os dados de TGA/DTG, na região de 80 a 120 °C, não apresentaram nenhum evento de perda de massa relativo à perda das duas moléculas de água de $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. Isso corrobora com as informações obtidas pela análise de espectroscopia de absorção na região do infravermelho dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ 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 em consequência da substituição das moléculas de água por grupos do polímero. Ocorre uma diminuição da perda de massa na concentração de 7%, e conseqüentemente, um aumento de resíduo do sistema luminescente.

5.1.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) mostra o fluxo de calor em função da temperatura durante o aquecimento ou resfriamento de uma amostra. Transições de primeira e segunda ordem podem ser determinadas a partir de análise de DSC. A transição de primeira ordem, como a fusão é caracterizada por um pico na curva temperatura *versus* fluxo de calor. Por outro lado uma transição de segunda ordem, como por exemplo, a transição do estado vítreo para o estado borrachoso, ou transição vítrea, há variação de capacidade calorífica da amostra, que se manifesta como variação da linha de base da curva de DSC (fluxo de calor *versus* temperatura). Para uma amostra cristalizável de um polímero a curva de DSC pode exibir diversas transições: a transição vítrea (aumento em degrau na taxa de fluxo de calor), a cristalização (processo exotérmico) e fusão (processo endotérmico). Picos de cristalização não são observados durante o aquecimento para polímeros que apresentam cinética de cristalização rápida. A cristalização de um polímero, inicialmente no estado amorfo em temperatura ambiente, requer o aquecimento do polímero acima da temperatura de transição vítrea de modo que haja mobilidade molecular suficiente para permitir as mudanças conformacionais que são necessárias para formação de cristais. A taxa de cristalização é, então, o resultado de um delicado equilíbrio entre a força motriz da cristalização, que aumenta com resfriamento, bem como a mobilidade molecular, que aumenta com a temperatura acima da transição vítrea, T_g . Como resultado, a velocidade de

cristalização é maior a uma temperatura entre T_g e temperatura de fusão, T_m e bastante diminuída quando a temperatura se aproxima da fusão ou da temperatura de transição vítrea. Se o intervalo entre a transição vítrea e as temperaturas de fusão for muito estreito, a taxa de cristalização será muito pequena, e o polímero só poderá cristalizar se aquecido muito lentamente ou mantido sob condições isotérmicas por longos períodos de tempo entre T_g e T_m . Este é o caso dos polímeros, como o policarbonato.

As curvas das FIG. 16 – 20, obtidas mostram a presença de um pico correspondente a um evento endotérmico, relacionado com a transição vítrea do sistema luminescente, uma vez que na temperatura do pico da curva DSC, as curvas TG/DTG não evidenciam perda de massa.

Ye et al. [65], também verificaram a partir do DSC as temperaturas de transição para o PC e para o sistema PC dopado com Pr^{3+} , PC-Pr^{3+} . As temperaturas de T_g foram determinadas a partir da curva encontrando para PC o valor de 150°C , enquanto o T_g s para PC-Pr^{3+} foram reduzidos a 130°C , 110°C , 105°C , conforme aumento do teor do íon no sistema. Para o PC-Pr^{3+} , a estrutura com íon Pr^{3+} atuando como ramificação de cadeia polimérica que aumenta a distância entre as cadeias e enfraquece a interação entre as mesmas cadeias PC. Além disso, as moléculas de água coordenada atuando como plastificante tornam as cadeias de PC mais flexíveis. Ambos levam ao aumento de flexibilidade nas cadeias laterais e diminuem a T_g em função do aumento de concentração de íons de Pr^{3+} .

FIGURA 16 - Curva de DSC do Policarbonato (PC), N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

FIGURA 17 - Curva de DSC do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 1%, N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

FIGURA 18 - Curva de DSC do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 2%, N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

FIGURA 19 - Curva de DSC do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 5%, N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

FIGURA 20 - Curva de DSC do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ 7%, N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

A transição vítrea, T_g diminui em todos os sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃. No material dopado a 1 e 7% observam-se as quedas mais acentuadas, cerca de 22°C, em relação ao material não dopado. Ou seja, há influência da dopagem sobre a T_g provocando o deslocamento de 139°C para o PC para temperaturas menores 117, 125, 129 e 117°C, nas concentrações 1, 2, 5, e 7% respectivamente, TAB. 3, o que sugere que o complexo precursor atua como plastificante para o PC, nos sistemas luminescentes de PC:Eu(tta)₃.

TABELA 3 - Transições vítreas dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ sob atmosfera inerte (N₂) com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹

Sistema Luminescente	Transição Vítreia (°C)
Polycarbonato (PC)	139
PC: Eu(tta) ₃ 1%	117
PC: Eu(tta) ₃ 2%	125
PC: Eu(tta) ₃ 5%	129
PC: Eu(tta) ₃ 7%	117

5.1.4 Estudos fotoluminescentes

5.1.4.1 Estudos fotoluminescentes do sistema luminescente PC:Gd(tta)₃

O estudo das propriedades eletrônicas dos ligantes orgânicos, baseado nos complexos de Gd^{3+} , vem sendo amplamente utilizado no estudo de fotoluminescência de complexos de terras raras. Isto é devido à posição dos estados tripletos emissores dos ligantes encontrarem-se situados abaixo do nível emissor do ${}^6P_{7/2}$ do íon gadolínio. Os espectros de fosforescência do complexo de Gd^{3+} , no estado sólido, apresentam bandas largas de emissão oriunda da transição $T_1 \rightarrow S_0$, que fornecem informações sobre a posição de estados tripletos dos ligantes. Vale destacar que os íons terras raras trivalentes paramagnéticos (com exceção de La^{3+} , Y^{3+} , Ce^{4+} e Lu^{3+}), e em particular o Gd^{3+} que possui a configuração $4f^7$, induzem um aumento no cruzamento intersistema (CIS) do estado singleto (S_1) para o estado tripleto (T_1), devido ao aumento da mistura dos estados singletos e tripletos conhecido também como efeito do íon pesado. A outra vantagem do íon Gd^{3+} é que possui raio iônico igual a 0,94 Å muito

semelhante ao do íon Eu^{3+} (0,95 Å), tornando-o um bom mimetizador quanto à química de coordenação deste íon. [13]

Neste trabalho, foram preparados sistemas poliméricos à base de PC em forma de filme dopados com o complexo de Gd^{3+} com o intuito de se obter informações a respeito da estrutura eletrônica da parte orgânica, dos ligantes coordenados e as matrizes poliméricas.

Foram registrados os espectros de fosforescência dos filmes PC: $\text{Gd}(\text{tta})_3$ 5%, na faixa espectral de 420 a 720 nm, à temperatura ambiente, sob excitação em 350 nm FIG. 21. Observa-se que os espectros de emissão no estado estacionário exibem uma banda muito intensa e larga característica, oriunda do polímero PC e ligante tta, indicando que o sistema apresenta alta intensidade de luminescência que pode atuar como dispositivo fotoluminescente na forma de filme que emite cor verde à temperatura ambiente.

FIGURA 21 - Espectro de emissão do $\text{PC:Gd}(\text{tta})_3$ à temperatura de 298 K, com excitação em 350 nm concentração de 5 %.

5.1.4.2 Estudo fotoluminescente dos sistemas $\text{PC:Eu}(\text{tta})_3$

Os compostos contendo o íon Eu^{3+} (configuração $[\text{Xe}]4f^6$) têm sido amplamente estudados por apresentarem alta luminescência monocromática de cor vermelha (~614 nm) [14,29,30,49]. 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, $4f - 4f$, sendo que as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ apresentam intensidades muito baixas e dificilmente são observadas nos espectros dos compostos de coordenação. Quando um espectro apresenta número de picos maior do que da regra de Laporte $(2J+1)$ -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.

Apesar da fotoluminescência do íons lantanídeos ser um processo eficiente, todos os íons lantanídeos sofre de fraca absorção de luz. Como os coeficientes de absorção molar ϵ da maioria das transições no espectro de absorção dos íons lantanídeos trivalentes são menores do que $10 \text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, apenas uma quantidade muito limitada da radiação é absorvida pela direta excitação nos níveis $4f$. Desde que a intensidade da luminescência não é apenas proporcional ao rendimento quântico da luminescência mas também a quantidade de luz absorvida, a fraca absorção de luz resulta em fraca luminescência. O espectro de excitação, observado na FIG. 22, com excitação monitorada a 613 nm transição hipersensitiva do európio $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, 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 420 nm. Ademais, os perfis das bandas de absorção são também diferentes daqueles obtidos para o complexo hidratado sendo a concentração a 5% a que apresenta maior intensidade. Este resultado indica que a incorporação do complexo nesta concentração nos sistemas PC:Eu(tta)_3 possibilita uma transferência de energia mais eficiente, indicando uma co-sensibilização de luminescência.

Adicionalmente, observa-se no espectro de excitação dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)_3 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 tta^- .

FIGURA 22 - Excitação do PC:Eu(tta)_3 à temperatura de 298 K, com excitação em $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon de Eu^{3+} em 613 nm concentração de 1, 2, 5 e 7% e do complexo $\text{Eu(tta)}_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Os espectros de emissão dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)_3 foram obtidos com excitação na transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ do íon de Eu^{3+} em 393 nm [30], e 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 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (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 $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ também não foram observadas também devido as condições do fluorímetro.

Na FIG. 23 é apresentado o espectro de emissão dos sistemas luminescentes dopados com $[\text{Eu(tta)}_3(\text{H}_2\text{O})]_2$ 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 $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transição 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 [30].

FIGURA 23 - Espectro de emissão do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em $^7F_0 \rightarrow ^5L_6$ do íon de Eu^{3+} em 393 nm concentração de 1,2, 5 e 7% e do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

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+} .

A FIG. 24, apresenta as bandas de transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ dos sistemas PC:Eu(tta)₃ observada sem desdobramento quando perturbada 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 terra rara 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+} . [14]

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} .

FIGURA 24 – Perfil da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, e com excitação monitorada em 393 nm concentração de 1, 2, 5 e 7%.

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 sugerem que as moléculas do complexo se localizam em diferentes ambientes quando inseridos nos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ em relação ao $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ [49,51].

Quatro picos podem ser observados para todos os sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ no que se refere as bandas de emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, como mostrado na FIG. 25. Com o aumento da concentração, não há nenhuma mudança óbvia nas intensidades relativas e nas posições dos picos correspondentes à mudança de comprimento de onda, para os sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃, indicando ambientes semelhantes ocupado pelas moléculas nas matrizes de PC.

Figura 25 - Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 393 nm concentração de 1, 2, 5 e 7%.

O espectro de emissão não foi deslocado com o aumento da dopagem. O fato da emissão não se deslocar já era esperado, como foi colocado na introdução e, as propriedades ópticas não sofrem interferência com a mudança do ligante por serem provenientes de orbitais 4f, protegidos do micro-ambiente por meio dos subníveis 5s e 5p.

Observa-se em comparação na FIG. 26, que os espectros das diferentes concentrações evidenciam o acréscimo de intensidade luminescente com o acréscimo de concentração do dopante. Porém vale observar o efeito de supressão de concentração acima de 5% do agente dopante onde há um decréscimo de eficiência luminescente no caso da dopagem de 7%.

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. Quatro picos também podem ser observados para todos os sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ no que se refere as bandas de emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, como mostrado na FIG. 27. Com o aumento da concentração, não há nenhuma mudança óbvia nas intensidades relativas e nas posições dos picos correspondentes à mudança de comprimento de onda, para

os sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃, indicando ambiente semelhante ocupado pelas moléculas nas matrizes de PC.

A intensificação da emissão do íon Eu³⁺ pode ser atribuída a dois fatores principais: as regras de transição são mais relaxadas em sistemas deste tipo, graças ao aumento das contribuições, por exemplo, de tipo acoplamento dinâmico; e os níveis emissores ⁵D_J do íon Eu³⁺ ser melhor populados por transferência de energia do que por irradiação direta, pois o ligante é mais eficientemente excitado que o íon TR³⁺. Os sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃5% apresentaram maior intensidade luminescente, além de exibir bandas largas, evidenciando que o polímero age como um sensibilizador, reforçando a transferência de energia do ligante ao íon Eu³⁺.

FIGURA 26 - Espectro de emissão do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 350 nm concentração de 1, 2, 5 e 7%.

FIGURA 27 - Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 350 nm concentração de 1, 2, 5 e 7%.

Assim como se observa na comparação na FIG. 23, os espectros das diferentes concentrações FIG. 26 e sob excitação em 350 nm, FIG. 27. Estas evidenciam o acréscimo de intensidade luminescente com o acréscimo de concentração do dopante, porém vale-se observar o efeito de supressão de concentração acima de 5% do agente dopante onde há um decréscimo de eficiência luminescente no caso da dopagem de 7%.

Do mesmo modo como ocorre quando o sistema PC:Eu(tta)₃ é excitado em 393 nm pode-se notar que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ a 579 nm, FIG. 28, é observada sem desdobramento quando perturbada pelo campo ligante (polímero e contra-íon tta) em torno do Eu³⁺. Isto sugere a existência de um único centro de simetria para o íon de terra rara no ambiente polimérico.

FIGURA 28 - Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 350 nm concentração de 1, 2, 5 e 7%.

Os espectros de emissão do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃, sob excitação em 350 nm da parte orgânica, apresentam maior intensidade luminescente para a concentração 5% (que é a maior intensidade entre os sistemas sob ambas excitações), comparados com aqueles excitados na banda de absorção do íon Eu³⁺ (393 nm), FIG. 29.

FIGURA 29 - Espectros de emissão do PC:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 350 nm (linha preta) e 393 nm (linha vermelha) concentração de 5%.

5.1.4.3 Tempo de vida luminescente dos sistemas luminescentes

A contribuição da fosforescência pode ser avaliada através de um parâmetro denominado eficiência quântica fosforescente (η) [14]. 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 5D_0 encontram-se nos complexos de európio hidratados, provenientes do forte acoplamento vibrônico entre os canais de desativação não radiativa dos osciladores 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 outros ligantes geralmente faz aumentar esse tempo de vida indicando que não existe outro canal de despopulação para o nível emissor 5D_0 . [14,30,49]

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

(1)

A intensidade de luminescência, (I), das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J= 0-4$) pode ser expressa pela EQ. 2:

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

(2)

Onde i e j são os estados iniciais e os estados finais das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, ($J=0-4$), respectivamente, $\hbar\omega_{i-j}$ é a energia de transição, S_{i-j} é a superfície da curva correspondente a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, A_{i-j} é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein, e N_i é a população do estado emissor 5D_0 [33]. As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ foram omitidas pois não foram experimentalmente detectadas.

A transição de dipolo magnético ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($A_{0-1} = 50 \text{ s}^{-1}$) foi adotada como referência devido a sua intensidade ser praticamente insensível ao ambiente químico em torno do íon Eu^{3+} [30]. Portanto, os coeficientes experimentais A_{0-J} , foram determinados por meio da seguinte relação, EQ. 3:

$$A_{0J} = \left(\frac{I_{0J}}{I_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right)$$

(3)

Onde ν_{0-1} e ν_{0-J} são os baricentros das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$, respectivamente [30,33].

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:

$$A_{tot} = \frac{1}{\tau} = A_{nrad} + A_{rad}$$

(4)

Onde A_{rad} pode ser obtida pela somatória de todas as contribuições (A_{0-J}) das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, $A_{rad} = \sum A_{0-J}$. A taxa não radiativa A_{nrad} foi determinada por meio da relação entre o tempo de vida do nível emissor e a taxa de decaimento total. Baseado nesses dados, a eficiência quântica do estado emissor (η) será determinada, de acordo com a EQ. 5:

$$\eta = \frac{A_{rad}}{A_{rad} + A_{nrad}}$$

(5)

A TAB. 4 apresenta os tempos de vida (τ) do estado emissor 5D_0 do complexo precursor hidratado e do sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ medido à temperatura ambiente ~298 K. As curvas de decaimento ajustam-se a uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem, indicando que há apenas um sítio de simetria, ou seja, não há outro canal de depopulação para o estado emissor 5D_0 do íon de európio. A TAB. 4 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 $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pela intensidade da transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. 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. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (baricentro a 620nm) é hipersensível e sua intensidade pode variar ordens de grandeza, dependendo do ambiente local. Quando Eu^{3+} ocupa um sítio esfericamente simétrico, a intensidade é zero, mas aumenta com a diminuição da simetria. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ (~590nm) é uma transição magnética que pode ser usada como uma referência, pois sua intensidade não é sensível ao ambiente. Assim, a

relação entre ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ pode ser utilizada como uma medida da simetria dos sítios de Eu^{3+} .

TABELA 4 - 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}), relação entre as intensidades ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (R_{02}) e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ / ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ PC:Eu(tta)₃ nas proporções x% (x=1,2,5, e 7) e [Eu(tta)₃(H₂O)₂],[33].

Sistema Luminescente	A_{rad}	A_{nrad}	A_{tot}	τ (ms)	η (%)	R_{02}	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
PC:Eu(tta) ₃ 1%	742	2767	3509	0,285	21	0,015	10,964
PC:Eu(tta) ₃ 2%	819	2857	3676	0,272	22	0,013	12,852
PC:Eu(tta) ₃ 5%	838	2907	3745	0,268	22	0,013	13,322
PC:Eu(tta) ₃ 7%	876	2479	3355	0,298	26	0,012	13,521
Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂	1110	2923	3846	0,260	29		14,195

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} . A relação entre a área sob a curva de emissão da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, permitida por dipolo elétrico forçado e a transição permitida por dipolo magnético, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dos sistemas $\text{PC}:\text{Eu}(\text{tta})_3$, apresentam maiores valores de $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ devido ao aumento de dopagem, indicando que a emissão de cor vermelha é mais intensa e o caráter centrossimétrico é menor, e, adicionalmente os altos valores de $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ indicam que o complexo de Eu^{3+} não apresenta centro de inversão no sistema luminescente. Porém, deve-se salientar que a intensidade da mesma também possui relação com a polarizabilidade do ambiente químico ao redor do íon metálico. Comparando-se os tempos de vida do complexo precursor com o sistema luminescente $\text{PC}:\text{Eu}(\text{tta})_3$ pode-se notar um acréscimo no tempo de vida em todos os sistemas $\text{PC}:\text{Eu}(\text{tta})_3$, 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 4.

Entre as várias possibilidades que contribuiriam para a diminuição da eficiência quântica pode-se ressaltar que aditivos fotoestabilizantes presentes podem absorver a luz UV e absorver a energia de moléculas excitadas eletronicamente, através da desativação de estados excitados suprimindo a transferência de energia para o íon central de európio. Os absorvedores de luz UV transformam a energia UV, responsável pela fotodegradação do polímero, em energia calorífica aceitável, agindo basicamente como um filtro. Idealmente estes compostos deveriam absorver 100% da luz UV com $\lambda < 400 \text{ nm}$ e, de 100% de transparência para a luz de $\lambda > 400 \text{ nm}$. Observa-se que ocorre uma diminuição das contribuições não radiativas do sistema, porém a diminuição nas contribuições radiativas é mais significativa resultando em um decréscimo no valor de eficiência quântica (η).

5.2 Sistema Luminescente PVK: Eu(tta)₃

5.2.1 Espectroscopia de absorção no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do sistema PVK:Eu(tta)₃

Observa-se na FIG. 30 que por volta de 3047 cm^{-1} o estiramento simétrico do grupo carbazol, a 1596 cm^{-1} deformação assimétrica do grupo $\delta_{\text{as}}\text{ N-H}$, a 1481 cm^{-1} e 1406 cm^{-1} vibração do anel do PVK, atribui-se à deformação angular do C-H do grupo vinílico em 1322 cm^{-1} . A banda a 1124 cm^{-1} refere-se a $\nu(\text{C-N})$ do grupo carbazol, a 741 cm^{-1} *rocking-wagging* (deformação de balanço) do grupo CH_2 no PVK, e a 718 cm^{-1} deformação do anel para estrutura aromática.

FIGURA 30 - Espectros de absorção na região do infravermelho do precursor; $\text{Eu(tta)}_3(\text{H}_2\text{O})_2$ (linha vermelha) e do sistema luminescente PVK:Eu(tta)_3 5% (linha preta).

A banda larga atribuída aos modos vibracionais da H_2O no complexo $[\text{Eu(tta)}_3(\text{H}_2\text{O})]_2$ típicos na região $3500\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$ (ν_s e $\nu_{\text{as}}\text{ OH}$) está ausente, indicando que os sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)_3 estão desidratados.

Foram identificadas também nos sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)₃ bandas nas regiões de 933 cm⁻¹ ν (C=C + C=O) e 1139 cm⁻¹ ν_{as}(CF₃) correspondentes à presença do ligante tta⁻ no sistema luminescente.

5.2.2 Estudo fotoluminescente do sistema luminescente PVK:Eu(tta)₃

Um modelo básico pode ser usado para explicar o mecanismo de transferência de energia em PVK. A absorção da radiação UV ocorre aleatoriamente, formando estados singletos excitados. O estado singleto excitado mais baixo forma um éxciton que se difunde no filme por espécie de "saltos". O éxciton pode ser "preso", por excímeros ou moléculas hóspedes. Os excitons no filme PVK dopados estão presos por moléculas hóspedes e, se um grande número de excitons for formado pela recombinação de elétrons e buracos, resulta em forte emissão de íons TR³⁺.

Upadhyay [80] descreve que o espectro de absorção de PVK em solução de DMF é o mesmo que em estado sólido, mostrando que os grupos cromóforos de carbazol do polímero atuam como moléculas individuais em solução de DMF e no estado sólido, onde forças osciladoras de similares transições são essencialmente iguais.

Liang,[81] estudou o processo de transferência de energia em sistemas luminescentes a partir de PVK dopados com TR³⁺, como Eu e Tb. Os espectros de excitação dos complexos de Eu³⁺ e Tb³⁺ dispersos em filmes de PVK são muito semelhantes ao do filme puro PVK indicando que ocorre transferência eficaz de energia PVK para os complexos TR³⁺. Nos filmes, a transferência eficaz de energia ocorreu a partir do PVK para complexos TR³⁺ como Eu(TTA)₃Py, Eu(NO₃)₃phen e Tb(AcA)₃phen. Na solução de clorofórmio o processo de transferência de energia do PVK para o complexo Eu(NO₃)₃phen é observado, porém, a intensidade fluorescente do complexo Tb(AcA)₃phen foi fortemente suprimida pelo PVK. Além da forte emissão do íon Tb uma banda larga em 405 nm aparece no espectro. Adicionalmente, o autor sugere que uma nova estrutura, do tipo exciplex pode ter sido formada no filme de PVK dopado com complexo Tb.

No presente estudo o espectro de excitação do sistema luminescente PVK:Eu(tta)₃ 5%, observado na FIG. 31, com emissão 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 do íon Eu^{3+} .

FIGURA 31 – Espectro de excitação do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon de Eu^{3+} em 613 nm concentração de 5% e do complexo $\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2$.

Os espectros de emissão. Fig. 32, mostram bandas finas oriundas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) dominadas pela transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~614 nm) indicando que íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico sem centro de inversão de simetria. Os perfis das bandas de emissão nos sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)₃ referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) quando comparadas ao complexo precursor mostram-se mais alargadas, assim como nos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ o que pode ser atribuído a contribuições relativas a excitação do polímero.

FIGURA 32 - Espectro de emissão do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 393 nm concentração de 2 e 5%.

Observa-se que a transição a 579 nm, FIG. 33, observada sem desdobramento quando perturbada pelo campo ligante (polímero e contra-íon tta) em torno do Eu³⁺ sugere a existência de um único centro de simetria para o íon de terra rara no ambiente polimérico.

FIGURA 33 - Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 393 nm concentração de 2 e 5%.

Assim como no sistema luminescente PC:Eu(tta)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. 34, sugere que as moléculas do complexo se localizam em diferentes ambientes quando inseridos na matriz de PVK, ou seja, moléculas do complexo tem diferentes sítios de simetria, nos sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)₃ em relação ao [Eu(tta)₃(H₂O)₂]. Adicionalmente, esta transição por ser estritamente proibida pela regra de Laporte não apresenta centro de inversão.

FIGURA 34 - Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 393 nm concentração de 2 e 5%.

Quatro picos podem ser observados para todos os sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)₃ no que se refere as bandas de emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, como mostrado na FIG. 34. Com o aumento da concentração, não há nenhuma mudança óbvia nas intensidades relativas e nas posições dos picos correspondentes à mudança de comprimento de onda, para os sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)₃, indicando ambientes semelhantes ocupado pelas moléculas nas matrizes de PVK.

Na FIG. 35 é apresentado o espectro de emissão dos sistemas luminescentes dopados com [Eu(tta)₃(H₂O)]₂ a 2 e 5%, registrados no intervalo de 420 a 720 nm por monitoramento da excitação, na banda do ligante, ao redor de 360 nm, à temperatura ambiente.

Os perfis das bandas de emissão nos sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)₃ referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) quando comparadas ao complexo precursor mostram-se mais alargadas, demonstram perfis semelhantes quando excitados, no íon, em 393 nm, mostrando um alargamento não homogêneo das bandas de emissão. Também são observadas bandas finas oriundas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=0-4$) dominadas pela transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~614 nm) indicando que o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico sem centro de inversão de simetria.

FIGURA 35 - Espectro de emissão do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 360 nm concentração de 2 e 5%.

Upadhyay [80] relata que a luz ultravioleta excita as moléculas do PVK de HOMO para LUMO e a radiação de excitação dá origem ao pico de luminescência em 430 nm. O autor descreveu também que a emissão de um azul intenso em 480 nm, sugere que a emissão é de natureza excimérica. Hu et al.[82] também relataram pico de fotoluminescência no PVK próximo de 430 nm, e atribuiu o pico de emissão a excímeros na cadeia. A ausência das bandas de alta intensidade referentes a picos de emissão típicos do polímero PVK observados no intervalo de 410 a 480 nm sugerem que há eficiente transferência de energia para o íon európio.

Assim como se observa na comparação dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃, os espectros das diferentes concentrações dos sistemas

luminescentes PVK:Eu(tta)₃ sob excitação em 360 nm, evidencia o acréscimo de intensidade luminescente com o acréscimo de concentração do dopante, porém para os sistemas PVK:Eu(tta)₃ não foi observado supressão luminescente nas concentrações de até 5%.

A transição a 579 nm, FIG. 36, não apresenta desdobramento quando perturbada pelo polímero e contra-íon tta (campo ligante) em torno do Eu³⁺ sugerindo a existência de um único centro de simetria para o íon de terra rara no ambiente polimérico. É possível compreender que o íon Eu³⁺ está contido em um sítio cuja simetria pertence aos grupos pontuais C_n, C_{nh} ou C_{nv}.

FIGURA 36: Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 360 nm concentração de 2 e 5%.

A FIG. 37 mostra uma 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 sugerem que as moléculas do complexo se localizam em diferentes ambientes quando inseridos na matriz de PVK, ou seja, moléculas do complexo tem diferente microambiente no sistema luminescente PVK:Eu(tta)₃ em relação ao [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

FIGURA 37 - Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 360 nm concentração de 2 e 5%.

Quatro picos podem ser observados para todos os sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)₃ no que se refere às bandas de emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, FIG. 37. Com o aumento da concentração, não há nenhuma mudança óbvia nas intensidades relativas e nas posições dos picos correspondentes à mudança de comprimento de onda, para os sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)₃, indicando ambientes semelhantes ocupado pelas moléculas nas matrizes de PVK.

Os espectros de emissão do sistema luminescente PVK:Eu(tta)₃, FIG. 38, sob excitação em 360 nm da parte orgânica, apresentam maior intensidade luminescente para a concentração 5% (que é a maior intensidade entre os sistemas sob ambas excitações), quando comparados a aqueles excitados na banda e absorção do íon Eu^{3+} (393 nm) indicando que a emissão é mais eficiente quando excitado na parte orgânica evidenciando a influência da matriz polimérica e do ligante no sistema.

FIGURA 38 - Espectros de emissão do PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 360 nm (linha preta) e 393 nm (linha vermelha) concentração de 5%.

FIGURA 39 - Espectros de emissão dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ e PVK:Eu(tta)₃ à temperatura de 298 K, com excitação em 393 nm na concentração de 5%.

Com base nas mesmas condições experimentais, observou-se que o PC:Eu(tta)₃ apresenta resposta fotoluminescente mais intensa que o PVK:Eu(tta)₃, comparativamente entre os dois sistemas luminescentes de mesma concentração.

5.2.3 Tempo de vida luminescente dos sistemas luminescentes

Malta et al. estudaram as propriedades espectroscópicas do complexo hidratado $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ [33], e os seus dados serão utilizados no presente trabalho com o intuito de comparar os seus dados fotoluminescentes com aqueles dos sistemas poliméricos dopados. O espectro do $[\text{Eu}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresenta bandas finas atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$, onde $J = 0-4$, sendo a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ a mais intensa.

A TAB. 5 apresenta os tempos de vida (τ) do estado emissor $^5\text{D}_0$ do complexo precursor hidratado e do sistema luminescente $\text{PVK}:\text{Eu}(\text{tta})_3$ medido a temperatura ambiente ~ 298 K. As curvas de decaimento de ajustam-se a uma curva de decaimento exponencial de primeira ordem, 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 relação entre a área sob a curva de emissão da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, permitida por dipolo elétrico forçado e a transição permitida por dipolo magnético, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dos sistemas $\text{PC}:\text{Eu}(\text{tta})_3$, apresentam maiores valores de $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ devido ao aumento de dopagem, indicando que a emissão de cor vermelha é mais intensa e o caráter centrossimétrico é menor, e, adicionalmente os altos valores de $I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ indicam que o complexo de Eu^{3+} não apresenta centro de inversão no sistema luminescente.

TABELA 5 - Baseado nos dados dos espectros de emissão monitorados a ~298 K, 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}) PVK:Eu(tta)₃ nas proporções x% (x=2 e 5) e [Eu(tta)₃(H₂O)₂],[33].

Sistema Luminescente	A_{rad}	A_{nrad}	A_{tot}	τ (ms)	η (%)	R_{02}	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_1$
PVK:Eu(tta) ₃ 2%	860	3046	3906	0,235	22	0,013	6,446
PVK:Eu(tta) ₃ 5%	919	3318	4237	0,236	22	0,011	10,221
Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂	1110	2923	3846	0,260	29		14,195

A desativação da luminescência dos estados dos íons lantanídeos trivalentes excitados ocorre por meio de um processo que envolve transferência de energia vibracional de alta energia, vibrações de moléculas de solvente ou do ligante ligado. Muitas das primeiras investigações de relaxamento não-radiativos em sistemas de lantanídeos identificaram a natureza e importância relativa dessas interações [33]. Esses estudos revelaram que os osciladores OH, por exemplo, moléculas de água ligada, foram os osciladores supressores mais atuantes, tanto no estado sólido e em solução.

Quando o nitrogênio encontra-se ligado ao anel, como ocorre no carbazol, às transições envolvendo os elétrons não-ligantes têm propriedades semelhantes às transições $\pi \rightarrow \pi^*$. Isto devido ao fato que os orbitais não ligantes do nitrogênio são perpendiculares ao plano do anel o que lhes permite interagir com os orbitais π dos carbonos adjacentes. Este fenômeno poderia sugerir um aumento das eficiências quânticas dos sistemas envolvendo o poli(N-vinilcarbazol). Porém, quando se compara os tempos de vida do complexo precursor [Eu(tta)₃(H₂O)₂] com o sistema luminescente PVK:Eu(tta)₃ pode-se notar um decréscimo no tempo de vida em todos os sistemas PVK:Eu(tta)₃. Nota-se que ocorre um aumento das contribuições não radiativas do sistema e, que pode ser atribuída ao efeito de harmônicos como N-H e C-H, além de uma

diminuição nas contribuições radiativas resultando em um decréscimo no valor de eficiência quântica (η). Este resultado sugere que o polímero PVK induz uma alteração do estado emissor no sistema luminescente, sugerindo que uma interação do complexo com a matriz polimérica resulta em uma maior contribuição vibrônica.

5.2.4 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas das amostras apresentam um único evento de decomposição em um intervalo de temperatura estreito para o polímero PVK, FIG. 40, e dois eventos de decomposição para os sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)₃ 2 e 5 % FIG. 41 e 42.

FIGURA 40 - Curvas de TG/DTG do sistema luminescentes PVK, N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹.

FIGURA 41 - Curvas de TG/DTG do sistema luminescentes PVK:Eu(tta)₃ x=2 , N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

FIGURA 42 - Curvas de TG/DTG do sistema luminescentes PVK:Eu(tta)₃ x=5 , N₂, taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹

Os resultados mostram que as curvas TG/DTG dos sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)₃ não apresentam perda de massa na região de 80-120 °C, que é atribuída a desidratação do complexo [3,6-8]. Após perda inicial de massa na região 200-300 °C, o sistema mantém-se estável até aproximadamente,

420 °C temperatura na qual se inicia uma nova perda de massa, que se mostra mais intensa a partir de 450 °C. O evento de perda de massa nos sistemas PVK:Eu(tta)₃ 2 e 5% pode se referir a cisão do ligante tta⁻ presente no dopante Eu(tta)₃(H₂O)₂.

O sistema luminescente PVK:Eu(tta)₃ 5% apresenta um ligeiro decréscimo na temperatura inicial de decomposição (T_{onset}) que se refere a perda de massa por cisão de cadeia principal do polímero PVK de 462 °C para 452 °C no sistema PVK:Eu(tta)₃ 5%. Interessante é ressaltar que o sistema PVK:Eu(tta)₃ 2% apresenta comportamento semelhante ao polímero não dopado no que se refere a não alteração da estabilidade térmica do polímero no sistema apresentando uma temperatura inicial de decomposição de 465 °C. Por outro lado, temperaturas de decomposição final deste sistema apresentam-se praticamente constantes (~490 °C) independente da variação das porcentagens de dopagem.

5.2.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

As curvas da FIG. 43, obtidas mostram a presença de um pico correspondente a um evento endotérmico, relacionado com a transição vítrea do sistema luminescente PVK:Eu(tta)₃, uma vez que na temperatura do pico da curva DSC, as curvas TG/DTG não evidenciam perda de massa.

FIGURA 43 - Calorimetria exploratória diferencial dos sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)₃x% onde preto x=0, vermelho x=2, azul x=5.

A transição vítrea, T_g , diminui em todos os sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)₃. A T_g sofre quedas acentuadas, em relação ao material não dopado, ou seja, há influência da dopagem sobre a T_g provocando o deslocamento de 228 °C para o PVK para temperaturas menores, 202 e 192 °C nas concentrações 2 e 5% respectivamente. Estes resultados sugerem que o complexo precursor atua como plastificante para o PVK, nos sistemas luminescentes PVK:Eu(tta)₃.

6. CONCLUSÕES

As análises termogravimétricas TGA/DTG sugeriram o caráter anidro nos sistemas poliméricos dopados PC:Eu(tta)₃, vale ressaltar que os filmes poliméricos PC:Eu(tta)₃ apresentaram um único evento de perda de massa, correspondendo à decomposição térmica junto ao complexo e polímero, enquanto que para o PVK:Eu(tta)₃, que apresentou dois eventos de perda de massa. As curvas evidenciaram que ambas as séries de filmes PC e PVK apresentam diminuição de termoestabilidade em função do aumento da concentração do dopante. A comprovação da ausência de água nos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ por meio de estudos termoanalíticos corroborou com a conclusão obtida a partir dos dados de infravermelho. Uma perda de massa total de 80% em média foi encontrada para os sistemas luminescentes em atmosfera inerte e 95% em atmosfera oxidativa. Os dados de espectroscopia no IV evidenciaram a presença de β-dicetonato nas matrizes poliméricas PC e PVK.

As temperaturas de decomposição final do sistema PVK:Eu(tta)₃ apresentaram valores praticamente constantes (~490 °C) independentemente da variação das porcentagens de dopagem demonstrando alta estabilidade térmica nestes sistemas.

As propriedades fotoluminescentes a partir dos dados espectrais dos sistemas PC e PVK dopados com complexos hidratados também mostraram, principalmente, bandas finas oriundas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J=0-4) dominadas pela transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~614 nm) demonstrando que o íon Eu³⁺ se encontra em um ambiente químico sem inversão de simetria quando presente nos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ e PVK:Eu(tta)₃. Com base no número de componentes de cada uma das transições observadas $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J=0-4) nos espectros de emissão pode-se concluir que os sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ estão consistentes com apenas um sítio de simetria.

A partir dos espectros de excitação do complexo Eu(tta)₃ dopado nas matrizes poliméricas PC e PVK, foram observadas que as bandas finas características das transições intraconfiguracionais 4f–4f provenientes do íon Eu³⁺ foram suprimidas, evidenciando uma maior intensidade de absorção pela parte orgânica e uma eficiente transferência de energia Ligante–Metal.

Nos sistemas PC:Eu(tta)₃ e PVK:Eu(tta)₃ praticamente só se observa emissão do íon Eu³⁺ e em ambos os sistemas dopados com 5% houve a transferência de energia mais eficiente.

Os resultados de tempo de vida indicam que nesses casos não há outro canal de despopulação do nível emissor ⁵D₀ e os tempos de vida mais longos do nível ⁵D₀ para o sistema luminescente PC:Eu(tta)₃ estão associados à ausência de canais de desativação não radiativa em função do acoplamento vibrônico com as vibrações das moléculas de água presente nos complexos precursores. Os menores tempos de vida para o sistema PVK:Eu(tta)₃ estão associados ao efeito de harmônicos como N-H e que a interação do complexo com a matriz polimérica PVK resulta em uma maior contribuição vibrônica diminuindo a luminescência. Quanto à eficiência quântica, ambos os sistemas apresentam valores de aproximadamente 22%.

7. ATIVIDADES FUTURAS

- A análise de blendas dos dois polímeros na avaliação de propriedades físico-mecânicas dos sistemas luminescentes PC:Eu(tta)₃ e PVK:Eu(tta)₃;
- Implementação de estabilização térmica e termooxidativa dos sistemas fotoluminescentes
- Comparação das respostas fotoluminescentes dos sistemas estudados quando comparados com metodologias existentes.

8. REFERÊNCIAS

- [1] SANTOS, T.S., Emissão de luz em matrizes policristalinas de H_3BO_3 , Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Sergipe- São Cristóvão, Brasil, 2008.
- [2] LEIGH, G. J. Em: IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990; Leigh, G. J., ed.; Blackwell Scientific: Oxford, 1990, p. 43.
- [3] GREENWOOD, N. M., EARNSHAW, A.; Chemistry of the Elements, Pergamon Press: Great Britain, 1984.
- [4] LEE, J. D., Química Inorgânica não tão Concisa; Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1999, cap. 29.
- [5] GSCHNEIDNER JR., K. A., IVANS, C. H. Em Two Hundred Years of Rare Earths; Gschneidner Jr., K. A.; Capellen, J., eds.; North – Holland: Amsterdam, 1987.
- [6] SINHA, S. P., Complexes of the Rare Earths, Pergamon Press: New York, 1966.
- [7] MOELLER, T., The Chemistry of the Lanthanides, Pergamon Texts in Comprehensive Inorganic Chemistry; Pergamon Press: New York, 1975, vol. 26.
- [8] PEARSON, R. G.; Hard and Soft Acids and Bases HSAB 1. Fundamental Principles. J. Chem. Educ. 1968, 45, 581.
- [9] KILBOURN, B. T.; A Lanthanide Lanthology, Molycorp, Inc., White Plains: New York, 1993.
- [10] JUDD, B.R., Optical Absorption Intensities of Rare Earth Ions, Phys. Rev., v. 127, p. 750 , 1962.
- [11] OFELT, G.S., Intensities of Crystal Spectra of Rare Earth Ions, J. Chem. Phys., v. 37, p. 511, 1962.

- [12] QUIRINO, W.G., Espectroscopia Óptica de Vidros Tetrafosfatos Dopados com Yb^{3+} , Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora- Juiz de Fora, Brasil, 2003.
- [13] KAI, J., Desenvolvimento de sistemas luminescentes à base dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos de terras raras, Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 2009.
- [14] BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S. Luminescence phenomena involving metal enolates. In: Patai series: The chemistry of metal enolates, Cap. 3, John Wiley & Sons Ltd., 2009
- [15] WEISSMAN, S.I. Intramolecular energy transfer – The fluorescence of complexes of europium. J. Chem. Phys., v.10, p.214–217, 1942.
- [16] CROSBY, G.A., WHAN R.E., ALIRE, R.M., Intramolecular energy transfer in rare earth chelates – Role of triplet state, J. Chem. Phys. v. 34. p. 743, 1961.
- [17] KLEINERMAN, M.L., Energy Migration in Lanthanide Chelates, J. Chem. Phys., v. 51, p. 2370, 1969.
- [18] 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.55–87, 1990.
- [19] BRINEN, J. S., HALVERSON, F., LETO, J. R., Photoluminescence of Lanthanide complexes. 4. Phosphorescence of Lanthanum compounds, J. Chem. Phys, v. 42 p. 4213, 1965.
- [20] HELLER, A., WASSERMAN, E., Intermolecular Energy Transfer From Excited Organic Compounds To Rare-Earth Ions In Dilute Solutions, J. Chem. Phys, v. 42, p. 949, 1965.
- [21] SAMELSON, H., LEMPICKI, A., BROPHY, V.A., BRECHER, C., Laser Phenomena In Europium Chelates . I. Spectroscopic Properties of Europium Benzoylacetonate, J. Chem. Phys., v. 40, p. 2547, 1964.
- [22] QUIRINO, W. G., LEGNANI, C., CREMONA, M., LIMA, P.P., JUNIOR, S.A., MALTA, O.L., White OLED using beta-diketones rare earth binuclear complex as emitting layer, Thin Solid Films v. 494, p. 23-27, 2006.
- [23] QUIRINO, W. G., LEGNANI, C., CREMONA, M., ADATI, R. D., LIMA, S. A. M., DAVOLOS, M. R., Electroluminescence of a Device Based on Europium Beta-

Diketonate With Phosphine Oxide Complex, *Thin Solid Films*, v. 515, p. 927-931, 2006.

[24] MUKKALA, V. M., KANKARE, J. J., New 2,2'-Bipyridine Derivatives And Their Luminescence Properties With Europium(III) and Terbium(III) Ions, *Helvetica Chimica Acta*, v. 75, p. 1578, 1992.

[25] BLASSE, G., DIRKSEN, G. J., SABBATINI, N., PERATHONER, S., LEHN, J. M., ALPHA B., Luminescence Processes In $[Tb.cntnd.bpy.bpy.bpy]^{3+}$ Cryptate – A Low Temperature Solid-State Study, *J. Phys. Chem.*, v. 92, p. 2419, 1988.

[26] REYES, R.G., Dispositivos eletroluminescentes baseados em complexos lantanídeos, Tese de Doutorado, Departamento de Física, Pontifícia Universidade Católica - Rio de Janeiro, 2004.

[27] LATVA, M., TAKALO, H., MUKKALA, V. M., MATACHESCU, C., RODRIQUEZ-UBIS, J. C., KANKARE, J., Correlation Between The Lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yield, *J. Lum.*, v. 75, p. 149-169, 1997.

[28] LEGNANI, C, REYES, R, CREMONA, M, BAGATIN, I. A, TOMA, H. E., Tunable blue organic light emitting diode based on aluminum calixarene supramolecular complex , *Applied Physics Letters*, v. 85, p.10-12, 2004.

[29] BINNEMANNS, K. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, v.35, c.225 (Eds. K.A. Gschneidner Jr., J.-C. G. Bünzli, V.K. Pecharsky). Elsevier, Amsterdam, p.107–272, 2005.

[30] SÁ, G.F.; MALTA, O.L.; DONEGÁ, C.D.; SIMAS, A.M.; LONGO, R.L.; SANTA-CRUZ, P.A.; SILVA JR., E.F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord. Chem. Rev.*, v.196, p.165–195, 2000.

[31] BÜNZLI, J-C.G.; CHOPPIN, G.R. Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences — Theory and Practice. Amsterdam: Elsevier, 1989.

[32] PURUSHOTHAM, D.; RAMACHANDRA RAO , V.; RAGAVAVA RAO, S.V. Studies on Rare Earth 11,3-diketonatos. *Anal. Chim. Acta*, v.33, p.182–197, 1965.

[33] MALTA, O.L., BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S.; GONGALVES 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.

[34] MALTA, O.L.; SILVA, F.R.G.E. A theoretical approach to intramolecular energy transfer and emission quantum yields in coordination compounds of rare earth ions. *Spectrochim. Acta A*, v.54, p.1593–1599, 1998.

[35] 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.

[36] LEWIS, G.N., Valence and the structure of atoms and molecules. New York: Chemical Catalog Co. 172 p. 1923.

[37] KOSHIMURA, H., SAITO, J., OKUNO, T., Effect of Substituents on the Keto-Enol Equilibrium of Alkyl-substituted β -Diketones. *Bull. Chem. Soc.Jpn.* v. 46, p. 632, 1973.

[38] BURDETT, J.L., ROGERS, M.T., Keto-enol tauterism in beta dicarbonyls studied by nuclear magnetic resonance spectroscopy. 1. Proton chemical shifts + equilibrium constants of pure compounds, *J. Am. Chem. Soc.* v. 86, p. 2105, 1964..

[39] PASHKEVICH, K.I., SALOUTIN, V.I., POSTOVSKII, Fluorine-containing Beta-Diketones, I., *Uspekhi Khimii*, Russian Chem. Rev. v. 50, p.180, 1981.

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

[41] FILIPESCU, N., SAGER, W.F., SERAFIN, F.A., Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer. 2. Fluorescence Spectra of Europium + Terbium Beta- Diketone Chelates, *J.Phys.Chem.*, v.68, p. 3324-3346, 1964.

[42] 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.509–534, 2009.

[43] MALTA, O.L.; CARLOS, L.D. Intensities of 4f–4f transitions in glass materials. *Quím. Nova*, v. 26, p. 889–895, 2003.

[44] CHELEBAEVA, E., LARIONOVA, J., GUARI, Y., FERREIRA, R.A.S.,

CARLOS, L.D., PAZ, F.A.A., TRIFONOV, A., GUERIN, C., Luminescent and Magnetic Cyano-Bridged Coordination Polymers Containing 4d-4f Ions: Toward Multifunctional Materials. *Inorg. Chem.* v.48, p.5983-5995, 2009.

[45] BLASSE, G.; GRABMAIER, B.C. *Luminescent Materials*, Berlin: Springer-Verlag, 1994.

[46] FILIPESCU, N., KAGAN, M.R., MCAVOY, N., SERAFIN, F.A., Fluorescent Properties of Rare Earth Chelates in Vinylic Hosts. *Nature*, v.196, p.467-468, 1962.

[47] FORSTER, P. L.; LUGAO, A. B.; BRITO, H. F.; PARRA, D. F. Calorimetric investigations of luminescent films polycarbonate (PC) doped with europium complex $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97, 497-502, 2009.

[48] PARRA, D. F.; MUCCIOLO, A.; BRITO, H. F.; THOMPSON, L. C. Optical characteristics of the Eu^{3+} - β -diketonate complex doped into epoxy resin. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, p. 412-419, 2003.

[49] PARRA, D. F., BRITO, H. F., MATOS, J. R., DIAS, L. C. Enhancement of the luminescent intensity of the novel system containing Eu^{3+} - β -diketonate complex doped in the epoxy resin", *Journal of Applied Polymer Science*, v. 83, p. 2716-2726, 2002.

[50] 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. *Radiation Physics and Chemistry*, v. 79, p. 347-349, 2010.

[51] KAI, J.; PARRA, D.F.; BRITO, H.F. Polymer matrix sensitizing effect on photoluminescence properties of Eu^{3+} - β -diketonate complex doped into poly-3-hydroxybutyrate (PHB) in film form. *J. Mater. Chem.*, v18, p.4549-4554, 2008.

[52] 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.2148-2154, 2005.

[53] PARRA, D.F.; BRITO, H.F.; MATOS, J.D.; DIAS, L.C. Enhancement of the luminescent intensity of the novel system containing Eu^{3+} - β -diketonate complex doped in the epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.*, v.83, p.2716-2726, 2002.

[54] 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.865–870, 2004.

[55] Encyclopedia of polymer science and engineering, Wiley-Interscience, 2- Ed., New York, v. 11, p. 648-718, 1968.

[56] 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.

[57] ARAÚJO, E. S., Degradação e estabilidade radiolítica do Policarbonato, Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1993.

[58] TERENCE, M. C., Efeito da radiação gama no policarbonato nacional Durolon FN2200, Dissertação de mestrado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1996.

[59] WANG. Y, Advances in Photochemistry, in: D.C. NECKERS, D.H. VOLMAN, G. VON BUNAU , v.19, Wiley, New York, 1995.

[60] DAVIDGE, H. Poly-N-vinylcarbazole. II. Preparation, moulding and dielectric properties. J. Appl Chem, v. 9, p. 553-560, 1959.

[61] PEARSON, J.M. Vinylcarbazole Polymers in: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, New York, 1989

[62] PENWELL, R.C.; GANGULY, B.N.; SMITH, T.W. Poly(N-vinylcarbazole): A selective review of its polymerization, structure, properties, and electrical characteristics. J Macromol Sci, PartC: Macromol Rev, v. 13. p. 63-160, 1978.

[63]HOEGL, H. On Photoelectric Effects in Polymers and Their Sensitization by Dopants. J.Phys. Chem. V.69, p. 755 – 766, 1965.

[64] SCHMIDT, P., DYBAL, J., TURSKA, E., KULCZYCKI, A., Conformational structure of bisphenol A polycarbonate studied by infra-red spectroscopy, Polymer, v. 32, 1862, 1990.

[65] YE, S., CHEN, S., L., FANG, LU, Y, Multifunctional praseodymium-coordinated polycarbonate films, J.Mater.Chem., v. 20, p. 3827–3830, 2010.

[66] DAVIS, A., GOLDEN, J.H., Application of Gas Chromatography to Characterisation and Thermal Degradation of a Polycarbonate, J Gas Chromatogr, v. 5, p. 81, 1967.

[67] 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.

- [68] DAVIS, A., GOLDEN, J.H., Stability of Polycarbonate, J Macromol Sci Rev Macromol Chem, v.C 3., p. 49, 1969.
- [69] MCNEILL, I.C., RINCON, A., Thermal-degradation of polycarbonates – Reaction conditions and reaction- mechanisms, Polym Degrad Stab, v. 39, p. 13, 1993.
- [70] MCNEILL, I.C., RINCON, A., Degradation studies of some polyesters and polycarbonates. 8. Bisphenol A Polycarbonate, Polym Degrad Stab, v. 31, p. 163, 1991.
- [71] MONTAUDO, G., PUGLISI, C., Thermal-decomposition processes in bisphenol-A polycarbonate, Polym Degrad Stab, v. 37, p. 91, 1992.
- [72] BALLISTRERI, A., MONTAUDO, G., PUGLISI, C., SCAMPORRINO, E., VITALINI, D., CUCINELLA, S., Intumescent flame retardants for polymers .4. The polycarbonate aromatic sulfonates system, J Polym Sci Polym Chem; v. 26, p. 2113, 1988.
- [73] PUGLISI, C., STURIALE, L., MONTAUDO, G., Thermal decomposition processes in aromatic polycarbonates investigated by mass spectrometry, Macromolecules v. 32, p. 2194, 1999.
- [74] PUGLISI, C., SAMPERI, F., CARROCCIO, S., MONTAUDO, G., MALDI-TOF investigation of polymer degradation. Pyrolysis of poly(bisphenol A carbonate), Macromolecules, v. 32, p. 8821, 1999.
- [75] CARROCCIO, S., PUGLISI, C., MONTAUDO, G., Mechanisms of thermal oxidation of poly(bisphenol A carbonate), Macromolecules, v. 35, p. 4297, 2002.
- [76] MONTAUDO, G., CARROCCIO, S., PUGLISI, C., Thermal oxidation of poly(bisphenol A polycarbonate) investigated by SEC/MALDI, Polym Degrad Stab, v.77, p. 137, 2002.
- [77] MONTAUDO, G., CARROCCIO, S., PUGLISI, C., Thermal and thermoxidative degradation processes in poly(bisphenol a polycarbonate), J Anal Appl Pyrolysis, v. 64, p. 229, 2002.

- [78] 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.
- [79] LEE, L.H., Mechanisms of thermal degradation of phenolic condensation polymers .1. Studies on thermal stability of polycarbonate, *J Polym Sci*, v. 2, p. 2859, 1964.
- [80] UPADHYAY, P., RAMRAKHIANI, M., BISEN, D.P., Photoluminescence and electroluminescence studies of polyvinyl carbazole films, *J. Lum.*, v. 128, p. 1595, 2008
- [81] LIANG, C., LI, W., HONG, Z., LIU, X., PENG, J., LIU, L., LU, Z., XIE, M., LIU, Z., YU, J., ZHAO, D., Energy transfer process from polymer to rare earth complexes, *Synthetic Met.*, v. 91, p. 151, 1997.
- [82] HU, B., YANG, Z., KARASZ, F. E., Electroluminescence of pure poly(N-vinylcarbazole) and its blends with a multiblock copolymer, *J. Appl. Phys.*, v. 76, p. 2419, 1994.

9. ANEXOS

Em praticamente todos os aspectos estudados encontraram-se resultados positivos e significativos durante o período de desenvolvimento do trabalho. Isto propiciou a publicação de diversos trabalhos em congressos, e artigos em periódicos internacionais.

Effects of gamma radiation on the photoluminescence properties of polycarbonate matrices doped with terbium complex

P.L. Forster^a, D.F. Parra^{a,*}, J. Kai^b, D.M. Fermino^a, H.F. Brito^b, A.B. Lugao^a

^a Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP, Cidade Universitária, 05508-000 São Paulo, SP, Brazil

^b Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, 05508-900 São Paulo, SP, Brazil

ABSTRACT

Luminescent films containing terbium complex $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ (acac = acetylacetonate) doped into a polycarbonate (PC) matrix were prepared and irradiated at low-dose gamma radiation with ratio of 5 and 10 kGy. The PC polymer was doped with 5% (w/w) of the Tb^{3+} complex. The thermal behavior was investigated by utilization of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry analysis (TGA). Changes in thermal stability due to the addition of doping agent into the polycarbonate matrix. Based on the emission spectra of PC:5% $\text{Tb}(\text{acac})_3$ film were observed the characteristic bands arising from the $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_j$ transitions of Tb^{3+} ion ($j = 0-6$), indicating the ability to obtain the luminescent films. Doped samples irradiated at low dose of gamma irradiation showed a decrease in luminescence intensity with increasing of the dose.

© 2009 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Trivalent rare-earth (RE^{3+}) complexes have singular spectroscopic properties due to the long decay time of luminescence, very narrow band emission lines, large Stokes shift between excitation and emission of the RE^{3+} ion, (Arnaud and Georges, 2003; Bunzli and Piguet, 2002; Evans et al., 2006; Lehn, 1990; Malta et al., 1998; Uekawa et al., 1998). In addition, the high luminescence emission efficiency of the RE^{3+} complexes is attributed to the high absorption coefficient of ligands and efficient energy transfer from the triplet (T) state of the ligand to energy levels of the RE^{3+} ion (Brito et al., 1999; Teotonio et al., 2004). Acetylacetonate anion (acac^-) is an excellent antenna that acts as bidentate chelate protecting the terbium ion. There is a possibility to increase the luminescence efficiency of this β -diketonate by partial substitution of coordinated water molecules by other ligands that operate as co-sensitizer in the energy transfer of rare earths systems (Parra et al., 2003).

Usually, the luminescent Tb^{3+} complexes present the energy transferred ligand to metal ion from the triplet state T of ligand to the excited energy $^5\text{D}_4$ level of terbium ion, showing the luminescent transitions to the ground state manifold $^7\text{F}_j$ ($j = 0-6$) (Teotonio et al., 2004; Bunzli and Piguet, 2002; Parra et al., 2004). In general, the most intense transition of Tb^{3+} ion is the energy level $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, corresponding to a green emission band near 546 nm.

The hard acid character of rare-earth ions has a strong affinity for the compounds that contain fluoride, oxygen and nitrogen as donor atoms make possible utilize as dopant in the host polycarbonate (PC) matrices. Recent research has developed luminescent materials doped into a polymeric matrix (Parra et al., 2003, 2005, 2006; Soares-Santos et al., 2003). Polycarbonate has excellent optical properties, such as transparency and ratio of refractive indices, low water absorption and high glass transition temperature, around 145 °C. The carbonyl groups present in polycarbonate can coordinate the rare-earth complex, a property that makes polycarbonate an interesting matrix for this purpose.

In this present work, we report the preparation and characterization of terbium complex doped in polycarbonate matrix. The films were irradiated with low doses of gamma radiation (5 and 10 kGy). The doping effect of the $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ complex into the PC film has also investigated. Photoluminescence behavior of the doped system indicates the interaction of the Tb^{3+} ions with the polymeric system.

2. Experimental

2.1. Synthesis

The polycarbonate used was obtained from Bayer Corporation, (Makrolon®), in the form of cylindrical cut granules ($\varnothing$ 2–3 mm, length 2–3 mm). The $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ complex was prepared by addition of terbium chloride aqueous solution to acetylacetonate

* Corresponding author. Tel.: +55 11 3133 9347.
E-mail address: dfparra@ipen.br (D.F. Parra).

ethanol solution of 1:3 molar ratio; followed by addition of concentrated ammonium hydroxide until around pH~7.

The luminescent system containing the polymer doped with the terbium complex in concentration of 5% was prepared by dissolving the polymer in THF, then mixing it with the required amount of the luminescent Tb^{3+} complex dissolved in acetone. The homogeneous solutions were heated at around 60 °C until total evaporation of solvents. The mixture was cast into a pyrex recipient and left to dry in air. The doped films were then cut in slices that were irradiated and analysed.

2.2. Measurements

Thermogravimetric (TG) curves were obtained with an SDTA-822 thermobalance (Mettler Toledo), using samples of about 2 mg in sapphire crucibles, under flowing nitrogen atmosphere (50 mL min^{-1}), at heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$ in inert atmosphere.

Heat flow curves were obtained using a differential scanning calorimeter model DSC822e (Mettler Toledo) in an aluminum crucible with 2 mg of the sample, in a flowing nitrogen atmosphere, and a heating rate of $10^\circ\text{C min}^{-1}$. The DSC apparatus was calibrated with In metal (m.p. 156.61°C ; $\Delta H = 28.4 \text{ J g}^{-1}$).

The excitation and emission spectra of luminescent films were recorded at room temperatures in a SPEX Fluorolog-2 spectrofluorimeter, model FL212, double grating 0.22 m SPEX monochromators, and a 450 W Xenon lamp as the excitation source. Irradiation took place in a 6917.4 Ci ^{60}Co Gamma Cell 220 from Atomic Energy of Canada Ltda (AECL), with, operating at 5.72 kGy h^{-1} . The doses applied in the $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ samples were 5 and 10 kGy.

3. Results and discussion

3.1. Thermal properties

The TGA results showed a loss mass single event for all $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ doped systems in comparison with the undoped PC resin (Fig. 1). The TG curves obtained under inert atmosphere showed a decrease of the decomposition temperature of the doped polymeric films, indicating lower thermal stability when

compared to the undoped polymeric sample, 382 and 369°C , respectively.

The TG of $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ systems showed no mass loss in the range of $90\text{--}130^\circ\text{C}$, suggesting the absence of water molecules in the system doped with the hydrated complex, $[\text{Tb(acac)}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. The formation of the luminescent polymeric system could occur via interaction of oxygen atom of the polycarbonate with the Tb^{3+} ion. In addition, comparing to previous work, the thermal stability of doped system $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ is increased in comparison with $[\text{Tb(acac)}_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ complex (Parra et al., 2002).

The gamma irradiation effect was observed on the thermal behavior of the $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ doped system at 5 and 10 kGy. It is observed that the thermal stability of the irradiated films increases when comparing with the non-irradiated $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ system, suggesting the occurrence of crosslink as effect of irradiation. On the other hand, there is no significant alteration between profiles of thermal decomposition curves of $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ system irradiated at low doses of 5 and 10 kGy.

The DSC curves presented in Fig. 2 show the glass transition event of irradiated doped polymeric systems compared with non-irradiated $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ film. The glass transition temperatures were 104, 94 and 93.6°C for unirradiated, 5 and 10 kGy, respectively, while undoped PC has T_g temperature at 140°C indicating the decrease in both comparison. In this aspect, the doping of Tb(acac)_3 complex changed physically the polycarbonate polymeric matrix.

3.2. Photoluminescent investigation

Fig. 3 shows the excitation spectra of $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ polymeric systems with non-irradiated and low dose of gamma irradiated (5 and 10 kGy) recorded at room temperature (298 K), under emission at $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ transition (546 nm). The broaden band observed in spectral range of 250–375 nm of non-irradiated $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ film is assigned to the acetylacetonate ligand and PC polymer (Fig. 3a). At low dose of gamma irradiation (5 and 10 kGy) the excitation spectra for the irradiated gamma films (Fig. 3b and c) present a splitting of the absorption broadband (Fig. 3a) into two peaks. However, the narrow bands from intraconfigurational 4f transitions of the Tb^{3+} ion are absent.

The emission spectra of $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ systems were recorded in the 450–700 nm range under excitation at around 323 nm are

Fig. 1. Thermal decomposition curves (TGA) of films, under N_2 atmosphere: (a) undoped PC, (b) non-irradiated $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$, (c) $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ irradiated at 5 kGy dose and (d) $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ irradiated at 10 kGy dose.

Fig. 2. Differential scanning calorimetry curves (DSC) of films, under N_2 atmosphere: (a) undoped PC, (b) non-irradiated $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$, (c) $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ irradiated at 5 kGy dose and (d) $\text{PC:5\%Tb(acac)}_3$ irradiated at 10 kGy dose.

Fig. 3. Excitation spectra of PC:5%Tb(acac)₃ films recorded at room temperature, under emission monitored at 546 nm, with following doses of gamma irradiation: (a) sample non-irradiated (b) sample irradiated at 5 kGy and (c) sample irradiated at 10 kGy.

Fig. 4. Emission spectra of PC:5%Tb(acac)₃ films recorded at room temperature, under excitation at 323 nm, with following doses of gamma irradiation: (a) sample non-irradiated (b) sample irradiated at 5 kGy and (c) sample irradiated at 10 kGy.

shown in Fig. 4. These spectra show the emission bands corresponding to the electronic transitions $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$) of the Tb³⁺ ion, where the most intense transition is assigned to the $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ transition around 546 nm. All the broaden emission bands arising from the intraconfigurational 4f of Tb³⁺ ion indicate the interaction between the Tb³⁺-complex and PC polymer. Besides, the emission spectra of the PC:5%Tb(acac)₃ films (Fig. 4b and c) under low dose of gamma irradiation of 5 and 10 kGy (w/w) present a decreasing in the luminescence intensity of terbium ion with increasing of gamma irradiation. On the other hand, the PC:5%Tb(acac)₃ systems without gamma irradiation exhibits the highest (Fig. 4a).

4. Conclusion

The doped PC:5%Tb(acac)₃ system showed lower thermal stability compared to the polycarbonate resin matrix. Based on the profiles of thermal decomposition curves of PC:5%Tb(acac)₃ system irradiated at low doses of 5 and 10 kGy present similar thermal behavior.

The emission spectral profiles of the PC:5%Tb(acac)₃ system show broaden band assigned to the $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ transitions of Tb³⁺ ion ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5$ and 6), indicating the interaction between the Tb³⁺-complex and PC polymeric matrix. Moreover, when the PC:5%Tb(acac)₃ systems undergo gamma irradiation of 5 and 10 kGy (w/w) is observed a decreasing for the luminescence intensities of the Tb³⁺ ion. On the other hand, The PC:5%Tb(acac)₃ shows a high intensity green emission, suggesting that this polymeric system can acts as efficient light conversion molecular devices (LCMDs).

Acknowledgements

The authors are grateful to Embrarad/CBE, CNPq-RENAMI, CNEN, FAPESP and CAPES agencies for financial support.

References

- Arnaud, N., Georges, J., 2003. Comprehensive study of the luminescent properties and lifetimes of Eu³⁺ and Tb³⁺ chelated with various ligands in aqueous solutions: influence of the synergic agent, the surfactant and the energy level of the ligand triplet. *Spectrochim. Acta A* 59, 1829–1840.
- Brito, H.F., Carvalho, C.A.A., Malta, O.L., Passos, J.J., Menezes, J.F.S., Sinisterra, R.D., 1999. Spectroscopic study of the inclusion compound of β -cyclodextrin and tris(dibenzoylmethane)europium(III) dehydrate. *Spectrochim. Acta Part A* 55, 2403–2410.
- Bunzli, J.C.G., Piguet, C., 2002. Lanthanide-containing molecular and supramolecular polymeric functional assemblies. *Chem. Rev.* 102, 1897–1928.
- Evans, R.C., Douglas, P., Winscom, C.J., 2006. Coordination complexes exhibiting room-temperature phosphorescence: evaluation of their suitability as triplet emitters in organic light emitting diodes. *Coord. Chem. Rev.* 250, 2093–2126.
- Lehn, J.M., 1990. Perspectives in supramolecular chemistry—from molecular recognition towards molecular information-processing and self-organization. *Angew. Chem. Int. Engl.* 29, 1304–1319.
- Malta, O.L., Brito, H.F., Menezes, J.F.S., Gonçalves e Silva, F.R., Donegá, M.C., Alves, C.M.S., 1998. Experimental and emission quantum yield in the compound Eu(thenoyltri-fluoroacetate)₃. 2(dibenzyl sulfoxide). *Chem. Phys. Lett.* 282, 233–238.
- Parra, D.F., Mucciolo, A., Duarte, D.G., Brito, H.F., Lugao, A.B., 2006. Characterization and photoluminescence properties of diglycidyl methacrylic resin doped with the Eu³⁺ beta-diketonate complex. *Appl. Polym. Sci.* 100, 406–412.
- Parra, D.F., Brito, H.F., Matos, J.D., Dias, L.C., 2002. Enhancement of the luminescent intensity of the novel system containing Eu³⁺-beta-diketonate complex doped in the epoxy resin. *Appl. Polym. Sci.* 83, 2716–2726.
- Parra, D.F., Brito, H.F., Lugao, A.B., 2005. Influence of the gamma irradiation on photoluminescence properties of DGMA doped with Eu³⁺-beta-diketonate complex. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B* 236, 235–240.
- Parra, D.F., Brito, H.F., 2004. Green luminescence system containing a Tb³⁺-beta-diketonate complex doped into epoxy resin as sensitizer. *Appl. Polym. Sci.* 94, 865–870.
- Parra, D.F., Mucciolo, A., Brito, H.F., Thompson, L.C., 2003. Optical characteristics of the Eu³⁺-beta-diketonate complex doped into epoxy resin. *J. Solid State Chem.* 171, 412–419.
- Soares-Santos, P.C.R., Nogueira, H.I.S., Felix, V., Drew, M.G.B., Ferreira, R.A.S., Carlos, L.D., Trindade, T., 2003. Novel lanthanide luminescent materials based on complexes of 3-hydroxyisobutyric acid and silica nanoparticles. *Chem. Mater.* 15, 100–108.
- Teotonio, E.E.S., Felinto, M.C.F.C., Brito, H.F., Malta, O.L., Trindade, A.C., Najjar, R., Streck, W., 2004. Synthesis, crystalline structure and photoluminescence investigations of the new trivalent rare earth complexes (Sm³⁺, Eu³⁺ and Tb³⁺) containing 2-thiophenecarboxylate as sensitizer. *Inorg. Chim. Acta* 357, 451–460.
- Uekawa, M., Miyamoto, Y., Ikeda, H., Kaifu, K., Nakaya, T., 1998. Synthesis and properties of europium complexes with β -diketonate ligands for organic electroluminescent devices. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 71, 2253–2258.

Calorimetric investigations of luminescent films polycarbonate (PC) doped with europium complex $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Pedro Lima Forster · Ademar Benevolo Lugao ·
Hermi Felinto Brito · Duclerc Fernandes Parra

ICTAC2008 Conference
© Akadémiai Kiadó, Budapest, Hungary 2009

Abstract Polymers doped with rare earth complexes are advantaged in film production for many applications in the luminescent field. In this luminescent polycarbonate (PC) films doped with diaquatris(thenoyltrifluoroacetate)europium(III) complex $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ were prepared and their calorimetric and luminescent properties in the solid state are reported. The thermal behavior was investigated by utilization of differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG). Due of the addition of rare earth $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ into PC matrix, changes were observed in the thermal behavior concerning the glass transition and thermal stability. Characteristic broadened narrow bands arising from the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ transitions ($J = 4-0$) of Eu^{3+} ion indicate the incorporation of the Eu^{3+} ions in the polymer. The luminescent films show enhancement emission intensity with an increase of rare earth concentration in polymeric matrix accompanied by decrease in thermal stability.

Keywords Luminescent films · Polycarbonate ·
Rare earths · Thenoyltrifluoroacetate · Thermal behavior

Introduction

Rare earth β -diketonate complexes are of particular interest, since these complexes show intense luminescence [1]. In the luminescent field, Eu^{3+} is the rare earth ion is the most investigated. The main advantage of use Eu^{3+} as luminescence probe to study the composition of the first coordination sphere is the non-degeneracy of the $^5\text{D}_0$ and $^7\text{F}_0$ levels. In the Eu^{3+} complexes energy is primarily transferred from the ligand triplet to the $^5\text{D}_0$ level from which luminescent transitions to the ground state manifold $^7\text{F}_J$ ($J = 0-4$) are observed in the red spectral region. The most intense transition of Eu^{3+} is the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ transition, corresponding to a red emission band at 615 nm [2].

Built materials that combine simple methods of synthesis and high luminescent properties became more attractive in the last years. Luminescent systems based on rare earths doped into polymeric matrices have been explored for many researches [3–7] and have been interesting due to the combination of unique spectroscopic properties from rare earth complexes associated to physical and chemical properties intrinsic properties from polymers. Nowadays, there is continuous interest in the potential applications of rare earth complexes to obtain high luminescent materials for fluorescent labels, organic light-emitting diodes (OLEDs), biological imaging and sensor devices [2–12].

Polycarbonate (PC) has excellent properties for example optical properties as high clarity, transparency and ratio of refractive indices, low water absorption, exceptional impact resistance, toughness and high glass transition temperature (T_g) in the range of 413–428 K. Whereas below of T_g PC retain their properties differentially than other amorphous thermoplastics that are brittle and stiff. The presence of benzene rings and quaternary carbon

P. L. Forster (✉) · A. B. Lugao · D. F. Parra
Chemistry and Environmental Centre, Institute of Energetics
and Nuclear Researches, National Commission of Nuclear
Energy, IPEN/CNEN-SP, Prof. Lineu Prestes, Av., 2242,
CEP 05508-000, São Paulo, SP, Brazil
e-mail: plforster@usp.br

H. F. Brito
Department of Fundamental Chemistry, Chemistry Institute,
University of São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748,
CEP 05508-000, São Paulo, SP, Brazil

atoms on the polymeric structure make PC to forms bulky and stiff chains that enhance rigidity.

In this work luminescent films of PC doped with di-aquatrakis(thenoyltrifluoroacetate)europium(III) complex $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ were prepared and their calorimetric and luminescent properties in the solid state are reported. The ratio of the complex $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ were 1, 2, 5 and 7% (mass/mass).

Experimental

Materials

The PC sample is originated from Bayer (Germany) (Makrolon® 2458), cylindrically cut granules (diameter 2–3 mm, length 2–3 mm) with glass transition temperature of 412 K.

The rare earths complex $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ was prepared by addition of europium chloride aqueous solution to TTA ligand in ethanol solution 1:3 molar ratio followed by addition of concentrated ammonium hydroxide around pH ~ 7 .

The luminescent system containing the polymer doped with europium complex in percentages were prepared by dissolving the polymer in tetrahydrofuran (THF) and mixing it with the required amount of the luminescent Eu^{3+} complex dissolved in acetone. The homogeneous solutions were heated at 313 K for 10 min and the solvent was evaporated at around 333 K.

Measurements

Thermogravimetric curves (TG) were obtained with an SDTA-822 thermobalance (Mettler Toledo) using samples at about 5 mg in sapphire crucibles under dynamic nitrogen atmosphere (50 mL min^{-1}), heated from 298 to 923 K at heating rate of 10 K min^{-1} in inert (N_2) and/or oxidative atmospheres. Heat flow curves were obtained using a Differential Scanning Calorimeter, model DSC822e (Mettler Toledo) under nitrogen atmosphere, at a heating rate of 10 K min^{-1} , in the 253–493 K temperature range. The differential scanning calorimetry (DSC) apparatus was calibrated with In (mp = 429.61 K, $\Delta H = 28.4 \text{ J g}^{-1}$).

The excitation and emission spectra of the samples in form of films were recorded at room temperature in SPEX Fluorolog-2 spectrofluorimeter, model FL212 system, double grating 0.22 SPEX monochromators, 450 W Xenon lamp as excitation source.

Elemental analysis of carbon and hydrogen were determined by the usual microanalytical procedures using a PerkinElmer Model CHN 2400.

Results and discussion

Elemental analysis

The europium content was determined by complexometric titration with EDTA in methanol. The carbon and hydrogen contents were estimated by microanalytical procedures: The C, H and Eu percentage values calculated/for the complex were: [C: 33.85/33.52; H: 1.89/1.88; Eu: 17.85/17.16] in agreement with the $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ general formula.

Luminescent properties

Polymers are interesting matrix for rare earths β -diketonate complexes owing to synthesis facility, and the possibility to

Fig. 1 Excitation spectrum of $\text{PC}:\text{Eu}(\text{TTA})_3$ complex at 615 nm emission wavelength at room temperature

Fig. 2 A schematic structure of rare earth complex $\text{Eu}(\text{TTA})_3$ doped into polycarbonate matrix

Fig. 3 Emission spectrum of PC:Eu(TTA)₃ with ratio 5%, excitation at 350 nm wavelength at room temperature

absorb light and channels it to the europium(III) ion. The incorporation of luminescent material consists in the use of one polymer matrix and the luminescent complex as doping agent.

The excitation spectrum of doped polymers (Fig. 1) was recorded in the 250–420 nm range at 298 K (room temperature) with emission monitored at 615 nm corresponding to the hypersensitive $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ transition. The spectral region of 280–420 nm was assigned by an intense broadband attributed to the thenoyltrifluoroacetate ligand enveloped with the narrow bands from Eu^{3+} ions of the schematic structure represented in Fig. 2.

The emission spectrum in Fig. 3 was recorded in the range 550–720 nm at 298 K (room temperature) under excitation of 350 nm. The characteristic polymer emission band is absent suggesting an efficient intramolecular energy transfer from polymer to the rare earth ion evidencing that polymer acts as co-sensitizer in the luminescent system.

The emission spectrum of the PC:Eu(TTA)₃ 5% system exhibits broadened bands arising from excited 5D_0 state to ground 5F_J states ($J = 0-4$) of Eu^{3+} ion while the narrow bands are typical of the precursor complex in the emission

Fig. 4 Thermal decomposition of doped systems PC:Eu(TTA)₃ x% where **a** x = 0, **b** x = 1, **c** x = 2, **d** x = 5, and **e** x = 7

Table 1 TG data of the PC:Eu(TTA)₃ systems under a nitrogen (N₂) atmosphere and heating rate 10 K min⁻¹

System	Onset (K)	Mass loss/residue (%)
Polycarbonate	661.0 ± 0.5	77/23
PC: Eu(TTA) ₃ 1%	648.0 ± 0.5	77/23
PC: Eu(TTA) ₃ 2%	644.0 ± 0.5	76/24
PC: Eu(TTA) ₃ 5%	560.0 ± 0.5	75/25
PC: Eu(TTA) ₃ 7%	512.0 ± 0.5	73/27

spectrum. This difference between complex precursor and the complex doped into the polymer is due to inhomogeneous line broadening of the intraconfigurational 4f-transitions, effect of the interaction between polymer and europium ion.

Thermogravimetric analysis

Thermogravimetric analysis (TG) was used to measure the mass loss of the sample. The measurement was obtained by raising the temperature at a steady rate until the system is substantially decomposed. The knowledge of thermodynamic properties is essential to understand mechanisms of chemical synthesis of the complexes and concerning theoretical research in rare-earth science and technology for relevant applications [13].

The thermal degradation curves (under N₂ atmosphere) showed a single mass loss event for the four doped PC systems: Eu(TTA)₃ in comparison to PC resin (Fig. 4). The curve profiles of doped systems are similar to that of undoped system. Table 1 shows the onset temperature values of these events and reported the mass loss in

Fig. 5 Thermoxidative decomposition of doped systems PC:Eu(TTA)₃ x% where **a** x = 0, **b** x = 1, **c** x = 2, **d** x = 5, and **e** x = 7

percentage. The results report that PC:Eu(TTA)₃ 1 and 2% systems show that their onset temperatures decreased by 13 and 16 K, respectively. The intense decrease of 103 and 140 K were observed for the 5 and 7% of doping, respectively, and it reports some perturbation of thermal stability of doped systems on this concentration.

The thermal degradation curves (in O₂ atmosphere) showed two loss mass events for the four doped polycarbonate:Eu(TTA)₃ systems in comparison to PC resin (Fig. 5). The curve profiles of doped systems are similar to that of undoped system. The corresponding thermogravimetric data are collected in Table 2.

Table 2 TG data of the PC:Eu(TTA)₃ systems under a oxygen (O₂) atmosphere and heating rate of 10 K min⁻¹

System	Tonset 1 (K) (O ₂)	Tonset 2 (K) (O ₂)	Mass loss/residue (%)
Polycarbonate	621.0 ± 0.5	732.0 ± 0.5	97/2
PC: Eu(TTA) ₃ 1%	617.0 ± 0.5	736.0 ± 0.5	96 /3
PC: Eu(TTA) ₃ 2%	609.0 ± 0.5	754.0 ± 0.5	98/2
PC: Eu(TTA) ₃ 5%	572.0 ± 0.5	709.0 ± 0.5	97 /2
PC: Eu(TTA) ₃ 7%	514.0 ± 0.5	681.0 ± 0.5	94/5
Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂	336.0/508.0 ± 0.5	695.0 ± 0.5	54/45

Fig. 6 DSC curves of PC:Eu(TTA)₃ x% systems obtained in an inert (N₂) atmosphere at a heating rate of 10 K min⁻¹: x = 0 (a), 1% (b), 2% (c), 5% (d), and 7% (e)

The results indicate that PC:Eu(TTA)₃ systems show similar profile to that of PC but are less resistant to oxidation. The onset temperatures decrease as consequence of some perturbation of thermal stability of doped systems at each concentration.

The TG/DTG measurements of doped systems PC:Eu(TTA)₃ showed absence of the mass loss event associated to the complex [14–16] and was observed as a single step event in the 363–403 K temperature range of the hydrated complex. This fact indicates the interaction between the complex Eu(TTA)₃ and PC via replacement of two water molecules by coordination of Eu³⁺ with oxygen of the carbonyl C=O polymer groups. It was observed that thermal and thermoxidative degradation are accelerated by the increasing concentration of Eu(TTA)₃ complex, but, in other hand, it could be observed that thermal stability of Eu(TTA)₃ was increased in the polymer matrix.

Glass transition changes

The DSC curves in Fig. 6 show the displacement of glass transition (T_g of the PC) from 412 to 390, 398, 402 and 390 K for doped systems of PC:Eu(TTA)₃ 1, 2, 5 and 7%, respectively. These results show decrease in the glass transition in the doped systems. In the coordination between the Eu(TTA)₃ complex and the PC, the complex acts with plasticizer effect between the polymer chains.

Conclusions

The PC:Eu(TTA)₃ doped systems show similar thermal profiles in comparison to the PC resin. Increasing Eu(TTA)₃ complex concentration on the doped polymeric system thermal and thermoxidative degradation are accelerated compared to the thermal behavior of PC. In the other hand polymeric matrix protected the rare earth complex raising the thermal stability of doped system PC:Eu(TTA)₃ in comparison with thermal behavior of rare earth complex. The coordination proposed between Eu(TTA)₃ and PC occurs via interaction Eu–O by substitution of two water molecules.

This coordination also may explain the phenomenon of increasing the emission intensity, since water molecules acts as suppressor of luminescence. Plasticizer effect in the polymer was also consequence of the rare earth complex interaction.

Acknowledgements The Authors acknowledge for IPEN/CNEN-SP (Nuclear and Energetic Research Institute, National Commission of Nuclear Energy), Eleosmar Gasparin, Department of Fundamental Chemistry from Chemistry Institute, University of São Paulo, Brazil and CNPQ for project 303322/2006.

References

1. K Binnemans. Rare-earth beta-diketonates. In: Gschneidner KA Jr, Bunzli J-CG, Pecharsky V editors. Handbook on the physics and chemistry of rare earths, Chap. 225, vol. 35. Amsterdam: Elsevier; 2005. p. 107–272.
2. Malta OL, Brito HF, Menezes JFS, Gonçalves e Silva FR, Alves S Jr, Farias FS Jr, et al. Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetate)₃ 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. *J Lumin.* 1997;75:255–68.
3. Parra DF, Mucciolo A, Brito HF. Green luminescence system containing a Tb³⁺-β-diketonate complex doped in the epoxy resin as sensitizer. *J Appl Polym Sci.* 2004;94:865–70.
4. Parra DF, Brito HF, Matos JR, Dias LC. Enhancement of the luminescent intensity of the novel system containing Eu³⁺-β-diketonate complex doped in the epoxy resin. *J Appl Polym Sci.* 2002;83:2716–26.
5. Parra DF, Mucciolo A, Brito HF, Thompson LC. Optical characteristics of the Eu³⁺-β-diketonate complex doped into epoxy resin. *J Solid State Chem.* 2003;171:412–9.
6. Soares-Santos PCR, Nogueira HIS, Felix V, Drew MGB, Ferreira RAS, Carlos LD, et al. Novel lanthanide luminescent materials based on complexes of 3 hydroxypicolinic acid and silica nanoparticles. *Chem Mater.* 2003;15:100–8.
7. Bonzanini R, Dias DT, Girotto EM, Muniz EC, Baesso ML, Caiut JMA, et al. Spectroscopic properties of polycarbonate and poly(methyl methacrylate) blends doped with europium (III) acetylacetonate. *J Lumin.* 2006;117:61–7.
8. de Sá GF, Malta OL, de Mello Donega C, Simas AM, Longo RL, Santa-Cruz PA, et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. *Coord Chem Rev.* 2000;196:165–95.
9. Niyama E, Brito HF, Cremona M, Teotonio EES, Reyes R, Brito GES, et al. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu³⁺-dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands. *Spectrochim Acta A.* 2005;61:2643–9.
10. Hemmälä IA. Application of fluorescence in immunoassays. New York: Wiley; 1991.
11. Buono-Core GF, Li H, Marciniak B. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. *Coord Chem Rev.* 1990;99:55–87.
12. Silva FRG, Menezes JFS, Rocha GB, Alves S Jr, Brito HF, Malta OL. Emission quantum yield of europium (III) mixed complexes with thenoyltrifluoroacetate and some aromatic ligands. *J Alloys Compd.* 2000;303:364–70.
13. Kido J, Okamoto Y. Organo lanthanide metal complexes for electroluminescent materials. *Chem Rev.* 2002;102:2357–69.
14. Liu BP, Tan ZC, Nan ZD, Liu P, Sun LX, Xu F, et al. Calorimetric study and thermal analysis of [ErY(Ala)₄(H₂O)₈](ClO₄)₆ (Ala=ALANINE). *J Therm Anal Calorim.* 2003;71:623–8.
15. Ionashiro EY, Bannach G, Siqueira AB, de Carvalho CT, Rodrigues EC, Ionashiro M. 2-methoxybenzylidenepyruvate with heavier trivalent lanthanides and yttrium(III). *J Therm Anal Calorim.* 2008;92:953–9.
16. Lyszczyk R. Comparison of thermal properties of lanthanide trimellitates prepared by different methods. *J Therm Anal Calorim.* 2008;93:833–8.