

AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

DESENVOLVIMENTO DE MARCADOR ÓPTICO PARA PROCESSAMENTO DE POLIOLEFINAS

LEONARDO GUEDES MARCHINI

Dissertação apresentada como parte do requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Materiais.

Orientadora:

Dr^a Duclerc Fernandes Parra

São Paulo 2013

"Que o teu trabalho seja perfeito para que, mesmo depois da tua morte, ele permaneça."

Leonardo da Vinci

Aos meus pais, Sidney Marchini e Terezinha Guedes Marchini, por que sem eles nada disto seria possível, por que eles são a razão do meu viver. A Juliana Guedes Marchini Torquato, minha irmã, por me apoiar, proteger e acreditar que tudo seria possível. A minha sobrinha. Micaela Guedes Marchini Torquato. A Aline Zani Balarini, pela paciência, amor, apoio incondicional e por sempre acreditar em mim. Em memória de Geraldo Tavares que muito me ensinou sobre a vida e que com certeza esta em um lugar especial no céu.

AGRADECIMENTOS

A Dr^a Duclerc Fernandes Parra por tudo, pela orientação, pelo vasto conhecimento que me foi passado, pela paciência, por confiar e acreditar no projeto.

Ao Dr. Ademar B. Lugão pela oportunidade e apoio.

Ao Eleosmar Gasparin, IPEN-CQMA, Laboratório de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente, pelos ensaios de análise térmica e paciência.

Ao Nelson Buono, IPEN-CQMA, Laboratório de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente, pelos ensaios de extrusão, paciência e conhecimentos passados de extrusão.

Aos amigos do Laboratório de Polímeros do Centro de Química e Meio Ambiente, Msc. Pedro Lima Forster, Msc. Heloísa Augusto Zen, Msc. Henrique P. Ferreira, Msc. Maria José A. Oliveira, Msc. Washigton L. Oliani, Msc. Sandra Scagliusi, Msc. Beth Cardoso e Dr^a Luiza Mello pela ajuda, paciência e companhia nestes 2 anos juntos.

Aos amigos do Laboratório de Química Supramolecular e Nanotecnologia, Dr^a. Maria Claudia França da Cunha Felinto, Dr. José Oscar Willian Vega Bustillos, Dr^a Liana Key Nakamura, Msc. Débora Salum, Msc. Helen G. Brasil, Clarissa Dias, Dr^a Paula P. Paganini pela ajuda, paciência e companhia nestes 2 anos juntos.

Ao CNEN e IPEN pela ajuda, oportunidade e confiança no meu mestrado.

Ao pessoal do Laboratório multiusuário de espectroscopia óptica avançada - LMEOA, do Instituto de Química da UNICAMP – Campinas, São Paulo, pelas análises de Espectrofluorímetro.

DESENVOLVIMENTO DE MARCADOR ÓPTICO PARA PROCESSAMENTO DE POLIOLEFINAS

LEONARDO GUEDES MARCHINI

RESUMO

Pesquisas е publicações sobre polímeros luminescentes vêm sendo desenvolvidas nos últimos anos devido à inovação acadêmica, porém ainda no âmbito nacional possuem aplicação industrial limitada. Marcadores ópticos processados são pouco explorados devido à dificuldade de processamento dos materiais poliméricos luminescentes com estabilidade de luminescência. Os materiais utilizados para o processamento de polipropileno luminescente foram Poliamida 6 (PA6) dopada com complexo sintetizado de [Eu(tta)₃(H₂O)₂] obtida através do processo de diluição do polímero e técnica de derramamento. As poliolefinas, por serem inertes, não se adequam ao procedimento comum de dopagem, assim no presente trabalho, o polipropileno luminescente foi preparado indiretamente por dopagem com poliamida dopada com complexo de európio em processamento por extrusão. As técnicas de caracterização utilizadas foram a Análise Térmica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raios-X (XRD), Espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e estudo das propriedades fotoluminescentes. А blenda PP/PA6:Eu(tta)₃ processada apresentou propriedades luminescentes observadas nas transições intraconfiguracionais de bandas finas 4f⁶- 4f⁶ relativas aos níveis de excitação de energia ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ (394nm), ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{3}$ (415nm), ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{2}$ (464nm), ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$ (525nm) e ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{0}$ (578nm). Tanto a blenda de PP/PA6:Eu(tta)₃ e os filmes de PA6:Eu(tta)₃ quando expostos a luz UV (365nm) apresentaram luminescência vermelha. Os resultados de TG mostraram que sob atmosfera de O₂ o PP dopado PA6:Eu(tta)₃ apresentou maior estabilidade do que o PP puro. Neste trabalho foi possível processar PP/PA6:Eu(tta)₃ com propriedades térmicas e fotoestabilidade, que permitem sua utilização com marcador óptico em processamentos.

Palavras–chave: polímeros luminescentes; terras raras trivalentes; PA6; PP; extrusão dupla rosca; compostos de coordenação; matrizes poliméricas.

DEVELOPMENT OF OPTICAL MARKER FOR POLYOLEFIN PROCESSES

LEONARDO GUEDES MARCHINI

ABSTRACT

Research and publications about luminescent polymers have been developed in the last years for the academic innovation; however the industrial application has been very limited in this area. Processed Optical markers are few explored due to the difficult to process luminescent polymeric materials with stable luminescence. The materials used of processing luminescent polypropylene (PP) were polyamide 6 (PA6) doped with europium complex $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ obtained through the dilution and casting process. Due to their inercy, polyolefins do not fit into the common procedure of doping, in consequence, in this work luminescent polypropylene was indirectly prepared by polyamide 6 doped with europium complex through extrusion process. Product characterization was done using Thermalgravimetry analysis (TG), Differential Scanning Calorimetric (DSC), X-Ray Diffraction (XRD), Infrared spectroscopy (FTIR) and fotoluminescence of emission and excitation. The blend PP/PA6:Eu(tta)₃ presented luminescent properties, after semi-industrial process, as observed in the narrow bands of intraconfiguration transitions– 4f⁶ relatives to energy levels ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ (394nm), ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{3}$ (415nm), ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{2}$ (464nm), ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$ (525nm) e ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{0}$ (578nm) of emission spectrum. Red light of the pellets or film is emitted when excited in UV lamp (365nm). TG results showed under O₂ atmosphere that PP doped with PA6:Eu(tta)₃ was more stable than pure PP. In this work luminescent PP/PA6:Eu(tta)₃ was processed with properties of thermal and photo stability which can be used as optical marker in polymer processing.

Keywords: *luminescent polymers; trivalent rare earth; PA6; PP; extrusion double-screw; coordination compounds, polymer matrix.*

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	3
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
3.	1 Poliamida	4
	3.1.1 Vantagens e desvantagens das poliamidas	5
	3.1.2 Tipos de poliamidas	5
	3.1.3 Polimerização da poliamida 6	6
	3.1.4 Estrutura e propriedades	7
	3.1.5 Área de aplicação das poliamida	10
	3.2 Polipropileno	11
	3.2.1 Propriedades	12
	3.2.2 Aplicações	14
	3.3 Terras Raras	14
	3.3.1 Ligantes beta dicetonados	17
	3.3.2 Luminescência de complexos de terras raras	18
	3.3.3 Aplicações	21
4	MATERIAIS E MÉTODOS	22
	4.1 Materiais	22
	4.2 Métodos	23
	4.2.1 Síntese do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	23
	4.2.2 Síntese dos filmes PA6 dopados com complexo de	
	[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	24

4.2.3 Síntese do PP extrudado com filmes de PA6 x%Eu(tta) ₃	25
4.2.4 Titulação complexométrica	26
4.2.5 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio -	
(CHN)	27
4.2.6 Análise de termogravimetria - (TG)	27
4.2.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)	28
4.2.8 Espectrofotometria no infravermelho	29
4.2.8.1 Espectrômetro de Infravermelho com	
Transformações de Fourier (FT-IR)	30
4.2.9 Espectros de emissão e excitação	32
4.2.10 Difração de raios X	33
4.2.11 Extrusora dupla rosca	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	37
5.1 Complexo de európio [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	37
5.1.1 Titulação complexométrica e análise elementar de	
carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)	37
5.1.2 Análise de termogravimetria (TG)	38
5.1.3 Espectrômetro de Infravermelho com Transformações de	
Fourier (FT-IR)	39

	00
5.1.4 Espectro de emissão e excitação	40
5.1.5 Difração de raios X	41

5.2	PA6	dopada	com	complexo	de	európio	
	[Eu(T	ГА) ₃ (Н ₂ О) ₂]					43
	5.2.1	Análise de termog	gravimetria	ı (TG)			43
	5.2.2	Calorimetria explo	oratória dife	erencial (DSC)			52
	5.2.3	Espectroscopia in	fravermell	no (FT-IR)			55
	5.2.4	Espectro de emise	são e excit	tação			58
	5.2.5	Difração de raios	X				61

5.3 PP extrudado com filmes de PA6 : Eu(tta) ₃	65	5
---	----	---

	5.3.1 Análise termogravimétrica (TG)	65
	5.3.2 Calorimetria Exploratoria Diferencial (DSC)	69
	5.3.3 Espectroscopia infravermelho (FT-IR)	72
	5.3.4 Espectro de emissão e excitação	74
	5.3.5 Difração de raios X	76
6	CONCLUSÕES	82
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	83
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1. Representação das fórmulas moleculares da PA6 e PA 6.6	4
FIGURA 2. Reação generalizada da poliamida	5
FIGURA 3 . Reação de polimerização da PA6 a partir da abertura do anel de ε-Caprolactama por hidrólise	7
FIGURA 4. Estrutura química do PP	11
FIGURA 5. Representação esteroespecíficas do PP	12
FIGURA 6. Arquiteturas do PP molecular e supermolecular	13
FIGURA 7. Distribuição radial da densidade eletrônica dos orbitais 4f, 5s e 5p em íon Pr ³⁺ indicando a blindagem dos elétrons 4f	15
FIGURA 8. Exemplos de diferentes compostos B-dicetonados	18
FIGURA 9. Efeito antena na luminescência de complexos de terra raras	19
FIGURA 10. Diagrama de níveis de energia ilustrando os possíveis processos de transferência de energia intramolecular de compostos de coordenação de íons terras raras. As setas pontilhadas representam transferência de energia e as setas onduladas representam decaimentos não radiativos.	20
FIGURA 44 Favinements Mattley Talada TOA/ODTA 054	20
	28
FIGURA 12. Equipamento Mettler-Toledo DSC 822	29
FIGURA 13. Esquema de um espectrômetro de FT-IR	31
FIGURA 14. Espectrômetro Thermo Nicolet model 6700 FTIR	32
FIGURA 15. Espectrofluorimetro Fluorolog – 3 (Horiba FL3-22iHR320)	33
FIGURA 16. Ilustração de emissão de raios X por um átomo ao incidir sobre o mesmo um elétron de alta energia	34
FIGURA 17. Equipamento Rigaku Mine Flex II	35
FIGURA 18. Extrusora dupla-rosca modelo HAAKE Polylab OS System	36
FIGURA 18. Extrusora dupla-rosca modelo HAAKE Polylab OS System FIGURA 19. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de nitrogênio do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	36 38

FIGURA 21. Espectro de infravermelho (FT-IR) do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.	39
FIGURA 22. Espectro de emissão do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] monitorado no comprimento de onda de excitação λexc.=370	40
FIGURA 23. Espectro de excitação do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] monitorado no comprimento de onda de emissão λ em = 611nm	40
FIGURA 24. Difratograma de raios X do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	41
FIGURA 25. Complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] sem excitação no UV	42
FIGURA 26. Complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] sob excitação no UV (emissão na cor vermelha)	42
FIGURA 27. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de nitrogênio do filme de PA6	43
FIGURA 28. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do filme de PA6	43
FIGURA 29. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de nitrogênio do filme de PA6 dopada com 1% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	44
FIGURA 30. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do filme de PA6 dopada com 1% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.	44
FIGURA 31. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de nitrogênio do filme de PA6 dopada com 5% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	45
FIGURA 32. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do filme de PA6 dopada com 5% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	45
FIGURA 33. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de nitrogênio do filme de PA6 dopada com 10% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂].	46
FIGURA 34. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do filme de PA6 dopada com 10% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	46
FIGURA 35. Mecanismo de termo oxidação das poliamidas	48
FIGURA 36. Oxidação do grupo metileno das poliamidas	49

FIGURA 37. Dissociação do N-acilamidas (imidas)	49
FIGURA 38. Oxidação subsequente do grupo metileno durante a oxidação do PA	50
FIGURA 39. Reticulação da poliamida durante oxidação via pontes de N-N ou C-C	50
FIGURA 40. Decomposição térmica da poliamida 6	51
FIGURA 41. Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio dos filmes de PA6	53
FIGURA 42. Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio do filme de PA6 dopada com 1% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	53
FIGURA 43. Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio do filme de PA6 dopada com 5% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	54
FIGURA 44. Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio do filme de PA6 dopada com 10% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	54
FIGURA 45. Espectro de infravermelho (FT-IR) do filme de PA6 (PA6)	56
FIGURA 46. Espectro de infravermelho (FT-IR) do filme de PA6 dopada com 1% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	56
FIGURA 47. Espectro de infravermelho (FT-IR) do filme dePA6 dopada com 5% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	57
FIGURA 48. Espectro de infravermelho (FT-IR) do filme de PA6 dopada com 10% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$	57
FIGURA 49. Espectros de emissão dos filmes de PA6 dopadas com (1, 5 e 10%) do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] monitorados no comprimento de onda de excitação λ exc.=350	58
FIGURA 50. Espectros de excitação dos filmes de PA6 dopados com (1, 5 e 10%) do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] monitorados no comprimento de onda de emissão λ =616 nm	59
FIGURA 51. Difratograma de raios X da PA6 pura	61
FIGURA 52. Difratograma de raios X da PA6 dopada com 1% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	61

FIGURA 53. Difratograma de raios X da PA6 dopada com 5% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	62
FIGURA 54. Difratograma de raios X da PA6 dopada com 10% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	62
FIGURA 55. Filme de PA6 dopado com complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] sem excitação no UV	64
FIGURA 56. Filme de PA6 dopado com complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] sob excitação no UV (emissão na cor vermelha)	64
FIGURA 57. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de nitrogênio do PP extrudado	65
FIGURA 58. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do PP extrudado	65
FIGURA 59. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de nitrogênio do PP extrudado com a PA6 dopada com 1% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	66
FIGURA 60. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do PP extrudado com a PA6 dopada com 1% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	66
FIGURA 61. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de nitrogênio do PP extrudado com a PA6 dopada com 5% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	67
FIGURA 62. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do PP extrudado com a PA6 dopada com 5% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	67
FIGURA 63. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de nitrogênio do PP extrudado com a PA6 dopada com 10% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	68
FIGURA 64. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do PP extrudado com a PA6 dopada com 10% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	68
FIGURA 65. Curva de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em atmosfera de nitrogênio do extrudado do PP	70
FIGURA 66. Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio do extrudado do PP com a PA6 dopada com 1% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	70

FIGURA 67. Curva de calo atmosfera de nitrogênio do extr complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	rimetria exploratóri udado de PP com a	a diferencial (I a PA6 dopada co	DSC) em om 5% do 71
FIGURA 68. Curva de calo atmosfera de nitrogênio do extru complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	rimetria exploratóri udado de PP com a	a diferencial ([PA6 dopada cor	DSC) em n 10% do 71
FIGURA 69. Espectro de extrudado	infravermelho	(FT-IR)	do PP 72
FIGURA 70. Espectro de infravo dopada com [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	ermelho (FT-IR) do 1%	PP extrudado co do	om a PA6 complexo 73
FIGURA 71. Espectro de in extrudado com a Poliamida [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	fravermelho (FT-IR 6 (PA6) dopada	t) do Polipropile com 5% do	eno (PP) complexo 73
FIGURA 72. Espectro de infravo dopada com [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	ermelho (FT-IR) do 10%	PP extrudado co do	om a PA6 complexo 74
FIGURA 73. Espectros de emise dopados com (1, 5 e 10%) do comprimento de onda de excitad	são dos extrudados complexo [Eu(tta)₃ ção λexc.=350nm	de PP com filme (H ₂ O) ₂] monitor	es de PA6 ados no 75
FIGURA 74. Espectro de excita dopados com (1,5 e 10%) do c comprimento de onda de emiss	ição dos extrudados complexo [Eu(tta)₃(H são λem.= 616nm	de PP com filme l ₂ O) ₂] monitorado	es de PA6 ls no 75
FIGURA75.Difratograma	de raios X	do PP pu	ro 77
FIGURA 76. Difratograma de r com 1% do complexo [Eu(tta) ₃ (F	raios X do PP extru H ₂ O) ₂]	dado com a PA	6 dopada 77
FIGURA 77. Difratograma de ra com 5% do complexo [Eu(tta) ₃ (H	aios X do PP extruc H ₂ O) ₂]	dado com a PA	6 dopada 78
FIGURA 78. Difratograma de ra com 10% do complexo [Eu(tta)₃(aios X do PP extruc (H ₂ O) ₂]	dado com a PA	6 dopada 78
FIGURA 79. PP extrudado com sem excitação no UV	a PA6 dopada com	complexo [Eu(tta	a) ₃ (H ₂ O) ₂]
FIGURA 80. PP extrudado [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂].com excitaç vermelha)	o com a PA6 ão no UV	dopada com (emissão r	complexo na cor

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1. Vantagens e desvantagens da poliamida	5
TABELA 2. Tipos de poliamidas e monômeros utilizados na polimerização de diversas poliamidas	6
TABELA 3.Variação das propriedades que aumentam e diminuem em função de cristalinidade	9
TABELA 4. Características da PA 6	9
TABELA 5 . Temperatura de trabalho da PA 6	10
TABELA 6. Configurações eletrônicas para as terras raras nos estados neutro, divalente, trivalente e tetravalente	16
TABELA 7. Formulação do PP com filmes de PA6 : x%Eu(tta) ₃	26
TABELA 8. Valores calculados e teóricos da titulação complexométrica do complexo de európio	37
TABELA 9. Valores das posições dos principais picos do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ em 2 θ e distância interplanares d(Å)	41
TABELA 10. Valores de T onset em atmosfera de N ₂ e O ₂ do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂] e dos filmes de Poliamida 6 (PA6) dopados com 1, 5 e 10% do complexo [Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂].	47
TABELA 11. Valores de DSC de Pico (°C) e Integral (mJ) dos filmes de Poliamida 6 (PA6) dopados com 1, 5 e 10% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.	55
TABELA 12. Valores de T onset em atmosfera de N ₂ e O ₂ do PP puro extrudado e PP extrudado com filmes de PA6 dopados com 1, 5 e 10% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.	69
TABELA 13. Valores de DSC de Pico (°C) e Integral (mJ) dos extrudados de PP com filmes de PA6 dopados com 1, 5 e 10% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.	72

ABREVIAÇÕES

- TR³⁺ Íon metálico de terra rara trivalente
- UV Ultravioleta
- DCP Peróxido de dicumila
- PA6 Poliamida 6
- PP Polipropileno
- PP extrudado Polipropileno não dopado extrudado
- iPP Polipropileno isotático
- γ- Gama
- α- Alfa
- β- Beta
- ΔH_f Entalpia de fusão
- ρ_a Densidade do PP amorfo
- ρ_c Densidade do PP cristalino
- (Hacac)- acetilacetona
- (Hbzac) benzoilacetona
- (Hbtfac) benzoiltrifluoroacetona
- (Hdbm)- dibenzoilmetano
- (Hhfac) hexafluoroacetilacetona
- (Hbtfac) benzoiltrifluoroacetona
- (Htta) 2-tenoiltrifluoroacetona
- (Hthd) 2,2,6,6-tetrametil-3,5-octanodiona
- (Hfod) 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodiona
- DMCL Dispositivo molecular conversor de Luz
- T Estado tripleto
- S Estado singleto

- TG Análise de termogravimetria
- DSC Calorimetria exploratória diferencial
- DTG Análise térmica diferencial
- FT-IR Espectrômetro de Infravermelho com Transformações de Fourier
- ATR Refletância total atenuada
- DRX Difração de raios-X
- Δt Diferença de temperatura
- λem Comprimento de onda de emissão
- λexc Comprimento de onda de excitação
- Ln(III) Lantanídeo
- TR Terras raras
- Tonset Temperatura de início

1 INTRODUÇÃO

Polímeros luminescentes são produtos sintéticos obtidos a partir da dopagem de um complexo de terra rara em uma matriz polimérica que contenha heteroátomos. A principal vantagem da dopagem é conferir ao polímero a propriedade luminescência característica dos marcadores de ópticos luminescentes ¹⁻⁹. Pesquisas e publicações sobre polímeros luminescentes vêm crescendo nos últimos anos em razão da inovação acadêmica que representam na área de luminescência, porém, suas aplicações a nível industrial ainda possuem um desenvolvimento bem restrito e pouco explorado principalmente dentro de nosso país. As poliolefinas não dispõem de centros reativos para dopagem de um complexo de terra-rara, pois são compostas de cadeias carbônicas saturadas ausentes de heteroátomos e de grupos aromáticos. Desta forma, a obtenção de uma poliolefina luminescente dependerá da possibilidade de se adicionar a esta grupos funcionais que possuam átomos tais como oxigênio, nitrogênio ou fluor entre outros a fim de reagi-los com complexos de terras raras obtendo-se por esta via um material luminescente 1-9. Poliolefinas são "comodities" e largamente empregadas cotidianamente como os polietilenos e polipropilenos. O fenômeno de luminescência em complexo de terras raras, envolvido como propriedade central a ser investigada no presente projeto, tem sido interpretado como sendo efeito de um mecanismo de transferência de energia intramolecular do ligante (absorvedor de energia) para um centro emissor de íon metálico de terra rara trivalente (TR³⁺), ao que segue que a eficiência deste processo é largamente dependente da natureza do ligante que forma o complexo de TR³⁺. Complexos com ligantes tris(β-dicetonatos) possuem alta eficiência de luminescência, atuam como boas antenas no processo de absorção e transferência para o íon de TR³⁺.

Nesse sistema (complexo de terra-rara) a conversão de radiação no ultravioleta (UV) em luz visível ocorre via a sequência: absorção no UV, transferência de energia intramolecular e emissão (luminescência) utilizando um ou mais ligantes (absorvedores) e íons TR^{3+} distintos (emissor). Deste modo, tornou-se possível obter conversão de luz com altas eficiência e intensidade, superando ao mesmo tempo os baixos coeficientes de absorção das transições *4f* – *4f* dos íons Lantanídeos - Ln(III) - e a baixa eficiência quântica de emissão dos

ligantes orgânicos que compõem os seus complexos ^{5,9-11}. A eficiência deste processo é regida por três etapas: 1) A absorção da radiação UV pelo ligante (antena), seguida de processos de decaimento não radiativos internos, populando os estados excitados tripletos desta molécula. 2) A transferência de energia dos estados excitados do ligante para os níveis *4f* do íon TR³⁺. 3) A emissão da radiação pelo íon competindo com processos de decaimento não radiativos.

Há trabalhos publicados com dopagem de complexo de európio em polipropileno e polietileno em forma de filmes e tarugos. A exemplo Pogreb et al (2006) ¹² onde o complexo foi disperso na matriz de poliolefina por técnica de extrusão. As técnicas de caracterização avançadas que foram utilizadas demonstraram que com a dispersão direta de complexo de európio em PP ou PE, há formação de ilhas do complexo pouco disperso na matriz polimérica. Outro trabalho de Pan et al (2006)¹³ descreve a elaboração de filme luminescente por enxertia de poliéster linear insaturado dopado com óxido de európio e não com um complexo orgânico, consequentemente, como resultado a intensidade de luminescência foi muito inferior àquela obtida quando se usa de um complexo dopante na matriz polimérica como é conhecido de nossa experiência em trabalhos anteriores publicados na literatura ^{1-3,5-9}. O autor afirmou que o ambiente de coordenação em torno do íon de terra rara TR³⁺ mudou quando da dispersão porém não apresentou características espectroscópicas em PP. que comprovassem isso. Um terceiro trabalho de Pan et al (2006)¹⁴ tentou por extrusão reativa inserir o complexo de európio na cadeia polimérica de PP, por enxertia ao PP em presença de peróxido de dicumila (DCP). É conhecido que a extrusão reativa em presença de peróxido causa intensa degradação e notou-se que os resultados de emissão na relação sinal/ruído apresentaram uma intensidade muito pequena conforme a mesma publicação registrou. Portanto atribuíram-se as características observadas pelo autor nos resultados da técnica de DSC, à reação com o DCP preferivelmente a qualquer possibilidade de reação do polipropileno com o complexo de európio. Dessa forma foram desenvolvidos, no presente trabalho, técnicas de processamento para polímeros luminescentes a partir de poliolefinas utilizando-se estratégias novas.

2 OBJETIVOS

O trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de marcadores ópticos a partir de poliamida 6 (PA6) luminescente para dopagem indireta de polipropileno (PP).

O desenvolvimento do processo de extrusão para manter a estabilidade de luminescência no polímero planejando-se obter um produto em processo industrial para aplicações em processamentos de polipropileno, entre outros polímeros, ou na obtenção de uma marcação de autenticidade em materiais que necessitem de sua originalidade preservada.

Processar um marcador óptico de poliolefinas com menor quantidade de complexo de európio dopado no polímero cujo resultado da luminescência seja visível e intenso quando excitado sob luz UV.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Poliamida

O desenvolvimento inicial das poliamidas (PA), ou também conhecido como náilon, palavra derivada do inglês nylon. A primeira poliamida foi sintetizada a partir da policondensação de hexametileno diamina com ácido adípico pela empresa DuPont, por um químico chamado Wallace Hume Carothers, no ano de 1935. A produção comercial para aplicação de fibras têxteis foi iniciada pela DuPont em 1940. No fim do ano de 1930 os químicos alemães iniciaram pesquisas independentes para evitar os direitos das patentes da DuPont, com isso o resultando no lançamento da poliamida 6 (PA 6). As poliamidas 6.6 (PA 6.6) e poliamida 6 (PA 6) – moléculas representadas na figura 1 - são responsáveis pela maior parte da produção das poliamidas. A aplicação de poliamidas como peças plásticas representam 12% da produção total. As poliamidas PA 6.6 e PA 6 e os seus tipos reforçados com fibras de vidro e as demais poliamidas, são considerados os principais plásticos com consumo total de 30% nos Estados Unidos.

O náilon foi importante no mercado textil norte-americano no final da década de 30, principalmente entre as mulheres, afinal as meias de náilon eram mais baratas e melhores do que as de seda, pois não amassavam e secavam muito mais rápido. Apesar de ter sido a primeira fibra têxtil sintética a ser produzida, o náilon continua, até hoje, entre as mais importantes, pois a partir de fios de poliamida fabricam-se os tecidos usados nas meias, nas roupas íntimas, em roupas de banho, e em linhas de pesca, graças à sua resistência ao desgaste e ao tracionamento¹⁵.







PA 6.6 – poli(hexametilenoadipamida)

FIGURA 1. Representação das fórmulas moleculares da PA6 e PA 6.6^{46,47}.

3.1.1 Vantagens e desvantagens das poliamidas

As poliamidas possuem propriedades que fazem delas materiais mais nobres, técnicos e versáteis. Todas as poliamidas são higroscópicas, isto é absorvem água, porém, são altamente impermeáveis a gases (CO, CO₂, O₂, N₂, NH₃, etc.)¹⁵. Na tabela 1 descrevem-se as vantagens e desvantagens da poliamida.

TABELA 1. Vantagens e desvantagens da poliamida ¹⁵.

Vantagens	Desvantagens
Dispensa usinagem e rebarbação	Limite na temperatura de trabalho
São mais leves	Baixa resistência a ácidos inorgânicos
Alta resistência à fadiga	Baixa resistência a álcoois aromáticos
Boa resistência ao impacto	
Alta temperatura de fusão	
Baixo coeficiente de atrito	
Resistência a intempéries	
Ótimas propriedades mecânicas	
São recicláveis	

3.1.2 Tipos de poliamidas

Poliamidas são polímeros cristalinos tipicamente produzidos por condensação de diácido e diamina. A figura 2 mostra a reação geral onde o grupo ácido –COOH reage com o grupo amina –NH₂ para formar a amida. A poliamida é formada na polimerização em que a água é subproduto ¹⁶. A tabela 2 apresenta monômeros usados para obtenção de poliamidas específicas.



FIGURA 2. Reação geral das poliamidas ¹⁶.

As propriedades dos polímeros são determinadas pelo grupo R e R' dos monômeros. Todas as poliamidas tendem a absorver umidade a qual pode afetar suas propriedades, pois a água tende a agir como um plastificante e assim afetar significativamente nas propriedades plásticas do polímero ¹⁶.

Tipos de Poliamidas	Monômeros usados
PA 6	Caprolactama
PA 11	Acido amino undecanóico
PA 12	Acido amino láurico
PA 6.6	1,6-Hexametileno diamina e ácido
	adípico
PA 6.10	1,6-Hexametileno diamina e ácido
	sebácico
PA 6.12	1,6-Hexametileno diamina e ácido
	dodecanodióico
PA 6.66	Copolímero com base na PA 6 e PA
	6.6
PA 4.6	1,4-Diaminobutano e ácido adípico

TABELA 2. Tipos de poliamidas e monômeros utilizados na polimerização de diversas poliamidas ¹⁶.

Porém, a ênfase do nosso trabalho é a poliamida 6, a qual será utilizada em processamento de poliolefinas.

3.1.3 Polimerização da poliamida 6

A PA 6 pode ser obtida a partir da hidrólise da caprolactama, com abertura de anel, formando a cadeia e em etapas sucessivas de polimerização por condensação e adição, figura 3^{48,17}.



FIGURA 3 . Reação de polimerização da PA6 a partir da abertura do anel de ε-Caprolactama por hidrólise 48,17.

A ε-caprolactama reage com a água e é parcialmente convertida em ácido ε-aminocapróico ou sal de náilon que reage com a ε-caprolactama à 250°C liberando água para a produção da poliamida.

3.1.4 Estrutura e propriedades

A PA6 é alifática e linear, e com isso, é classificada como termoplástico. Contém grupos amida polares (-CONH-) com espaçamento regular, e por isso cristaliza por grande atração intermolecular. As cadeias poliméricas também possuem cadeias alifáticas que levam a uma certa flexibilidade na região amorfa. A combinação de grande atração intercadeias nas zonas cristalinas e flexibilidade nas zonas amorfas faz com que esse polímero seja tenaz acima de suas temperaturas de transição vítrea^{18,19}. O alto grau de cristalinidade da poliamida depende do arranjo das cadeias moleculares, se o arranjo for alta e tridimensionalmente ordenado, o polímero terá um alto grau de cristalinidade o que depende, em primeira instância, da concentração dos grupos amida e da simetria molecular. As unidades repetitivas mais curtas entre os grupos amida (-CONH-) permitem às cadeias poliméricas se colocarem numa conformação zigzag planar compacta, com ligações de hidrogênio entre elas ¹⁵.

Quando as unidades repetitivas são mais longas, isto é, maior distância entre os grupos repetitivos (-CONH-), como exemplo a PA 11, diminuem a atração molecular (menor cristalinidade e menor ocorrência de ligações de hidrogênio) e, consequentemente, reduzem a capacidade de cristalização, e também as propriedades do polímero, em relação à resistência mecânica e térmica. Porém, apresentam superior resistência à absorção de água. As poliamidas de unidades repetitivas mais curtas (maior número de ligação de hidrogênio), tal como no caso de PA6 e PA6.6, apresentam altos valores de absorção de água em relação às PA 6.10, PA 11 e PA 12^{18,17}. A influência do grau de cristalinidade das poliamidas é marcante nas propriedades físicas do material, porém, o efeito da cristalinidade dificilmente pode ser discutido independentemente da absorção de água pelas poliamidas, devido à natureza higroscópica das ligações hidrogênio que se transformam em hidroxilas. A presença de água funciona como plastificante no polímero, separando as cadeias moleculares e diminuindo a cristalinidade e a temperatura de transição vítrea (Tg) do polímero de um valor da ordem de 50 °C para 0 °C. Consequentemente, se reduz, por um lado, a rigidez e a resistência à fluência dos náilons, e por outro lado, aumenta-se a resistência ao impacto e a tenacidade dos mesmos. A absorção de água interfere na cinética de cristalização dos náilons. A Tg da PA 6.6 rigorosamente seca é da ordem de 50 °C, e com absorção normal de umidade este valor é reduzido para, aproximadamente, abaixo da temperatura ambiente. Isto influi na cinética de cristalização pósmoldagem, que prossegue muito lentamente, resultando em efeitos de encolhimento pós-moldagem que irão estabilizar somente num período não inferior a dois anos. No caso de PA6 este efeito negativo é menos marcante ^{15,17}.

Na tabela 3 apresenta-se propriedades que aumentam e diminuem em função da cristalinidade do polímero, no caso a poliamida ^{49,17}.

TABELA 3. Variação das propriedades que aumentam e diminuem em função de cristalinidade ^{49,17}.

Propriedades que aumentam	Propriedades que diminuem
Densidade	Alongamento na ruptura
Módulo de elasticidade	Resistência ao impacto
Resistência a tração	Tenacidade
Dureza e resistência a abrasão	Expanção térmica
Tm e Tg	Permeabilidade
Estabilidade dimensional	Resistência a fadiga
Resistência química	
Resistência elétrica	

A tabela 4 apresenta os valores de algumas das principais características físicas da PA 6^{17, 50, 51}.

TABELA 4. Características da PA 6.

Propriedades	PA6
Temperatura de fusão (°C)	215-225
Densidade (g.cm ⁻³)	1,13
Resistência a tração (MPa)	70-80
Absorção a água (%)	1,1 -2,3
Resistência a flexão (MPa)	120
Impacto Charpy com entalhe (kJ.M ⁻²)	5,0
Flamabilidade	V2
Modulo de flexão (MPa)	2900

A temperatura de fusão das poliamidas permite que sejam utilizadas em temperaturas de trabalho relativamente altas. Na tabela 5 são apresentadas as temperaturas limites de trabalho da PA 6.

TABELA 5. Temperatura de trabalho da PA 6²⁰.

Poliamida	Trabalho	Trabalho	Temperatura de	
	contínuo(°C)	esporádico (°C)	fusão (°C)	
PA6	80-100	140-160	217-223	

As poliamidas não possuem estabilidade à oxidação quando submetidas ao calor e aos raios ultravioletas na presença de ar. A exposição prolongada ao ar causa amarelamento acompanhando o fenômeno de degradação e a sensibilidade à oxidação é muito alta quando a poliamida encontra-se no seu estado fundido ¹⁷.

3.1.5 Área de aplicação das poliamidas

As poliamidas apresentam excelente combinação de propriedades físicas e mecânicas, que incluem o grau de resistência alta a abrasão, coeficiente de atrito baixo, resistência ao impacto, resistência a solvente, possui um custo relativamente competitivo devido a grande capacidade de produção mundial dos seus monômeros, fabricados principalmente para atender o grande consumo das fibras têxteis ^{17, 20, 52}.

As poliamidas possuem diversos tipos de aplicação tais como na indústria têxtil, automobilística, elétrica, construção e móveis e na engenharia mecânica leve e de precisão. Na indústria automobilística as poliamidas são dos tipos reforçados com fibra de vidro. Incluem-se maçanetas, puxadores, painéis e componentes de fechaduras das portas dos veículos. Aplicações no compartimento do motor englobam recipientes para água, óleo lubrificante, carcaças de filtros de gasolina, ventoinhas do radiador, caixas de água do radiador, sistemas de aquecimento/ resfriamento do carro, entre outros. Usos em geral, em sistemas ou regiões onde temperaturas altas são atingidas e por isso as poliamidas são indicadas, pois possuem características principais de alta

resistência mecânica sob condições de fadiga e impacto repetitivo, resistência a temperaturas elevadas em ambientes agressivos de serviço e custo relativamente baixo da resina. Uma aplicação que se desenvolveu bastante nos últimos anos foram calotas de rodas de PA6 reforçadas tanto com fibra de vidro e também com carga mineral, em que uma temperatura alta é gerada, quando a roda é freada, e transferida para a calota, se a calota não resistir à temperatura ela se desprende da roda, por isso a poliamida vem sendo muito utilizada pelo fato de resistir às altas temperaturas. Na indústria elétrica, os tipos de PA 6 e PA 6.6 reforçados com fibra de vidro e aditivos anti-chama são empregados para a confecção das carcaças de ferramentas elétricas manuais, coberturas de interruptores, plugues, conectores e carcaças dos tambores de máquinas de lavar automáticas. Na indústria de engenharia mecânica leve e de precisão, as poliamidas 6 e 6.6 destacam-se, principalmente, na fabricação (por moldagem ou usinagem) de engrenagens, rolamentos, mancais e buchas de vedação e de impacto, onde diversos tipos não carregados e outros reforçados com fibra de vidro e/ou agentes lubrificantes (grafite, teflon e bissulfeto de molibdênio) são empregados de acordo com o tipo de solicitação mecânica e ambiente de serviço¹⁵.

3.2 Polipropileno

O Polipropileno (PP) (figura 4) foi descoberto nos anos de 1950. Em 1953 Ziegler descobriu que o polietileno poderia ser preparado com a mistura de sais de metais e sais de metais de transição. Giulio Natta teve sucesso na preparação do PP usando catalisador de Ziegler com capacidade de obter e caracterizar PP isotático por fracionamento. Em 1957 o PP começou a ser produzido comercialmente. Na prática o termo PP significa PP isotático que é obtido por catálise segundo Ziegler-Natta⁴⁰.



PP (polipropileno)

FIGURA 4. Estrutura química do PP⁴⁰.

3.2.1 Propriedades

O PP devido à presença de grupos metila (CH₃) pode formar diferentes configurações esteroespecíficas: isotáctica, sindiotáctica ou atáctica, como representado na figura 5⁴¹.





Dependendo de sua configuração ocorre a cristalização do polímero em um polímero semicristalino que possui importante contribuição da fase amorfa. A taxa de cristalização do PP isotático (iPP) é da ordem de 30 a 65%. Essa variação depende de vários fatores como: cinética de cristalização, massa molar, distribuição de massa molar, presença de aditivos, grau de orientação molecular e do efeito de cisalhamento na indução de cristalização ⁵³.

O PP isotático é o mais comum entre os PP's comercializados. Possui uma estrutura de cristais onde a forma Alfa (α) é a mais predominante no polímero e em quantidades menores , Beta (β) e Gama (γ). A estrutura cristalina alfa apresenta uma conformação helicoidal das cadeias de PP que se arranjam em uma célula unitária monocíclica, figura 6⁴¹.

No estado cristalino, o iPP normalmente possui configurações do tipo lamelar e esferulítica da fase α. As lamelas são cadeias moleculares dobradas, que formam aglomerados. A temperatura de fusão no equilíbrio de um PP isotático, de alto peso molecular na fase alfa, encontra-se em uma faixa bastante larga que varia de 180 a 220 °C. A entalpia de fusão do iPP é de $\Delta H_f = 209 \text{ kg}^{-1}$ e a temperatura de transição vítrea é ao redor de -3,2 °C. A densidade, que também depende do grau de cristalinidade, apresenta valores variados: para material 100% amorfo, $\rho_a = 0,859 \text{ g.cm}^{-3}$ a 0,855 g.cm⁻³; para material cristalino, $\rho_c = 0,936 \text{ g.cm}^{-3}$ a 0,946 g.cm^{-3 55}.





As resinas de PP, assim como a maioria das poliolefinas, são resistentes a muitos solventes e produtos químicos. São fortemente atacadas pelos ácidos inorgânicos fortes, como o ácido nítrico fumegante à temperatura ambiente e o ácido sulfúrico 98% a 600 °C.

3.2.2 Aplicações

O uso do PP em aplicações automobilísticas é devido a características como a versatilidade do material, facilidade de processamento, grande resistência a ruptura por flexão e fadiga, e menor densidade. O PP apresenta boas condições de substituição dos plásticos de engenharia comumente utilizados na indústria automobilística.

Também pode ser utilizado em: embalagens de massas, biscoitos, potes de margarina, seringas descartáveis, equipamentos médico-cirúrgicos, fibras, fios têxteis, utilidades domésticas e etc. Em função de sua resistência à fadiga é muito empregado em caixotes e engradados plásticos, para transporte de bebidas, frutas e alimentos.

3.3 Terras raras

As terras raras correspondem aos 15 elementos do lantânio ao lutécio (La-Lu, Z= 57-71), também se incluem o ítrio (Y, Z=39) e o escândio (Sc, Z=21)^{21,22}. Devido à sua configuração eletrônica os elementos lantanídeos possuem propriedades químicas e físicas semelhantes. A denominação "rara" se deve a dificuldade encontrada na separação desses elementos embora a maioria das terras raras seja abundante como por exemplo, os elementos túlio (Tm) e lutécio (Lu) são terras raras menos abundantes na crosta terrestre com 0,5 ppm e 0,8 ppm, respectivamente, porém, são mais abundantes do que a prata (Ag) com 0,07 ppm e o bismuto (Bi) 0,008 ppm ^{21, 22}.

Uma das características essenciais dos íons TR³⁺ é que a subcamada 'N apresenta menor extensão de distribuição radial comparado com as subcamadas 5s² e 5p⁶. Desta forma, os elétrons 4f^N encontram–se protegidos do ambiente químico devido ao eficiente efeito de blindagem exercido pelas subcamadas 5s² e 5p⁶ (Figura 7). Os espectros dos compostos contendo íons terras raras no estado sólido, ou em solução, apresentam bandas de emissão e absorção extremamente

finas e características de cada elemento do grupo dos lantanideos, os quais diferem dos metais de transição d^{23,24}. Uma 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.



FIGURA 7. Distribuição radial da densidade eletrônica dos orbitais 4f, 5s e 5p em íon praseodímio (Pr³⁺) indicando a blindagem dos elétrons 4f ²⁴.

Quando a blindagem do núcleo por um elétron 4f for muito pequena, com o aumento da carga nuclear ao longo da série, a carga efetiva do núcleo sobre os elétrons 4f aumenta, o que provoca uma diminuição dos raios atômicos ou iônicos, e estas sucessivas diminuições constituem a contração dos lantanídeos²⁵. Assim, é observada uma mudança na química dos íons lantanídeos, como, por exemplo, a basicidade dos elementos decresce ao longo da série e esta diferença de basicidade é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos ao longo da série ^{21, 22}.

A tabela 6 apresenta as configurações eletrônicas 4f^N dos íons terras raras nos estados neutro, divalente, trivalente e tetravalente junto com os termos espectroscópicos do estado fundamental. Os raios iônicos de íons TR³⁺ são grandes, com a exceção do íon escândio (Sc³⁺), resultam em um alto número de coordenação. Diferentes dos outros íons trivalentes dos 32 metais de transição do bloco d que usualmente possuem os números de coordenação 4 e 6. Comparado

com os metais de transição do bloco d, no caso dos íons TR³⁺ os números de coordenação podem variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo 8 e 9 os mais comuns ²². Por outro lado, a relação carga raio é relativamente baixa para os íons TR³⁺ devido aos raios iônicos grandes, a polarizabilidade muito pequena desses íons reflete a natureza do caráter iônico das ligações entre os íons terras raras e os ligantes coordenados ²⁴.

Ζ	Símbolo	TR^0	TR ¹⁺	TR ²⁺	TR ³⁺	TR ⁴⁺
57	La	5d ¹ 6s ² (² D _{3/2})	5d ² (³ F ₂)	5d ¹ (² D _{3/2})	$4f^{0}(^{1}S_{0})$	4f ⁰ (¹ S ₀)
58	Ce	$4f^{1}5d^{1}6s^{2}(^{1}G_{4})$	4f ¹ 5d ¹ 6s ¹ (² G _{7/2})	$4f^{2}$ (³ H ₄)	4f ¹ (² F _{5/2})	$4f^{1}(^{2}F_{5/2})$
59	Pr	$4f^{3}6s^{2}$ (⁴ I _{9/2})	$4f^{3}6s^{1}$ (⁵ L ₄)	$4f^{3}$ (⁴ I _{9/2})	4f ² (³ H ₄)	4f ² (³ H ₄)
60	Nd	$4f^{4}6s^{2}$ (${}^{5}I_{4}$)	$4f^46s^1$ (⁶ I _{7/2})	$4f^{4}$ (⁵ I ₄)	4f ³ (⁴ I _{9/2})	$4f^{3}$ (⁴ I _{9/2})
61	Pm	$4f^{5}6s^{2}$ ($^{6}H_{5/2}$)	$4f^{5}6s^{1}$ (⁷ H ₂)	4f ⁵ (⁶ H _{5/2})	4f ⁴ (⁵ I ₄)	4f ⁴ (⁵ I ₄)
62	Sm	$4f^{6}6s^{2}$ (⁷ F ₀)	$4f^{6}6s^{1}$ (${}^{8}F_{1/2}$)	$4f^{6}(^{7}F_{0})$	4f ⁵ (⁶ H _{5/2})	4f ⁵ (⁶ H _{5/2})
63	Eu	$4f^{7}6s^{2}$ (⁸ S _{7/2})	$4f^{7}6s^{1}$ (${}^{9}S_{4}$)	$4f^{7}$ (⁸ S _{7/2})	$4f^{6}(^{7}F_{0})$	$4f^{6}({}^{7}F_{0})$
64	Gd	$4f^{7}5d^{1}6s^{2}(^{9}D_{2})$	$4f^{7}5d^{1}6s^{1}(^{10}D_{5/2})$	$4f^{7}5d^{1}(^{9}D_{2})$	4f ⁷ (⁸ S _{7/2})	4f ⁷ (⁸ S _{7/2})
65	ТЪ	$4f^{9}6s^{2}$ (⁶ H _{15/2})	$4f^{9}6s^{1}$ (⁷ H ₈)	4f ⁹ (⁶ H _{15/2})	$4f^{6}(^{7}F_{6})$	4f ⁶ (⁷ F ₆)
66	Dy	$4f^{10}6s^2$ (⁵ I ₈)	$4f^{10}6s^1$ ($^6I_{17/2}$)	$4f^{10}$ (⁵ I ₈)	4f ⁹ (⁶ H _{15/2})	4f ⁹ (⁶ H _{15/2})
67	Но	$4f^{11}6s^2$ ($^4I_{15/2}$)	$4f^{11}6s^1$ (⁵ I ₈)	$4f^{11}$ (⁴ I _{815/2})	$4f^{10}({}^{5}I_{8})$	$4f^{10}({}^{5}I_{8})$
68	Er	$4f^{12}6s^2$ ($^{3}H_{6}$)	$4f^{12}6s^1$ ($^4H_{13/2}$)	$4f^{12}$ (³ H ₆)	$4f^{11}(^{4}I_{15/2})$	$4f^{11}(^{4}I_{15/2})$
69	Tm	$4f^{13}6s^2$ (⁷ F _{7/2})	$4f^{13}6s^1$ (${}^{3}F_4$)	$4f^{13}$ (² F _{7/2})	$4f^{12}(^{3}H_{6})$	$4f^{12}(^{3}H_{6})$
70	Yb	$4f^{14}6s^2$ ($^{1}S_0$)	$4f^{14}6s^1$ (² S _{1/2})	$4f^{14} (^{1}S_{0})$	4f ¹³ (² F _{7/2})	4f ¹³ (² F _{7/2})
71	Lu	$4f^{14}5d^16s^2(^2D_{3/2})$	$4f^{14}6s^2$ ($^{1}S_0$)	$4f^{14}6s^1(^1S_{1/2})$	$4f^{14}(^{1}S_{0})$	$4f^{14}({}^{1}S_{0})$

TABELA 6. Configurações eletrônicas para as terras raras nos estados neutro, divalente, trivalente e tetravalente ⁵⁷.

As terras raras são classificadas como ácidos duros de acordo com os conceitos de Pearson. Por isto, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente aquelas que contêm oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores.

3.3.1 Ligantes beta dicetonados

Os ligantes β -dicetonas ou 1,3-dicetonas possuem dois grupos carbonila separados por um átomo de carbono, o qual é chamado de carbono- α . Na maioria das β -dicetonas os substituintes no carbono- α são átomos de hidrogênio. São conhecidos poucos exemplos de complexos β -dicetonatos α -substituídos de terras raras. O substituinte do grupo carbonila pode ser grupo alquila, grupo alquila fluorado, grupo aromático ou grupo heteroaromático⁵⁸.

As β -dicetonas geralmente se coordenam aos íons terras raras de modo bidentado, através dos dois átomos de oxigênio do anel enólico, formando um quelato. A carga negativa dos ligantes β -dicetonatos é delocalizada, assim funcionam como ligantes bidentados ⁴.

Os compostos β-dicetona mais conhecidos são: acetilacetona (Hacac), benzoilacetona (Hbzac), benzoiltrifluoroacetona (Hbtfac), dibenzoilmetano (Hdbm), hexafluoroacetilacetona (Hhfac), benzoiltrifluoroacetona (Hbtfac), 2tenoiltrifluoroacetona (Htta), 2,2,6,6-tetrametil-3,5-octanodiona (Hthd) e 6,6,7,7,8,8,8-heptafluoro-2,2-dimetil-3,5-octanodiona (Hfod), suas estruturas químicas são apresentadas na figura 8.

Os compostos β -dicetonatos possuem alto coeficiente de absorção de radiação ultravioleta. São ligantes considerados como de alta eficiência quântica quando em complexos de íons de terras raras TR³⁺, pois transferem energia eficientemente para o metal. A alta estabilidade de quelatos com esse tipo de ligante é conferida pelo fato do ligante fazer duas ligações com átomo de metal central e também porque o ligante possui ligações simples e duplas distribuídas alternadamente, o que acarreta uma delocalização e distribuição uniforme da densidade eletrônica apresentando estrutura estável por ressonância. As β -dicetonas com substituintes aromáticos tem uma absorção de luz mais intensa do que as β -dicetonas apenas com substituintes alifáticos. Os substituintes também tem uma influência sobre a posição dos níveis de energia do ligante (singleto e

tripleto). A posição relativa entre o estado tripleto e os primeiros estados excitados do íon lantanídeo é determinante para que a emissão do sistema seja eficiente. O mais baixo nível de tripleto do ligante deve ser igual ou estar acima do nível de ressonância dos íons terras raras para que ocorra emissão eficiente ⁴².



FIGURA 8. Exemplos de diferentes compostos β -dicetonados.

3.3.2 Luminescência de complexos de terras raras

O alto rendimento quântico de emissão para sistemas moleculares está associado à transferência de energia não radiativa entre os ligantes e o íon terra rara. Este fenômeno foi elucidado por Weissman, onde uma forte luminescência exibida por compostos de terras raras com ligantes orgânicos do tipo β -dicetonatos, salicilatos, picratos, fenolatos, resultaram em bandas de emissão características de transições intraconfiguracionais 4f⁶-4f⁶ provenientes do íon metálico.

Tem crescido o interesse nas propriedades de fotoluminescência de β -dicetonatos de TR³⁺ devido ao sistema atuar como dispositivo molecular
conversor de Luz (DMCL), no qual o ligante opera como um sensibilizador, fenômeno conhecido como "efeito antena". O "Efeito antena " é utilizado para denotar a alta eficiência nos processos de absorção pelos ligantes, transferência de energia intramolecular e emissão pelo íon de TR³⁺ (Figura 9), com o intuito de superar o baixo valor do coeficiente de absorção destes íons.





Sistemas moleculares conversores de luz, baseados em compostos de coordenação de íons TR³⁺, têm potenciais aplicações em novas tecnologias como: fósforos eficientes, fluoroimunoensaios, compostos bioinorgânicos fotossensíveis, dispositivos eletroluminescentes, marcadores fotoluminescentes, sensores ópticos, lasers, etc²⁴. A figura 10 apresenta um esquema típico de diagrama de níveis de energia que ilustra os possíveis canais de transferência da energia intramolecular para compostos de coordenação de terras raras.

Observa-se que após a forte absorção do ligante a partir do estado fundamental singleto S_0 para o estado excitado singleto S_1 podem ocorrer três tipos de processo de transferência de energia intramolecular não radiativas, através dos quais o estado 4f emissor S_1 do íon terra rara pode ser despopulado 4,27,28 : *a*) O estado excitado doador S_1 transfere energia para um estado excitado 4f de maior energia A_4 que decai não radiativamente populando o estado emissor 4f de menor energia A_2 ; *b*) O estado excitado 4f de maior energia A_4 retrotransfere energia para um estado tripleto do ligante de menor energia T_1 o qual

19

transfere energia para os estados 4f de mais baixas energias A_3 ou A_2 ; *c*) O estado excitado S_1 do ligante decai não radiativamente para o estado excitado de menor energia T_1 (cruzamento intersistema), que então transfere energia para os estados 4f de mais baixas energias A_3 ou A_2 do íon TR³⁺⁴.

As evidências experimentais e teóricas indicam que para compostos de coordenação contendo íons európio e térbio trivalentes o processo *c* é operativo comparado com os processos *a* e *b*⁴, embora haja, também, evidências de que para alguns casos a transferência de energia intramolecular direta do estado singleto **S**₁ para o estado **A**₄ é de grande importância (processo *a*)⁴.



FIGURA 10. Diagrama de níveis de energia ilustrando os possíveis processos de transferência de energia intramolecular de compostos de coordenação de íons terras raras. As setas pontilhadas representam transferência de energia e as setas onduladas representam decaimentos não radiativos⁴.

Os processos de decaimento radiativo ocorrem no tempo e suas durações são governadas indiretamente por variáveis que determinam a população do nível emissor, como: regras de seleção das transições, diferença de energia entre os estados excitado e fundamental, supressão da emissão por processos não radiativos, população do nível emissor, etc ²⁴.

3.3.3 Aplicações

Os compostos de TR³⁺ vêm desempenhando funções importantes em diversas áreas do conhecimento. Nos últimos anos, as pesquisas envolvendo estes íons estão voltadas para o desenvolvimento das seguintes áreas: i) novos luminóforos para iluminação ²⁹; ii) dispositivos eletroluminescentes com alta eficiência ³⁰; iii) agente de contraste para ressonância magnética nuclear de imagem ³¹; iv) sonda luminescente para biomoléculas ³²; (v) marcadores para proteínas e aminoácidos ³³ e vi) sensores emissores de luz em fluoroimunoensaios ³⁴. Estas aplicações são devidas à alta intensidade de luminescência observada quando estes compostos são excitados por radiação na região do UV, consequentemente, são classificados como Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL's) ²⁶.

Um grande interesse tem sido demonstrado no sentido de produzir complexos apresentando alta intensidade de luminescência através da escolha de ligantes com alta absortividade molar, que apresentem uma alta eficiência na transferência de energia ligante-metal e que minimizem os processos não radiativos. Neste contexto, os ânions β-dicetonatos têm sido largamente investigados devido a suas altas absortividades molares e por apresentarem estados tripletos (T) logo acima dos estados emissores dos íons TR³⁺, proporcionando a obtenção de complexos altamente luminescentes. Dessa forma, tais compostos têm se mostrado eficientes DMCL's ^{26, 33, 34}.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os materiais utilizados para a realização da síntese do complexo de [Eu(tta)₃(H₂O)₂] foram:

- Cloreto de európio hexahidratado 99,9%, fórmula molecular EuCl₃.6H₂O com peso molecular de 366,41 g.mol⁻¹ da empresa Sigma-Aldrich.
- Tenoiltrifluoroacetona 99,9%, fórmula molecular C₈H₅F₃O₂S com peso molecular de 222,18 g.mol⁻¹ da empresa Sigma-Aldrich.
- Hidróxido de amônio P.A, fórmula molecular NH₄OH com peso molecular de 35,04 g.mol⁻¹ da empresa Synth.
- Álcool etílico P.A, fórmula molecular C₂H₆O com peso molecular de 46,06 g.mol⁻¹ da empresa Vetec.
- Becker de vidro 400 mL da empresa Pyrex.

Os materiais utilizados para a realização da síntese dos filmes de PA6 dopadas com complexo de európio foram:

- Poliamida 6 Zytel® 7301 NC010 com densidade de 1,13 g.mol⁻¹ da empresa DuPont.
- Ácido fórmico 98-100% P.A, fórmula molecular CH₂O₂ com peso molecular de 46,03 g.mol⁻¹ da empresa Vetec.
- Acetona P.A, com fórmula molecular CH₃COCH₃ com peso molecular de 58,08 g.mol⁻¹ da empresa Merck.
- Becker de vidro 400 mL da empresa Pyrex.
- Placa petri de vidro da empresa Pyrex.

Os materiais utilizados para a realização da extrusão do polipropileno com os filmes de PA6 dopadas com complexo de európio foram:

- Polipropileno H612 com índice de fluidez de 1,5 g.10min⁻¹ e densidade (23°C) de 0,905 g.cm⁻³ da empresa Braskem.
- Filmes de poliamida 6 dopada com complexo de európio seccionados.

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

O complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] foi sintetizado a partir de uma solução etanólica de NH4tta preparada pela adição de cerca de 5,0 mL de uma solução aquosa de NH₄OH (6,0 mol.L⁻¹) em uma solução contendo cerca de 6,7 g (0,03 mols) g do composto Htta e 30 mL de etanol. A quantidade de base adicionada foi controlada para garantir a completa desprotonação das moléculas de ligante (pH ~7,0). O pH não pode ultrapassar 7,0 impedindo à formação da espécie Eu(OH)₃ insolúvel. Esta solução foi acrescentada lentamente em uma solução contendo 0,01 mol de EuCl₃·6H₂O e 30 mL H₂O, sob agitação magnética e aquecimento moderado (~50 °C). Iniciou-se a formação do complexo de tenoiltrifluoroacetato de terras raras na forma oleosa amarelada. Após uma hora, acrescentaram-se 200 mL de água destilada mantendo-se sob agitação magnética e aquecimento (~50 °C) durante mais 2 horas. Esta mistura foi mantida em repouso por um período de 48 horas para que ocorresse a precipitação do complexo na forma de um pó fino amarelo claro. O produto foi filtrado, lavado com água, recristalizado em acetona, secado sob vácuo e armazenado em dessecador. O rendimento final variou entre 40 e 60%²⁴.



FLUXOGRAMA 1. Síntese do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

4.2.2 Síntese dos filmes PA6 dopados com complexo de [Eu(tta)₃(H₂O)₂]

Para a realização da síntese dos filmes de PA6 dopadas com complexo de európio foram pesados 0,2g de PA6, posteriormente dissolvido com ácido fórmico em um becker 400 ml e misturado com a solução de acetona e 1, 5 e 10% (%m/m) de complexo de európio em relação à massa de PA6. A solução viscosa formada foi despejada em uma placa Petri e seca em uma estufa a 110 °C por 20 minutos, formando assim um filme no fundo do Petri e posteriormente retirado.



FLUXOGRAMA 2. Dopagem dos filmes de PA6 com o complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

4.2.3 Síntese do PP extrudado com filmes de PA6 : x%Eu(tta)₃

Para a realização da síntese do PP extrudado com filmes de PA6 : x%Eu(tta)₃ foram pesados 2,0 g de PP e foram misturados em um Becker 0,2 g (10% em relação a massa do PP) de filmes de PA6 dopados com 1%, 5% ou 10% de complexo de európio seccionados manualmente. A extrusora do modelo Haake PolyLab OS dupla-rosca foi aquecida em zonas de temperatura de 190/ 195/ 198/ 200/ 205/ 210 °C e ajustada a uma velocidade de rotação da rosca de 100 rpm. Primeiro uma quantidade de PP foi passada na extrusora para que possíveis vestígios fossem retirados da dupla rosca. Depois disso as misturas do PP com filmes de PA6 dopados foram colocados em um funil alimentador e posteriormente processadas em uma quantidade relativamente pequena de PP, obtendo-se na cabeça da extrusora um material extrudado luminescente .

Amostra (filme)	Peso (g)	Amostra (grãos)	Peso (g)	Amostra (extrudado)
PA6 : 1%Eu(tta) ₃	0,200	PP H 603	2,000	PP/ PA6 : 1%Eu(tta) ₃
PA6 : 5%Eu(tta) ₃	0,200	PP H 603	2,000	PP/ PA6 : 5%Eu(tta) ₃
PA6 : 10%Eu(tta)₃	0,200	PP H 603	2,000	PP/ PA6 : 10%Eu(tta)₃

TABELA 7. Formulação do PP com filmes de PA6 : x%Eu(tta)3.



FLUXOGRAMA 3. Diagrama de extrusão do PP com filmes de PA6 dopada com o complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

4.2.4 Titulação complexométrica

As porcentagens em massa dos íons Eu³⁺ na amostra foram obtidas por titulação complexométrica, utilizando–se uma microbureta com solução de EDTA 10 mmol.L⁻¹ como complexante e alaranjado de xilenol como indicador. Uma massa de aproximadamente 10 mg do composto de coordenação (insolúvel em solução aquosa) foi pesada e dissolvida com HNO₃, que então foi aquecida para eliminar o excesso de ácido. À solução resultante, foram acrescentados 5 mL de solução tampão ácido acético/acetato (pH = 4,5), uma gota de piridina e cerca de 10 mg de indicador, conforme descrito na literatura ^{8–10}. A análise de cada

complexo foi feita em quintuplicata (com o intuito de diminuir o erro aleatório da análise) seguindo este mesmo procedimento ²⁴.

4.2.5 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN)

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

4.2.6 Análise de termogravimetria (TG)

A termogravimetria (TG) é uma técnica da análise térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura/ e ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Essa técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc 43.

Os experimentos para avaliar as variações de massa de um dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massa de amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições isotérmicas em temperaturas especificas, etc.)⁴³.

A análise de termogravimetria (TG) do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ foi realizada em equipamento da marca Mettler-Toledo – TGA/SDTA 851, (figura 11). O teste do complexo de európio foi programado para atmosfera de nitrogênio ou oxigênio utilizando faixa de temperatura entre 25 e 1000 °C com taxa de aquecimento 10°Cmin⁻¹. As amostras com massa variando de 2 – 5 mg foram colocadas e pesadas em cadinhos de alumina 40 µL e submetidas a programa de aquecimento. Para as amostras de filmes de PA6 dopados com complexo de európio e os extrudados de PP/PA6 : Eu(tta)₃, porém a faixa de temperatura foi de

27

25 a 700 °C. O gás nitrogênio utilizado na análise possui 99,999% de grau de pureza com nível de oxigênio de 1 ppm da empresa White Martins. O oxigênio utilizado da White Martins possui 99,999% de pureza.



FIGURA 11. Equipamento Mettler-Toledo - TGA/SDTA 851.

4.2.7 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O termo calorimetria exploratória diferencial tem sido motivo de confusão em analise térmica, devido aos diferentes tipos de equipamentos que usam o mesmo nome. Estes instrumentos são baseados em configurações, que podem ser divididas em dois grandes grupos: DSC de fluxo de calor e DSC de compensação de potência.

DSC de fluxo de calor é uma técnica derivada da analise térmica diferencial (DTA). A propriedade física medida também é a diferença de temperatura entre a amostra (A) e o material de referência (R) ($\Delta t = TA - TR$), enquanto ambos são submetidos a uma programação rigorosamente controlada de temperatura. Neste tipo de DSC, amostra e referência são colocadas em cápsulas idênticas, posicionadas sobre um disco termoelétrico e aquecidas por uma única fonte de calor. O calor é transferido para as cápsulas de amostra e referência por meio do

disco, com fluxo de calor diferencial entre ambas as cápsulas sendo controlada por meio de termopares conectados ao disco ⁴³.

As análises foram realizadas no aparelho Mettler-Toledo DSC 822 sob atmosfera de nitrogênio, (figura 12). O programa utilizado foi: aquecimento de 25 a 250 °C à razão de 10 °C min⁻¹. Amostras de 10 - 15 mg foram colocadas em cadinhos de alumínio selados.



FIGURA 12. Equipamento Mettler-Toledo DSC 822.

4.2.8 Espectroscopia no infravermelho

A radiação no infravermelho em frequências inferiores a 100 cm⁻¹ aproximadamente converte-se, quando absorvida por uma molécula orgânica, em energia de rotação molecular. O processo de absorção é quantizado, e, em consequência, o espectro de rotação das moléculas consiste em uma serie de linhas separadas ⁴⁴.

A radiação infravermelho na faixa de aproximadamente 10.000 cm⁻¹ a 100 cm⁻¹ converte-se, quando absorvida por uma molécula orgânica, em energia de vibração molecular. O processo também é quantizado, porém o espectro vibracional aparece como uma série de bandas em vez de linhas, por que cada mudança de nível de energia vibracional corresponde a uma serie de mudanças

de níveis de energia rotacional. São essas as bandas de vibração-rotação que são analisadas, em particular as que ocorrem entre 4000 cm⁻¹ e 400 cm⁻¹. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força de ligações e da geometria dos átomos ⁴⁴.

4.2.8.1 Espectroscopia de Infravermelho com Transformações de Fourier (FT-IR)

A espectroscopia com transformações de Fourier (FT-IR), que se desenvolveu muito na última década, tem várias vantagens sobre instrumentos de dispersão. Radiação contendo todos os comprimentos de onda de interesse (4000 cm⁻¹ - 400cm⁻¹, por exemplo) é separada em dois feixes (figura 13). Um deles permanece fixo e o outro se move (espelho móvel) ⁴⁴.

Fazendo-se variar as distâncias percorridas pelos dois feixes, obtêm-se uma sequencia de interferências construtivas e destrutivas e, consequentemente, variações na intensidade de radiação recebida pelo detector, o chamado interferograma. Uma transformada de Fourier converte o interferograma assim obtido, que esta no domínio do tempo, para a forma mais familiar de um interferograma no domínio de frequências. A variação continua do comprimento do pistão ajusta a posição do espelho B e faz variar a distância percorrida pelo feixe B. A passagem da radiação por uma amostra submete-a a uma faixa larga de energias. Em principio, a análise dessa faixa de radiação que passa pela amostra da origem ao espectro completo no infravermelho ⁴⁵. Existem vantagens no uso de transformações de Fourier, a totalidade de faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo (vantagem de Felgett). Isso permite resoluções extremamente altas ($\leq 0,001$ cm⁻¹) ⁴⁴.

30



FIGURA 13. Esquema de um espectrômetro de FT-IR.

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados na faixa espectral 400 – 4000 cm⁻¹, no espectrômetro Thermo Nicolet model 6700 FTIR, (figura 14). Para obtenção dos espectros do complexo de európio foi utilizado o acessório de refletância total atenuada (ATR) com análise direta da amostra na forma de pó. Para obtenção dos espectros dos filmes de PA6 dopados com complexos de európio foi utilizada a condição de transmitância em filmes colocados no suporte adequado. Para obtenção dos espectros dos espectros dos extrudados de PP/PA6 : Eu(tta)₃, o extrudado foi seccionado em forma de grãos, colocados sobre duas chapas de aço e semi prensados em uma prensa hidráulica (10 ton = 137.89 MPa) com temperatura de 180 °C no tempo de 1 minuto e 30 segundos e após resfriado em um banho de água a 25 °C (30seg).



FIGURA 14. Espectrômetro Thermo Nicolet model 6700 FTIR.

4.2.9 Espectros de emissão e excitação

Os espectros de luminescência (excitação e emissão) foram obtidos a temperaturas ambiente 25 °C em um espectrofluorímetro Fluorolog – 3 (Horiba FL3-22iHR320) com monocromadores duplos de excitação e de emissão, com uma lâmpada de xenônio de 450 W como fonte de excitação, (figura 15). Os espectros de excitação foram obtidos de 250 a 500 nm e os de emissão, de 420 a 750 nm. As curvas de decaimento das emissões não foram obtidas. As fendas de emissão e excitação foram usadas com aberturas entre 0,3 e 1 mm. Todos os dados espectrais foram coletados em um ângulo de 22,5° (face frontal). Todas as medidas de espectrofotometria foram obtidas nos equipamentos pertencentes ao Laboratório multiusuário de espectroscopia óptica avancada - LMEOA, do Instituto de Química da UNICAMP - Campinas, São Paulo. Os espectros de emissão do complexo de európio, PA6 dopadas com complexo de európio e as blendas de PP/PA6 dopadas com complexo de európio foram obtidos com excitação monitorada no estado singleto do ligante, via banda do ligante relativa a absorção do ligante S₀ – S, em λ_{exc} 370 e 350 nm, respectivamente. Os espectros de excitação do complexo de európio, PA6 dopadas com complexo de európio e as blendas de PP/PA6 dopadas com complexo de európio foram registrados a

temperatura ambiente com emissão monitorada na transição hipersensível ${}^{5}D_{0} - {}^{7}F_{J}$ (J=2), λ_{em} =611 nm e 616 nm, respectivamente.



FIGURA 15. Espectrofluorimetro Fluorolog – 3 (Horiba FL3-22iHR320).

4.2.10 Difração de raios X

Macromoléculas e polímeros podem formar cristais da mesma forma que compostos inorgânicos, minerais, etc., com cujas estruturas cristalinas estamos mais familiarizados (como cloreto de sódio, por exemplo). Essa técnica utiliza o espalhamento coerente da radiação X, por estruturas organizadas (cristais), permitindo realizar estudos morfológicos em materiais, determinando a estrutura cristalina e sua fração (percentual) cristalina. Existem métodos alternativos para determinação do percentual de cristalinidade, tais como densidade e Calorimetria exploratória diferencial (DSC). A determinação da célula unitária (menor componente de um cristal), entretanto, é viável apenas por técnicas de difração ⁴³.

No equipamento de difração de raios X a geração de raios X ocorre pelo bombardeamento de um alvo (fonte) com elétrons de alta energia. Ao incidir sobre o alvo, estes elétrons provocam emissão de fótons de radiação X, com características (intensidade e comprimento de onda) dependentes do alvo que esta sendo bombardeado. Como o feixe de elétrons que atinge o alvo emissor de raios X é de alta energia, elétrons próximos ao núcleo (camada K) são ejetados para regiões afastadas do mesmo, seguindo-se um reordenamento eletrônico a partir do espaço gerado pela ejeção daquele elétron. Assim um elétron da camada L passa a ocupar a posição anteriormente ocupada pelo elétron da camada K, e ao fazer isto libera energia na forma de um fóton de radiação X. A figura 16 apresenta, de forma simplificada e esquemática este mecanismo. Uma vez que cada camada eletrônica possui diversos subníveis, diversas emissões são possíveis em termos de energia. Assim, o espectro apresenta uma emissão continua de baixa intensidade, associada aos picos de maior intensidade de emissão⁴³.





O interesse principal é interpretar os difratogramas qualitativamente com o objetivo de obter informação sobre a morfologia estrutural dos sistemas poliméricos preparados, assim como analisar o comportamento da evolução da característica cristalina com a variação de complexo de európio em PA6 e quantidade de PA6 dopadas com complexo de európio em PP.

Os difratogramas do pó de [Eu(tta)₃(H₂O)₂], os filmes de PA6 puro e dopados com complexo e os extrudados de PP puro e dopados com PA6

dopadas com complexo de európio foram obtidos num difratômetro de raios X com fonte de radiação CuKa (I = 1,54056 Å) gerada a 30 kV e 20 mA. A variação de ângulo (2q) foi de 5 a 80° com o passo de 0,05° e tempo de aquisição de 1 s no aparelho Rigaku Mine Flex II, (figura 17). A identificação da fase cristalina e obtenção do tamanho do cristalito foram obtidas com o auxílio do programa de computador PDXL Software (versão 1.8.1.0 da Rigaku).



FIGURA 17. Equipamento Rigaku Mine Flex II.

4.2.11 Extrusora dupla rosca

Os extrudados de PP com PA6 dopada em diferentes concentrações de complexo de európio foram processados na extrusora dupla-rosca modelo HAAKE Polylab OS System (figura 18).



FIGURA 18. Extrusora dupla-rosca modelo HAAKE Polylab OS System.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

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

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

Os dados de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN) e da titulação complexométrica (Tabela 8) mostraram que o complexo sintetizado e utilizado neste trabalho como dopante possui estequiometria $[TR(\beta -$ **TR**³⁺ Eu³⁺ onde = е **B**-dicetonatos dicetonatos)₃(H₂O)x], tta⁻ = (tenoiltrifluoroacetonato). Os complexos obtidos apresentaram razão molar TR/ligante = 1/3, evidenciando que os íons terras raras se encontram na sua forma trivalente TR³⁺ e que estes íons estão coordenados a todos os grupos de ligantes e todos os ligantes estão desprotonados ²⁴.

A insolubilidade dos complexos de TR³⁺ em solução aquosa dificulta a utilização da técnica de caracterização por titulação complexométrica. Desta forma, a alternativa encontrada para usar a titulação com EDTA foi solubilizar o complexo de terra rara com ácido forte (HNO₃) com o objetivo de protonar os grupos bidentados do ligante β – dicetonato (tenoiltrifluoroacetonato tta⁻), diminuindo o pH até aproximadamente 1 e destruindo assim o complexo²⁴.

	%	%C		ьH	TR		
Complexo	Cal.	Exp.	Cal.	Exp.	Cal. Exp.		
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	30,44	33,93	2,23	1,92	12,95 17,49		

TABELA 8. Valores calculados (Cal.) e experimental (Exp.) da titulação complexométrica do complexo de európio.

5.1.2 Análise de termogravimetria (TG)

A seguir são apresentadas as curvas de termogravimetria em atmosfera de N₂ (figura 19) e O₂ (figura 20) do complexo de [Eu(tta)₃(H₂O)₂] em forma de pó.



FIGURA 19. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de nitrogênio do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 20. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

Ocorre perda das moléculas de água do complexo a 80 °C enquanto que a parte orgânica do ligante começa a se decompor a 229,0 °C em atmosfera de N₂ e a 222,7 °C em atmosfera de O₂.

5.1.3 Espectroscopia de Infravermelho com Transformações de Fourier (FT-IR)

A seguir são apresentados os espectros de infravermelho do complexo de $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ em forma de pó (figura 21).



FIGURA 21. Espectro de infravermelho (FT-IR) do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

O complexo de európio apresenta bandas de absorções características nas regiões de 3500-3200 cm⁻¹ relacionadas as vibrações simétricas e antissimétrica do grupo OH da água do complexo, vibração simétrica em 1604 cm⁻¹ da C=O do grupo tta, vibrações da C=O + C=C do grupo tta em 1543 cm⁻¹, vibrações em 1513, 1411 e 1081 cm⁻¹ do grupo tiofeno, vibrações em 1301 e 1062 cm⁻¹ do grupo CF₃ e CF, respectivamente.

5.1.4 Espectro de emissão e excitação

A seguir é apresentado o espectro de emissão do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂], monitorado-se a excitação no comprimento de ondas de λ_{exc} = 370 nm (figura 22). O espectro de excitação foi obtido monitorando-se a emissão em comprimento de ondas de λ_{em} = 611 nm (figura 23).



FIGURA 22. Espectro de emissão do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ monitorado no comprimento de onda de excitação λ_{exc} .=370 nm.



FIGURA 23. Espectro de excitação do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ monitorado no no comprimento de onda de emissão λ_{em} =611 nm.

5.1.5 Difração de raios X

A seguir é apresentado o difratograma de raios X do complexo de $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ em forma de pó (figura 24).



FIGURA 24. Difratograma de raios X do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

A tabela a seguir mostra os principais picos e distâncias interplanares do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

TABELA 9. Valores das posições dos principais picos do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ em 2 θ e distância interplanares d(Å).

2θ(graus)	d(Å)	2θ(graus)	d(Å)	2θ(graus)	d(Å)	2θ(graus)	d(Å)
8,5	10,3	11,3	7,8	18,9	4,6	23,7	3,7
9,0	9,7	16,4	5,3	20,1	4,40	27,1	3,2
9,4	9,3	17,9	4,9	22,2	4,0	32,8	2,7

A seguir imagens do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ sintetizado em forma de pó sem excitação no UV (figura 25) e sob excitação no UV (emissão na cor vermelha) (figura 26).



FIGURA 25. Complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] sem excitação no UV.



FIGURA 26. Complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] sob excitação no UV (emissão na cor vermelha), λ_{exc} =370nm.

5.2 PA6 dopada com complexo de Európio [Eu(tta)₃(H₂O)₂]

5.2.1 Análise de termogravimetria (TG)

A seguir são apresentadas as curvas de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosferas de nitrogênio e oxigênio dos filmes de PA6 (figura 27 e 28), PA6 : 1%Eu(tta)₃ (figura 29 e 30), PA6 : 5%Eu(tta)₃ (figura 31 e 32) e PA6 : 10%Eu(tta)₃ (figura 33 e 34).



FIGURA 27. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de nitrogênio do filme de Poliamida 6 (PA6).



FIGURA 28. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do filme de PA6.



FIGURA 29. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG)em atmosfera de nitrogênio do filme de PA6 dopada com 1% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 30. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do filme de PA6 dopada com 1% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 31. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de nitrogênio do filme de PA6 dopada com 5% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 32. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do filme de PA6 dopada com 5% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 33. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG em atmosfera de nitrogênio do filme de PA6 dopada com 10% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 34. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG em atmosfera de oxigênio do filme de PA6 dopada com 10% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

A seguir é observado a tabela referente aos valores de Tonset do complexo de európio em forma de pó e os filmes de PA6 puro e dopadas com $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

TABELA	10.	Val	ores	de	Т	on	set	em	atmost	fera	de	N_2	е	O_2	do	complexo
[Eu(tta) ₃ (H	1 ₂ O) ₂]	е	dos	filme	es	de	PA	6	dopados	con	n 1,	5	е	10%	do	complexo
[Eu(tta) ₃ (F	$H_2O)_2$															

Amostra	T _{onset} (°C) N ₂ (Ligante tta)	T _{onset} (°C) N ₂ Principal	T _{onset} (°C) O ₂ (Ligante tta)	T _{onset} (°C) O ₂ Principal
[Eu(tta) ₃ (H ₂ O) ₂]	229,0	229,0	222,7	222,7
PA6	-	412,2	-	404,2
PA6 :1% Eu(tta) ₃	-	418,9	-	394,6
PA6 :5% Eu(tta) ₃	270,0	410,7	270,0	392,9
PA6:10% Eu(tta)₃	270,0	406,8	270,0	385,2

Muito se sabe sobre os possíveis mecanismo de degradação térmica da PA6, um dos possíveis mecanismo é quando o grupo N-vicinal metileno é o primeiro sítio de ataque do oxigênio na cadeia principal da poliamida e também há a produção simultânea de N-alquilamina, o qual indica um mecanismo paralelo de degradação ³⁸. Na figura 35 é possível observar que o radical na forma inicial do grupo N-vicinal metileno combina com oxigênio para gerar um novo radical, o qual pode isomerizar ou seguir vários caminhos de reações (envolvendo quebra de cadeia) resultando na formação de carbonila e grupos finais de carboxila (figura 35) ³⁸.



FIGURA 35. Mecanismo de termo oxidação das poliamidas ³⁹.

É sugerido, também, que todo grupo metileno pode ser oxidado podendo levar a cisão β , o qual pode resultar aldeído e macroradicais livres (figura 36)³⁹.

FIGURA 36. Oxidação do grupo metileno das poliamidas ³⁸.

Outra possibilidade é que N-acilamidas (imidas) formadas durante a termooxidação da poliamida são instáveis e se dissociam em 2 radicais. Aldeídos saturados são formados pela subtração do hidrogênio, depois sofrendo crotonização (condensação dos aldeídos com desidratação) (figura 37).



FIGURA 37. Dissociação do N-acilamidas (imidas)³⁸.

Estudos mostram o ataque preferencial do oxigênio a posição α do grupo metileno (figura 38). O grupo N-acilamida pode ser degradado em ácido ou grupo ciano. N-acilamida insaturada pode tornar-se consequentemente carbonilas insaturadas α e β ⁵⁹.





Fedotova et al. ³⁸ propôs ligações de N-N ou C-C podem ser formadas entre as cadeias de poliamida (figura 39).

$$\underset{\text{MWV}}{\text{MWV}} R' - NH - CO - R_{\text{WMV}} + O_2 \longrightarrow \underset{\text{MVV}}{\text{MWV}} R' - N - CO - R_{\text{WMV}} + H_2O$$

$$\underset{MWV}{\overset{}CH_2-NH-CO-CH_{2^{WWV}}}{\overset{}+O_2} \xrightarrow{} \underset{MWV}{\overset{}CH-NH-CO-CH_{WWV}}{\overset{}+2H_2O} + 2H_2O$$

FIGURA 39. Reticulação da poliamida durante oxidação via ligações de N-N ou C-C ³⁸.

A PA6 apresenta eventos de decomposição de 355 a 500 °C, segundo Straus and Wall et al. ³⁵ grupos aminas, amidas, nitrilas e aldeído são encontrados na decomposição térmica da poliamida 6 (Figura 40).



FIGURA 40. Decomposição térmica da poliamida 6³⁵.

Segundo Luderwald et al. ³⁶ acima de 390 °C começa a ser observado uma intensa degradação térmica e mostra que o oligômero cíclico principal da caprolactama é produzido. Em atmosfera inerte a decomposição térmica é dividida em 3 eventos, o primeiro evento é a perda relacionada a volatilização de resíduos, umidade e oligômeros de baixo peso molecular, o segundo evento entre 280 - 450 °C é o maior evento de decomposição, por que a maioria dos materiais orgânicos volatizam nesta temperatura e são formadas reticulações ³⁷.

É observado nas curvas de termogravimetria do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] (figuras 19 e 20) que o primeiro evento que ocorre no intervalo de 73 – 131 °C é devido a perda das duas moléculas de H₂O que o complexo possui, o segundo evento que ocorre entre 134 – 288 °C está relacionado à perda dos ligantes Tenoiltrifluoroacetona (tta) do complexo precursor em duas etapas com perda de dois ligantes e em seguida o terceiro ligante (400- 550 °C). O filme de PA6 : 1% Eu(tta)₃ em atmosfera de N₂ (figura 29) possui maior estabilidade térmica do que o filme de PA6 puro em atmosfera de N₂ (figura 27), porém os filmes de PA6 : 5% Eu(tta)₃ em atmosfera N₂ (figura 31) e PA : 10% Eu(tta)₃ em atmosfera de N₂(figura 33) possuem menor estabilidade térmica em comparação com a poliamida 6 pura em N₂. O filme PA : 10% Eu(tta)₃ mostrou a menor estabilidade térmica de PA6 com 10% de complexo na matriz polimérica em atmosfera de O₂ e N₂ apresentaram um novo

evento de 270 a 320 °C, este novo evento pode estar associado à saturação do complexo na matriz polimérica, Então a partir da concentração de 5% satura-se a matriz e o material que não está ligado ao polímero é perdido por decomposição antes do evento principal da PA6 dopada, em 412 °C.

No presente trabalho as curvas de termogravimetria mostram que a matriz polimérica trouxe maior estabilidade ao complexo de $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$, pois a temperatura de degradação, em atmosfera de N₂, do ligante tta do complexo precursor foi deslocada de 229 °C para 270 °C nas PA6 dopadas. Em atmosfera de O₂, a temperatura de perda de massa para o ligante tta do complexo foi deslocado de 227 °C, na sua forma de pó, para 270 °C nos filmes de PA6 dopados com o complexo (tabela 10) É possível que o polímero tenha criado uma proteção, um encapsulamento em torno do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] aumentando sua estabilidade.

5.2.2 Calorimetria exploratória diferencial - (DSC)

A seguir são apresentadas as curvas de DSC da PA6 pura (figura 41) e PA6 dopada com 1% (figura 42), 5% (figura 43) e 10% (figura 44) de complexo de európio $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 41. – Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio dos filmes de PA6.



FIGURA 42. Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio do filme de PA6 dopada com 1% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 43. Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio do filme de PA6 dopada com 5% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 44. Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio do filme de PA6 dopada com 10% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

A tabela a seguir apresenta valores do DSC dos filmes de PA6 pura e PA6 dopadas com o complexo de európio.
TABELA 11. Valores de DSC do pico principal (°C) e Integral (mJ) dos filmes de PA6 dopados com 1, 5 e 10% do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

Amostra	T (°C) pico principal	Integral (mJ) pico principal
PA6	216,0	-214,9
PA6 : 1% Eu(tta)₃	221,0	-564,3
PA6 : 5% Eu(tta) ₃	220,1	-378,9
PA6 : 10% Eu(tta) ₃	221,3	-664,2

Podemos verificar na curva de DSC que a PA6 possui dois picos de temperatura de fusão (figura 41). Estes dois picos são comumente encontrados na PA6 e são atribuídos a duas formas cristalinas distintas, denominadas na literatura como α e γ . O pico principal com T_m = 216,0 °C corresponde à estrutura cristalina α e o primeiro pico com T_m = 201,4 °C corresponde à estrutura cristalina γ . Quando adicionado o complexo precursor na PA6 há um alargamento nos picos indicando uma menor perfeição dos cristais formados. Este alargamento pode ser responsável pela ausência do pico relacionado a estrutura cristalina γ nos termogramas ¹⁶, onde apresenta-se em forma de ombro. A PA6 dopada com complexo precursor de európio deslocou a T_m para um valor maior em relação a PA6 pura (tabela 11). O primeiro evento que ocorre nas PA6 dopadas é relativo a transição vítrea da PA6 que esta em torno de 45-50 °C.

5.2.3 Espectroscopia infravermelho (FT-IR)

A seguir são apresentados os espectros de infravermelho dos filmes de PA6 pura (figura 45) e PA6 dopadas com 1% (figura 46), 5% (figura 47) e 10% (figura 48) de complexo de európio $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 45. Espectro de infravermelho (FT-IR) do filme de PA6.



FIGURA 46. Espectro de infravermelho (FT-IR) do filme de PA6 dopada com 1% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 47. Espectro de infravermelho (FT-IR) do filme de PA6 dopada com 5% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 48. Espectro de infravermelho (FT-IR) do filme de PA6 dopada com 10% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

O complexo de európio apresenta bandas nas regiões 3500-3200 cm⁻¹ ($v_s e v_{as}$ OH) referente às moléculas de H₂O do complexo de európio, em 1604 cm⁻¹ ($v_s C=O$), 1543 cm⁻¹ ($v_{as} C=O + v C=C$) relacionado ao ligante tta, em 1513, 1411 e 1081 cm⁻¹ relacionado ao tiofeno. Ao grupo -CF₃ encontram-se bandas atribuídas de estiramento simétrico em 1301 cm⁻¹. Bandas de estiramento do – CF aparecem na

região 1062 cm⁻¹²⁴. A PA6 na região de 3500-3200 cm⁻¹ possui bandas atribuídas a estiramento axial simétrico e anti-simetrico do grupo N-H livre. Nos filmes de PA6 dopados a região de 1604 cm⁻¹ (v_s C=O) está relacionada ao ligante tta do complexo e encontra-se sobreposta com a vibração 1675-1600 cm⁻¹ do grupo Amida I da PA6. Em 1543 cm⁻¹ o pico também relacionado ao estiramento do ligante tta do complexo (v_s C=O + v C=C) aparece deslocado nas PA6 dopadas para aproximadamente 1547 cm⁻¹. A absorção a 1413 cm⁻¹ do grupo tiofeno do complexo aparece deslocada para aproximadamente 1417 cm⁻¹ nas PA6 dopadas. Bandas de estiramento do (v CF) e estiramento simétrico (v_s CF₃) aparecem na região 1062 cm⁻¹ e 1301 cm⁻¹, respectivamente, não são possíveis de ser analisadas nos filmes dopados devido à sobreposição.

5.2.4 Espectro de emissão e excitação

A seguir são apresentados os espectros de emissão dos filmes de PA6 : 1%Eu(tta)₃, PA6 : 5%Eu(tta)₃ e PA6 : 10%Eu(tta)₃, monitorando-se a excitção no comprimento de onda λ_{exc} = 350 nm (figura 49) e de excitação com monitoramento no comprimento de onda $\lambda_{em.}$ = 616 nm (figura 50).



FIGURA 49. Espectros de emissão dos filmes de PA6 dopadas com (1, 5 e 10%) do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂], monitoramento no comprimento de onda λ_{exc} =350 nm.



FIGURA 50. Espectros de excitação dos filmes de PA6 dopados com (1, 5 e 10%) do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂], monitoramento no comprimento de onda λ_{em} = 616 nm.

A partir de seus espectros de emissão do complexo de európio (figura 22) 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 Eu³⁺ apresentam, principalmente, bandas oriundas das transições intraconfiguracionais, $4f^6$ - $4f^6$, sendo que as transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ e ${}^5D_0 \rightarrow$ ⁷F₆ apresentam intensidades muito baixas e dificilmente são observadas nos espectros dos compostos de coordenação. Os espectros de emissão foram registrados no intervalo de 420 a 750nm, porém ilustrados apenas no intervalo de 550-750 nm onde se observou sinal. O intervalo analisado corresponde às transições intraconfiguracionais ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (onde J = 0-4) provenientes do íon Eu³⁺. As bandas $^5D_0 \rightarrow \ ^7F_5~~e^{-5}D_0 \rightarrow \ ^7F_6$ também não foram observadas devido as condições do fluorímetro. 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 tripletos do ligante e o íon Eu³⁺. A transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$ é a mais intensa do íon Eu³⁺ correspondendo à banda de emissão em 616nm, observada na região espectral do vermelho. O espectro de excitação (figura 23) apresenta uma banda larga e centrada em torno de 370nm associada à transição permitida S₁-S₀ pertencente ao ligante tta sobreposta com as bandas finas oriundas das transições intraconfiguracionais 4f⁶-4f⁶ relativas aos níveis de energia ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}L_{6}$ (394nm), ${}^{7}F_{0} \rightarrow$ ${}^{5}D_{3}$ (415nm), ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{2}$ (464nm), ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{1}$ (525nm) e ${}^{7}F_{0} \rightarrow {}^{5}D_{0}$ (578nm). Os filmes

de PA6 dopados com o complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] apresentaram às transições intraconfiguracionais ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (onde J = 0-4) provenientes do íon Eu³⁺. 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 tripletos da parte orgânica (polímero e ligante) e o íon Eu³⁺. Adicionalmente, as bandas ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{5}$ e ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{6}$ também não foram observadas também devido as condições do fluorímetro. Os espectros de todos os sistemas apresentam as bandas de transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ dos sistemas sem desdobramento quando perturbadas pelo campo ligante (polímero e contra-íon tta) em torno do Eu^{3+ 19}. A transição mais proeminente é a ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{2}$, como observado no espectro de emissão (figura 49).

Os filmes de PA6 dopados apresentaram bandas alargadas atribuídas às transições 4f-4f que pertencem aos níveis característicos de energia ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{J}$ (J = 0 - 4) do íon európio quando se compara com o complexo precursor. Este alargamento se deve ao efeito de distribuição de diferentes sítios de simetria ocupados pelo íon Eu $^{3+}$ no polímero, produzindo um alargamento não homogêneo das bandas de emissão 24 .

Ressalte-se que as intensidades registradas foram obtidas nas mesmas condições de equipamento sendo os experimentos executados no mesmo dia. O filme PA : 1% Eu(tta)₃ apresentou maior intensidade luminescente com relação aos filmes de 5 e 10%. Com o aumento de % foi possível observar a supressão de intensidade luminescente, "quenching", onde o filme que contém a quantidade máxima usada no experimento (10% de complexo dopado na PA6) apresentou menor intensidade luminescente. Postula-se que na concentração de 1% todos os íons de Eu³⁺ se liguem a oxigênio ou nitrogênio da poliamida sem que ocorra a saturação do complexo na matriz, assim apresentando uma boa intensidade luminescente. Acima de 1% os íons de európio restantes que não se ligaram a poliamida quimicamente exerçam mecanismo de supressão de energia, diminuindo a intensidade luminescente. Vimos na análise térmica que com 5% e 10% de complexo na matriz um novo evento surge por volta de 250 °C o que pode comprovar que possivelmente haja saturação do complexo na PA6.

5.2.5 Difração de raios X

A seguir são apresentados os difratogramas de raios X do filme de PA6 puro (figura 51) e de PA6 dopadas com 1% (figura 52), 5% (figura 53) e 10% (figura 54) de complexo de európio [Eu(tta)₃(H₂O)₂].



FIGURA 51. Difratograma de raios X da PA6.



FIGURA 52. Difratograma de raios X da PA6 dopada com 1% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 53. Difratograma de raios X da PA6 dopada com 5% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 54. Difratograma de raios X da PA6 dopada com 10% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

Os picos que aparecem na posição $2\theta = 20,1$ e 24,2 são característicos da PA6 e representam a fase α predominante no polímero. Já nas PA6 dopadas com 1 e 5% do complexo de európio os picos que aparecem na posição $2\theta = 16,8$ e 29,7 estão relacionados aos picos característicos e principais do complexo de [Eu(tta)₃(H₂O)₂] como mostrado na tabela 9. Na PA6 dopada com 10% de [Eu(tta)₃(H₂O)₂] além dos picos na posição $2\theta = 16,8$ e 29,7, um novo pico relacionado ao complexo na posição $2\theta = 34,2$ aparece devido ao aumento de concentração de complexo no polímero. O surgimento destes picos na PA6 dopada com complexo de európio, antes ausente na PA6 pura, comprovam a existência e a dopagem do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] na matriz polimérica.

As figuras 55 e 56, a seguir, mostram o resultado da dopagem do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ na matriz polimérica da poliamida 6.



FIGURA 55. Filme de PA6 dopado com complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ sem excitação no UV.



FIGURA 56. Filme de PA6 dopado com complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ sob excitação no UV (emissão na cor vermelha), monitorado a λ_{exc} =350nm.

5.3 Polipropileno (PP) extrudado com filmes de PA6 : Eu(tta)₃

5.3.1 Análise termogravimétrica (TG)

A seguir são apresentadas as curvas de termogravimetria derivada (DTG) em atmosferas de nitrogênio (figura 57) e oxigênio (figura 58) do PP puro e dopado com filmes de PA6 : 1%Eu(tta)₃ (figura 59 e 60), PA6 : 5%Eu(tta)₃ (figura 61 e 62) e PA6 : 10%Eu(tta)₃ (figura 63 e 64).



FIGURA 57. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG em atmosfera de nitrogênio do PP extrudado.



FIGURA 58. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do PP extrudado.



FIGURA 59. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG em atmosfera de nitrogênio do PP extrudado com a PA6 dopada com 1% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 60. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG em atmosfera de oxigênio do PP extrudado com a PA6 dopada com 1% do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂].



FIGURA 61. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de nitrogênio do PP extrudado com a PA6 dopada com 5% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 62. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do PP extrudado com a PA6 dopada com 5% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 63. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de nitrogênio do PP extrudado com a PA6 dopada com 10% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 64. Curva de termogravimetria (TG) e derivada (DTG) em atmosfera de oxigênio do PP extrudado com a PA6 dopada com 10% do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂].

A seguir é apresentada a tabela com valores do T_{onset} em atmosfera de N_2 e O_2 do PP puro e o PP dopado com filmes de PA6 dopados com complexo de európio.

TABELA 1	2. Valores	de T on	set em a	tmosfera	de N_2 e	O_2 do	PP puro	extrudado	e PP
extrudado	com filmes	de PA6	dopado	s com 1,	5 e 10%	do co	mplexo [Eu(tta) ₃ (H ₂	O) ₂].

Amostra	T (°C) _{onset} em N ₂	T (°C) _{onset} em O ₂
PP extrudado	435,90	247,99
PP/PA : 1% Eu(tta) ₃	399,33	269,11
PP/PA : 5% Eu(tta) ₃	430,58	250,67
PP/PA : 10% Eu(tta) ₃	437,61	250,51

Em aquecimento sob atmosfera de O_2 o PP puro extrudado mostrou menor estabilidade térmica comparado com os extrudados com poliamidas dopadas com complexo de európio, porém o PP/PA : 1% Eu(tta)₃ é o que apresenta uma melhor estabilidade térmica, teve um aumento de aproximadamente 21°C em relação ao PP extrudado puro e com aumento de concentração de complexo de európio na matriz o T_{onset} começa a diminuir e chegar próximo ao do PP puro. Em aquecimento sob atmosfera de N₂ o PP/PA : 10% Eu(tta)₃ apresentou melhor estabilidade térmica em relação ao PP puro e aos extrudados PP/PA : 1% Eu(tta)₃ e PP/PA : 10% Eu(tta)₃, com o aumento da concentração de complexo na matriz polimérica o T_{onset} aumenta e com isso a estabilidade térmica do polímero melhora. O que pode justificar o porquê em atmosfera de O₂ o mesmo não ocorre é por que possivelmente em concentrações maiores de complexo de európio na matriz ocorra reações com o oxigênio fazendo com que a T_{onset} diminua e em atmosfera inerte (N₂) não ocorrem reações na degradação com perda de massa do polímero.

5.3.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A seguir são apresentadas as curvas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) em atmosfera de nitrogênio do PP puro extrudado (figura 65) e PP dopado com filmes de PA6 : 1%Eu(tta)₃ (figura 66), PA6 : 5%Eu(tta)₃ (figura 67) e PA6 : 10%Eu(tta)₃ (figura 68).



FIGURA 65. Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio do extrudado do PP.



FIGURA 66. Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio do extrudado de PP com a PA6 dopada com 1% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 67. Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio do extrudado de PP com a PA6 dopada com 5% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 68. Curva de calorimetria exploratória diferencial (DSC) em atmosfera de nitrogênio do extrudado de PP com a PA6 dopada com 10% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

A seguir é apresentada a tabela relacionada aos valores a Tm do PP puro e dos extrudados do PP dopados com poliamida 6 dopadas com complexo de európio.

TABELA 13. Valores de DSC de Pico (°C) e Integral (mJ) dos extrudados de PP com filmes de PA6 dopados com 1, 5 e 10% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

Amostra	T _m (°C)	Integral (mJ)
PP extrudado	183,4	-774,6
PP/PA6 : 1% Eu(tta) ₃	182,2	-1443,3
PP/PA6 : 5% Eu(tta)₃	181,8	-1039,6
PP/PA6 : 10% Eu(tta) ₃	184,1	-927,4

Não ocorreu uma mudança significativa na T_m do PP extrudado puro para os extrudados com poliamidas dopadas. Também não foi possível observar eventos distintos entre PP/PA6 dopados.

5.3.3 Espectroscopia infravermelho (FT-IR)

A seguir são apresentados os espectros de infravermelho (FTIR) do PP puro (figura 69) e dopado com filmes de PA6 : 1%Eu(tta)₃ (figura 70), PA6 : 5%Eu(tta)₃ (figura 71) e PA6 : 10%Eu(tta)₃ (figura 72).



FIGURA 69. Espectro de infravermelho (FT-IR) do PP extrudado.



FIGURA 70. Espectro de infravermelho (FT-IR) do PP extrudado com a PA6 dopada com 1% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 71. Espectro de infravermelho (FT-IR) do PP extrudado com a PA6 dopada com 5% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 72. Espectro de infravermelho (FT-IR) do PP extrudado com a PA6 dopada com 10% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

Os picos que caracterizam o polipropileno encontram-se nas regiões (3000-2840 cm⁻¹) onde ocorre a deformação axial de C-H, 1375 cm⁻¹ (δ_s CH₃) deformação angular simétrica de C-H e 1450 cm⁻¹ (δ_{as} CH₃). O pico em 3300 cm⁻¹ ausente no PP extrudado puro, começa a surgir com a adição da PA6 dopada com complexo de európio. Nesta região encontra-se o estiramento anti-simétrico N-H (v_{as} NH) da PA6, o que comprova a incorporação desta em PP. O pico na região 1650 cm⁻¹ está relacionado à deformação axial do grupo C=O (v C=O) presente na PA6 e aparece nos extrudados de PP/PA6 : 1%Eu(tta)₃, PP/PA6 : 5%Eu(tta)₃ e PP/PA6 : 10%Eu(tta)₃ e não consta no PP puro extrudado. Os picos na região de 1255, 973 e 840 cm⁻¹ que aparecem no PP extrudado aparecem deslocados, respectivamente em 1258, 976 e 844 cm⁻¹ nos extrudados de PP/PA6 : 1%Eu(tta)₃, PP/PA6 : 5%Eu(tta)₃ e PP/PA6 : 2%Eu(tta)₃ e PP/PA6 : 1%Eu(tta)₃.

5.3.4 Espectro de emissão e excitação

A seguir são apresentados os espectros de emissão das amostras extrudadas de PP/PA6 : 1%Eu(tta)₃, PP/PA6 : 5%Eu(tta)₃ e PP/PA6 : 10%Eu(tta)₃ no comprimento de ondas λ_{exc} = 350 nm (figura 73); e de excitação, monitorada no comprimento de onda de λ_{em} = 616 nm (figura 74).



FIGURA 73. Espectros de emissão dos extrudados de PP com filmes de PA6 dopados com (1, 5 e 10%) do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] monitorado no comprimento de ondas de λ_{exc} =350 nm.



FIGURA 74. Espectro de excitação dos extrudados de PP com filmes de PA6 dopados com (1,5 e 10%) do complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂] no comprimento de ondas de λ_{em} = 616 nm.

Os extrudados de PP com PA6 dopada com complexo de európio apresentaram luminescência após o processamento na extrusora. Isso mostra que o complexo não sofreu nenhuma alteração quando submetido às várias zonas de temperaturas da extrusora, como esperado, afinal o PP juntamente com os filmes de PA6 dopadas com complexo de európio foram processados abaixo da T_{onset} tanto do PP puro quanto da PA6 dopada, apesar das forças de cisalhamento do processo de extrusão. Ao contrário do que aconteceu na PA6 dopada, nos extrudados de PP/PA6 : x%Eu(tta)₃ ocorreu o aumento de intensidade luminescente com o aumento de % do complexo de európio na matriz polimérica, isso se deve à diluição do complexo que antes estava saturado na matriz da PA6, como discutido anteriormente. O processamento do PP com a PA6 dopada a 5 e 10% não apresentou perda de intensidade luminescente.

Não foram observadas bandas largas oriundas de fosforescência do ligante tta entre 420-500nm indicando boa transferência de energia entre os estados tripletos da parte orgânica (polímero e ligante) e o íon Eu^{3+} , como constatado anteriormente na literatura ⁴³. No polipropileno extrudado com poliamidas dopadas com complexo de európio, a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ não foi observada com desdobramento quando perturbada pelo campo ligante (polímero e contra-íon tta) em torno do íon Eu^{3+} , isso sugere a existência de um único centro de simetria para o íon terra rara no ambiente polimérico confirmando que o PP não altera a simetria do sistema ⁴².

5.3.5 Difração de raios X

A seguir são apresentados os difratogramas de raios X do PP puro extrudado (figura 75) e dopado com filmes de PA6 : 1%Eu(tta)₃ (figura 76), PA6 : 5%Eu(tta)₃ (figura 77) e PA6 : 10%Eu(tta)₃ (figura 78).



FIGURA 75. Difratograma de raios X do PP puro extrudado.



FIGURA 76. Difratograma de raios X do PP extrudado com a PA6 dopada com 1% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 77. Difratograma de raios X do PP extrudado com a PA6 dopada com 5% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.



FIGURA 78. Difratograma de raios X do PP extrudado com a PA6 dopada com 10% do complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$.

Os picos característicos do PP puro extrudado encontram-se na posição $2\theta = 13,9 - 16,7 - 18,4 - 20,9 - 25,3 - 28,5$, todos relacionados a fase α do PP que é predominante no polímero. A posição $2\theta = 21,6$ encontra-se a fase β que é encontrata em menor quantidade comparada com a fase α . A fase β é responsável pelas propriedades mecânicas do PP.

A massa de PA6 usada na dopagem com PP foi de 10% em relação à massa total do PP. A PA6 pura apresenta baixa intensidade em relação à intensidade do PP puro (PA6 pura com intensidade = 1.200 (u.a) e PP puro com intensidade = 60.000), além disso, os picos principais da PA6 pura ficam sobrepostas aos picos característicos do PP e os picos característicos do complexo de európio na PA6 são muito menos intensos que os picos do PP, assim impossibilitando qualquer tipo de interpretação de uma possível mudança na estrutura do PP quando adicionado a PA dopada com [Eu(tta)₃(H₂O)₂]. A seguir são observadas as imagens do PP extrudado com PA6 dopadas com complexo de terra rara sem excitação de UV (figura 79) e sob excitação no UV (emissão na cor vermelha) (figura 80).



FIGURA 79. PP extrudado com a PA6 dopada com complexo $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ sem excitação no UV.



FIGURA 80. PP extrudado com a PA6 dopada com complexo [Eu(tta)₃(H₂O)₂].com excitação no UV (emissão na cor vermelha), monitorado a λ_{exc} =350nm.

A figura 81 exibe o diagrama de cromaticidade dos filmes de PA6 dopados com 1%, 5% e 10% de $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ e filmes extrudados de PP/ PA6 : 1%Eu(tta)_3, PP/ PA6 : 5%Eu(tta)_3 e PP/ PA6 : 10%Eu(tta)_3. É observado que os pontos pertinentes aos filmes dopados com $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ e os extrudados de PP se encontram nos vértices do triângulo CIE, confirmando a emissão de cor primária vermelho. Somente o extrudado de PP/ PA6 : 1%Eu(tta)_3 se afasta da cor vermelha e tende mais para a cor laranja, por causa da baixa concentração de complexo e opacidade da blenda devido a cristalinidade do polipropileno.



FIGURA 81. Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores emitidas pelos filmes de PA6 : 1%Eu(tta)₃, PA6 : 5%Eu(tta)₃, PA6 : 10%Eu(tta)₃ e extrudados de PP/ PA6 : 1%Eu(tta)₃, PP/ PA6 : 5%Eu(tta)₃ e PP/ PA6 : 10%Eu(tta)₃.

6 CONCLUSÕES

Os filmes de PA6 dopados com complexo de európio precursor apresentaram luminescência. A matriz polimérica trouxe maior estabilidade térmica ao complexo de európio, como visto na análise térmica.

Através da analise térmica e difratometria de raios X foi possível verificar a incorporação do complexo na PA6. Da mesma forma constatou-se a incorporação da poliamida dopada com complexo ao PP extrudado.

PP extrudado com filmes de PA6 dopados com complexo de európio apresentaram luminescência sendo mantida essa propriedade após o processamento.

As transições características do complexo de európio foram observadas nas análises de espectrofluorescência. No PP extrudado com PA6 dopada com complexo de európio, a transição ${}^{5}D_{0} \rightarrow {}^{7}F_{0}$ não foi observada com desdobramento quando perturbada pelo campo ligante (polímero e contra-íon tta) em torno do íon Eu³⁺, isso sugere a existência de um único centro de simetria para o íon terra rara no ambiente polimérico confirmando que a poliolefina não altera a simetria do sistema.

Foi possível desenvolver um processamento semi industrial, de marcação óptica de alta intensidade de polímero polipropileno no qual foi preservada a estabilidade luminescente do polímero dopado. As concentrações realizadas do marcador são suficientemente pequenas para viabilizar o processo de extrusão.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Realizar diferentes formas de processamento do PP com a PA6 dopada com complexo de európio com mudanças de temperatura, velocidade e mistura de PP e PA6 na extrusora.

Realizar testes de tração das blendas extrudadas e testes de permeabilidade.

Adicionar PP anidrido maleico para ver se ocorrem mudanças na luminosidade e a miscibilidade entre o PP e a PA6.

Realizar testes de MEV, MET e MFA para visualizar dispersão e homogeneidade do PA6 dopado e a disposição do PA6 no PP e avaliar a morfologia da blenda.

Realizar teste de degradação em Luz UV artificial, radiação do Sol e temperatura através da avaliação da modificação de intensidade de luminescência.

Realizar o mesmo processo com o complexo de $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$ dopado em PMMA e PP extrudado com PMMA dopado com complexo de $[Tb(acac)_3(H_2O)_3]$. É esperado que resultados positivos sejam alcançados, assim como os resultados obtidos com filmes de PA6 dopados com complexo de európio e PP extrudados.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] MARCHINI, L.G.; PARRA, D.F. Análise Térmica Da Poliamida Dopada Com Complexo De Európio. In: VIII CONGRESSO BRASILEIRO E III CONGRESSO PAN-AMERICANO DE ANÁLISE TÉRMICA E CALORIMETRIA, 01-04 Abril, 2012, São Paulo, Brasil.

[2] MARCHINI, L.G.; PARRA, D.F.; LUGAO, A.B. Stabilization Of Modified Polyamide Matrix. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 24-28 Outubro, 2011, Belo Horizonte, Brasil.

[3] MORAIS, G.F.; FORSTER, P.L.; MARCHINI, L.G.;. M., LUGAO, A.B.; PARRA, D.F. Luminescent Polymethyl Methacrylate Modified By Gamma Radiation. In: INTERNATIONAL NUCLEAR ATLANTIC CONFERENCE, 24-28 Outubro, 2011, Belo Horizonte, Brasil.

[4] BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; FELINTO, M.C.F.C.; TEOTONIO, E.E.S. *Luminescence phenomena involving metal enolates.* John Wiley & Sons Ltd., 2009. Cap. 5. Patai series: The chemistry of metal enolates

[5] KAI, J.; PARRA, D.F.; BRITO, H.F. Polymer matrix sensitizing effect on photoluminescence properties of $Eu^{3+}\beta$ -diketonate complex doped into poly-3-hydroxybutyrate (PHB) in film form. *J. Mater. Chem.*, v. 18, p. 4549–4554, 2008.

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

[7] 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.

[8] FORSTER, P. L.; LUGAO, A. B.; BRITO, H. F.; PARRA, D. F. Calorimetric investigations of luminescent films polycarbonate (PC) doped with europium complex [Eu(TTA)3(H2O)2]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 97, p.497-502, 2009.

[9] PARRA, D. F.; MUCCIOLO, A.; BRITO, H. F.; THOMPSON, L. C. Optical characteristics of the Eu³⁺ β -diketonate complex doped into epoxy resin. *Journal of Solid State Chemistry*, v. 171, p. 412-419, 2003.

[10] 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.

[11] MALTA, O.L.; BRITO, H.F.; MENEZES, J.F.S.; GONÇALVES E SILVA, F.R.; ALVES, S.; FARIAS, F.S.JR.; ANDRADE, A.V.M. Spectroscopic properties of a

new light–converting device Eu(thenoyltrifluoroacetonate)3 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model. *J. Lumin.*, v. 75, p.255–268, 1997.

[12] POGREB, R.; POPOV, O.; LIRTSMAN, V.; PYSHKIN, O.; KAZACHKOV, A.; MUSIN, A.; WHYMAN, G.; FINKELSHTEIN, B.; SHMUKLER, Y.; DAVIDOV, D.; GLADKIKH, A.; BORMASHENKO, E. Luminescent properties of PP and LDPE films and rods doped with the Eu(III)-La(III) complex. *Polymers for Advanced Technologies.*, v. 17, p. 20–25, 2006.

[13] PAN, Y.; ZHENG, A.; CAI, P. Polypropylene Grafted with ULP containing Europium as Photoluminescence Films. *Pol. Bul.*, v. 56, p. 313-320, 2006.

[14] PAN, Y.; ZHENG, A.; XIAO, H.; HU, F. Preparation and characterization of rare earth complex europium³⁺ -acrylate-1,10-phenanthroline grafted onto polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, p. 1547–1552, 2006

[15] WIEBECK, H.; HARADA, J. *Plásticos de Engenharia: Tecnologia e Aplicações.*1.ed. Editora Artliber, 2005.

[16] MCKEEN, L. W. The effect of temperature and other factors on plastics and elastomers. *Plastics*. 2. ed. Design Library, 2008.

[17] FERRO, W. F. *Utilização da cinza da casca de arroz como carga em matriz de poliamida 6 submetida à radiação ionizante.* 2009. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

[18] ASCIUTI, S.A. Poliamida 6 e 6.6, produção e transformação. Apostila Petronyl, 1997.

[19] NESOLSIN, W.E. Nylon Plastic Technology. The plastics and rubber institute, London, 1976.

[20] RADICI NOVACIPS. Polyamides, Properties and resistance to chemicals agents. Bergamo, Italy, 2001.

[21] BRITO H. F.; LIU G. K. Crystal field influence on the 8S7/2 ground state splitting of Bk⁴⁺ in CeF₄. *J. Chem. Phys.*, v.112, p. 4334- 4341, 2000.

[22] SÁ, G. F. ; MALTA, O. L. ; DONEGÁ, C. M. ; SIMAS, A. M. ; LONGO, R. L. ; SANTA CRUZ, P. A. ; SILVA JR, E. F. . Spectroscopic Properties and Design of Highly Luminescent Lanthanide Coodination Complexes. *Coordination Chemistry Reviews*, Holanda, v. 196, p. 165-195, 2000.

[23] TEOTONIO, E.E.S.; BRITO, H.F.; FELINTO, M.C.F.C.; KODAIRA, C.A.; MALTA, O.L. luminescence investigations on Eu(III) thenoyltrifluoroacetonate complexes with amide ligands. *J. Coord. Chem.*, v.56, p.913–921, 2003.

[24] KAI, J. **Desenvolvimento de sistemas luminescentes à base dos polímeros PHB e PMMA dopados com complexos de terras raras.** 2009. Tese (Doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

[25] FAUSTINO, W.M.; MALTA, O.L.; TEOTONIO, E.E.S.; BRITO, H.F.; SIMAS, A.M.; SÁ, G.F.Photoluminescence of Europium(III) dithiocarbamate complexes: electronic structure, charge transfer and energy transfer. *J. Phys. Chem.*, v.110, p.2510–2516, 2006.

[26] PAOLINI,T. B. *Investigação fotoluminescente de complexos tetrakis(β-dicetonatos) de terras raras.* 2012. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo.

[27] 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.

[28] CROSBY, G.A. Luminescent Organic Complexes of the Rare Earths. *Mol. Cryst.*, v.1,p.37–81, 1966.

[29] MALTA O. L., BRITO H. F., MENEZES J. F. S., GONÇALVES E SILVA F. R., ALVES JR S., FARIAS JR F. S., ANDRADE A. V. M.; Spectroscopic properties of a new light-converting device Eu(thenoyltrifluoroacetonate)3 2(dibenzyl sulfoxide). A theoretical analysis based on structural data obtained from a sparkle model *J. Lumin.*, v.75, p. 255-268, 1997.

[30] COTTON F. A.; *Chemical Application of Group Theory*. New York: Wiley-Interscience, 1971.

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

[32] WEISSMAN S. I.; Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. *J. Chem. Phys.*, v.10, p.214-218, 1942.

[33] C.-G. MA, MG BRIK, V. KIISK, T. KANGUR, I. SILDOS, Spectroscopic and crystal-field analysis of energy levels of Eu 3+ in SnO 2 in comparison with ZrO 2 and TiO 2. *J. Alloys and Comp.*, v. 509, p. 3441–3451, 2011.

[34] HÖLSÄ J.; PORCHER P. Free ion and crystal field parameters for REOCI : Eu³⁺. *J. Chern. Phys.*, v.75, p.2108-2118, 1981.

[35] STRAUS S.; WALL L.A., Pyrolysis of Polyarnides *J Res Natl Bur Stand*. v.60, p.39-45, 1958.

[36] LŪDERWALD ,I.; PERNAK, G. Catalytic thermal degradation of nylon 6. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis.*, v. 5, p. 133-138, July 1983.

[37] SERGEI V. L., EDWARD, D.W.; MENACHEM, L. Review Thermal decomposition of aliphatic nylons. *Polymer International Polym Int.*, v.48, p.532-557, 1999.

[38] GRIGG, M. N. *Thermo-oxidative degradation of polyamide 6.* 2006. Degree of Doctor of Philosophy at the School of Physical and Chemical Sciences Queensland University of Technology.

[39] ZIMMERMAN, J., *Polyamides,* ed. By Kroschwitz, J. I., Wiley, New York, 1990.

[40] BURGT, F.P.T.J. VAN DER. *Crystallization of isotactic polypropylene: The influence of stereo-defects.* Technische Universiteit Eindhoven, 2002.

[41] OLIANI, W, L. *Estudo do comportamento de hms-pp polipropileno com alta resistência do fundido) sob condições de degradação ambiental e acelerada.* 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

[42] FORSTER, P. L. *Estudo fotoluminescente de filmes de policarbonato* (*PC*) *e poli(9-vinilcarbazol) (PVK) dopados com complexo de európio.* 2010. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

[43] CANEVAROLO, S. V. J. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. Editora ArtLiber, 2004.

[44] SILVERSTEIN, R.M.; WEBSTER, F.X.; KIEMLE, D.J. *Identificação* espectrométrica de compostos orgânicos. Editora LTC (Grupo GEN), 2006.

[45] 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. 2004. Tese de Doutorado. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

[46] SAECHTLING, H. *Manuale delle Materie Plastiche*. Tecniche Nuove, Edizione Italiana, Milano, 1996.

[47] UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA. **Compêndio de Nomenclatura Macromolecular.** e-papers Serviços Editoriais Ltda., Rio de Janeiro, Brasil, IUPAC, cap. 5, 2002.

[48] WIEBECK, H.; HARADA, J.; SANTOS, P.A.; OLIVEIRA, K.S. *PMT – 5848 Plásticos de Engenharia*. São Paulo, 2001.

[49] ASCIUTTI, S.A. *Poliamida 6 e 6.6, Produção e Transformação*. Apostila Petronyl, 1997.

[50] RHODIA. *TECHNYL polyamide range.* Catálogo Rhodia Engineering Plastics Inc., 2005.

[51] RADICI PLASTICS. *Polyamide, range of materials.* Catálogo Radici Plastics Ltda., 2007.

[52] BRYDSON, J.A. *Plastics Materials*. 2.ed, USA: Van Mostrand Reinhold Co., 1970.

[53] MANRICH, S. *Processamento de Termoplasticos.* São Paulo: Editora Artliber, 2005.

[54] BRANDRUP, J.; IMMERGUT, E.H.; GRULKE, E.A. *Polymer Handbook.* 14 ed. New York: Wiley – Interscience, 1999.

[55] KARGER-KOCSIS, J. *Polypropylene Polymer Science and Technology. In: Mülhaupt, R. Ziggler-Natta catalysis and propylene polymerization.* Edited by J. Karger - Kocsis, p. 897-919. 1999

[56] WYBOURNE, B.G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths*. New York: Interscience Publishers, 1965.

[57] BINNEMANS, K. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths.* Amsterdam: Elsevier Science BV, v. 35, cap. 225, 2005.

[58] SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J. M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. *Coord. Chem. Rev.*, v.123, p.201–228, 1993.

[59] DO, C.H.; PEARCE, E.M.; BULKIN, B.J.; REIMSCHUESSEL, HK. FT–IR spectroscopic study on the photo- and photooxidative degradation of nylons. *J Polym Sci Polym Chem.* v. 25, p. 2301-2321, 1987.