

## PROPRIEDADES FOTOLUMINESCENTES DE POLÍMERO ACRÍLICO CONTENDO ÍONS DE TERRAS RARAS

Adriana Mucciolo<sup>1</sup>, Duclerc F. Parra<sup>2</sup>, Hermi F. de Brito<sup>1\*</sup>

<sup>1\*</sup> Instituto de Química da Universidade de São Paulo – [hfbrito@iq.usp.br](mailto:hfbrito@iq.usp.br) - Caixa Postal 676, 13560-905 São Paulo/SP; <sup>2</sup>Instituto de Pesquisa e Energia Nuclear - [dfparra@iq.usp.br](mailto:dfparra@iq.usp.br)

### *Photoluminescent properties of acrylic polymer doped with rare earth ions.*

Acrylic materials based on glycidilacrylic acid were doped with rare earth complexes in order to synthesize luminescent materials. Infrared results demonstrated the coordination of the rare earth ion with the oxygen of the oxirane group of the resin. The spectral emission intensity of the polymer doped in different concentrations indicated the suppression effect of luminescence due to concentration. This effect depends of the complex type, [Eu(TTA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] and [Eu(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] that were discussed in this study.

### Introdução

Materiais acrílicos despertam interesse devido as suas propriedades. Eles podem ser usados em pinturas externas e internas, tecidos, adesivos, graxas, elastômeros e partes de automóveis. Além disso, possuem alta resistência à radiação UV, não são facilmente hidrolisados, têm boa transparência e boa compatibilidade com aditivos e plastificantes.

Sistemas de polímeros acrílicos contendo íons terras-raras (TR<sup>3+</sup>) têm sido estudados pelas diversas características que apresentam [1,2]. Os íons TR<sup>3+</sup> possuem transições intraconfiguracionais f→f que apresentam bandas finas e que permitem sua aplicação em sondas luminescentes além de marcadores e sensores ópticos [3].

As propriedades da resina epoxídica diglicidiléter do bisfenol-A dopada com o complexo tenoiltrifluoroacetato de európio (III), [Eu(TTA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>], estão reportadas na literatura [4].

No trabalho anterior foi estudado e caracterizado um sistema com a resina epóxi dopada com o [Eu(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] [5]. Neste estudo, a resina acrílica metacrilato de glicidila foi dopada com os complexos [Eu(TTA)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>] e [Eu(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] objetivando caracterizar sistemas poliméricos luminescentes utilizando complexos de íons terras-raras.

### Experimental

Foi utilizado o complexo acetilacetato (acac) de európio (III) para a dopagem do polímero acrílico metacrilato de glicidila.

Foi utilizado o complexo acetilacetato (acac) de európio (III) para a dopagem do polímero acrílico metacrilato de glicidila.

A síntese do complexo [Eu(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)] foi feita através da reação de solução aquosa do cloreto de európio (III) e da solução em etanol da acetilacetona, com controle de pH. Para a caracterização dos materiais foram utilizadas as seguintes técnicas:

- Análise elementar de C, H, N;
- Titulação complexométrica do íon Eu<sup>3+</sup>, em solução de metanol, com sal dissódico do ácido de etilenodiaminotetraacético;
- Infravermelho (IV), feito no intervalo de 400 - 4000 cm<sup>-1</sup>, em pastilhas de KBr (proporção KBr - amostra de 100 : 2), em espectrômetro Bomem modelo FTIR - MB102;
- Espectroscopia Raman, em um espectrômetro Renishaw Raman System 3000, equipado com microscópio metalúrgico Olympus BH2-UMA.
- Espectroscopia eletrônica, em um espectrofluorímetro SPEX Fluorolog 2, modelo FL212, com monocromadores duplos 0,22 m SPEX 1680 e lâmpada de xenônio contínua de 450 W.

### Resultados e Discussão

A partir dos resultados obtidos por análise elementar de C, H, N e de titulação complexométrica, pode-se determinar a fórmula geral para o precursor hidratado, [Eu(acac)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)].

Através do espectro na região do infravermelho para os compostos poliméricos contendo [Eu(acac)<sub>3</sub>] verifica-se que a banda da resina em 940 cm<sup>-1</sup> desaparece com o aumento da quantidade do

precursor hidratado. Esta banda é atribuída ao grupo oxirano da resina, assim como a banda em  $1260\text{ cm}^{-1}$ , cuja intensidade relativa diminui nos sistemas poliméricos. Isso indica que o íon metálico coordena-se com a resina através do oxigênio deste grupo. A partir dos espectros Raman dos compostos poliméricos contendo  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ , podemos observar que há um aumento da intensidade relativa das bandas do precursor em  $1306, 1355, 1412$  e  $1524\text{ cm}^{-1}$  com a concentração do complexo de  $\text{Eu}^{3+}$ . As bandas correspondentes à resina não sofrem deslocamento. Os espectros de excitação da resina dopada com  $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$  (figura 1) foram registrados no intervalo de 250 a 580 nm, à temperatura ambiente, com emissão fixada em 612 nm, correspondente à transição hipersensível  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . As bandas finas em 460 e 530 nm são características do íon metálico (transições intraconfiguracionais  $f \rightarrow f$ ) e correspondem, respectivamente, às transições  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$  e  $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ .

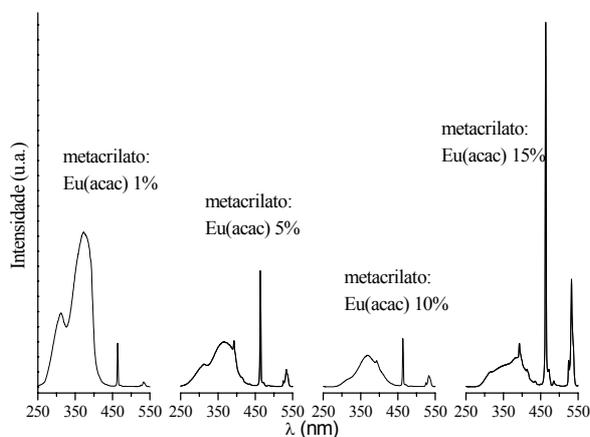


Figura 1 – Espectros de excitação dos compostos poliméricos dopado com  $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$ .

A banda larga em torno de 250 a 420 nm corresponde à absorção da parte orgânica dos compostos e sua intensidade diminui com o aumento da concentração do complexo de európio (III).

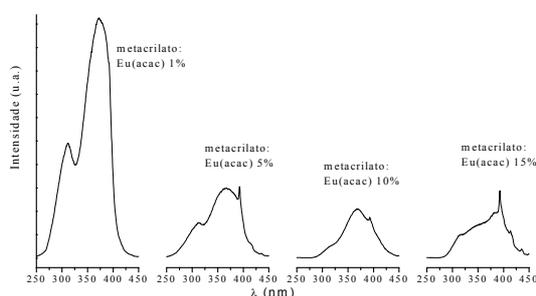


Figura 2 – Espectros de excitação dos compostos poliméricos dopado com  $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$ . Ampliação da região de 250 a 450 nm.

Para os polímeros dopados com o complexo  $[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})]$  foi observado que a intensidade luminescente diminui com o aumento da concentração do complexo (figura 3).

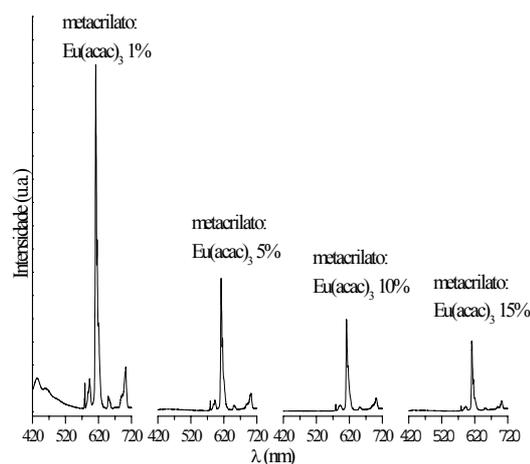


Figura 3 – Espectros de emissão dos compostos poliméricos dopado com  $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$  ( $\lambda_{\text{excitação}} = 370\text{ nm}$ ;  $T = 298\text{ K}$ ).

Verifica-se que, com o aumento da concentração do precursor hidratado, a intensidade luminescente do sistema com  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$  aumenta conforme estudo anterior, enquanto que, com o complexo  $\text{Eu}(\text{acac})_3$  a intensidade luminescente diminui (figura 3).

## Conclusões

Os resultados de infravermelho indicam que o íon metálico coordena-se ao grupo oxirano da resina. A partir dos espectros de emissão, à temperatura ambiente, foi possível verificar o efeito de supressão luminescente nos compostos dopados com os complexos  $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$  e  $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ . Observou-se que este efeito se dá em concentrações diferentes para cada um dos precursores.

## Agradecimentos

Ao CNPq e FAPESP pelos auxílios.

## Referências Bibliográficas

- 1.M. Flores, R. Rodríguez, R. Arroyo; *Materials Letters* 1999, 39, 329.
- 2.M. Yang, Q. Ling, M. Hiller, X. Fun, X. Liu, L. Wang, W. Zhang; *J. Polym. Sci.A: Polym. Chem.* 2000, 38, 3405.
3. G. A. Kumar; *Materials Letters* **55**, 364-369 (2002).
- 4.K. S. Wong, T. Sun, X.-L. Liu, J. Pei, W. Huang; *Thin Solid Films* **417**, 85-89 (2002).
- 5.Q. Ling, M. Yang, W. Zhang, H. Lin, G. Yu, F. Bai; *Thin Solid Films* **417**, 127-131 (2002).
- 6.J.-C.G. Bünzli, G.R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences*; Elsevier, Amsterdam (1989).
- 7.D. F. Parra, H. F. Brito, J. R. Matos, L. C. Dias; *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, 83 (12), 2716.
8. D. F. Parra, A. Mucciolo, H. F. Brito, L. C. Thompson; no prelo *J. Solid State Chem.*



