



A BIODEGRADABLE POLYMER DOPED WITH LUMINESCENT COMPLEX – ONE BIODEGRADABLE OPTICAL MARKER?

Danielle G. Duarte^{*1}, Duclerc F. Parra², Kai Jiang³, Hermi Brito³

^{*1} Universidade Presbiteriana Mackenzie Rua da Consolação, 930 - 01302-907 - Consolação - São Paulo - SP – Brasil danigduarte@yahoo.com.br² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP) Av. Professor Lineu Prestes 2242 05508-000 São Paulo, SP dparra@ipen.br³ Instituto de Química (IQ / USP - SP) Av. Professor Lineu Prestes 2242 05508-000 São Paulo, SP hefbrito@iq.usp.br

A biodegradable polymer doped with luminescent complex – A biodegradable optical marker?

PHB polyester (poly(3-hydroxybutyrate)) is an interesting biodegradable polymer intensely investigated as cast and sheet films with applications on food industry or in medicine. As polyester it is a material able to doping with rare earth ion in order to turn it luminescent. Diaquatris(thenoyltrifluoroacetate) europium(III) at 1, 5, 10 and 15% was used to dope the polymer. According to the DSC results, the new system (PHB:Eu(tta)₃) is chemically stable and the luminescent intensity decreases with increasing of precursor concentration in the doped polymer. The system doped at low concentration (5% of Eu³⁺-complex) presents more luminescence efficiency than those in 1, 10 and 15 %.

Introdução

O PHB poli(3-hidroxibutirato) é obtido a partir da bactéria *Burkholderia sacchari*, isolada em solo de plantação de cana, que transforma o açúcar nesse tipo de plástico. Ela alimenta-se diretamente de açúcar, transformando o excedente do seu metabolismo em um plástico biodegradável. O tempo para degradar vai depender do que é adicionado à resina considerada biodegradável, mas a ordem de grandeza é de meses (6 a 12 meses) contra 40 a 50 ou até 200 anos no caso de polímero sintético como o polipropileno.

Neste trabalho foram desenvolvidos sistemas poliméricos de PHB dopado com materiais luminescentes no intuito de desenvolvimento de filmes finos [1] como marcadores ópticos biodegradáveis para diversas aplicações de utilização biomédicas e tecnologia avançada. Os complexos de Európio foram obtidos a partir de β -dicetonas [3], dopado em poli(3-hidroxibutirato) é relatada e mostra a evidência da coordenação entre o íon do dopante e os ânions carboxílicos, em solução aquosa e isto conduz a um novo material polimérico luminescente. Esses materiais uma vez excitados por luz ultravioleta, de comprimento de onda adequado emitem radiação no espectro do visível. A caracterização das propriedades de excitação e emissão eletrônica demonstrou que a concentração do dopante de Európio influencia na luminescência do sistema polímero-complexo de európio, mostrando dependência da presença dos grupos ligantes [1]. As propriedades físicas no estado sólido são estudadas a partir da análise térmica [2], como a resistência a degradação térmica.

Experimental

Materiais:

- PHB fornecido da Usina da Pedra-SP;
- PEG da Oxiteno (MM) = 300.00 g/mol.
- Diaquatris(thenoyltrifluoroacetato) de európio (III)
- Estufa a vácuo, modelo 440/D – Spencer Scientific
- Vidraria comum de laboratório;
- Clorofórmio, ácido clorídrico pa. fornecidos pela Labsynth;

Métodos

Foram elaborados filmes poliméricos a partir do polímero PHB dopados com complexos de beta-dicetonatos de európio. A obtenção dos filmes foi executada pelo método de derramamento. A película foi secada em estufa à vácuo até massa constante obtendo-se fina camada do filme. A estabilidade térmica foi determinada por análise termogravimétrica (TGA/DTG) em sistema TGA/SDTA-851^o Mettler-Toledo sob as condições: 25°C → 500°C, com 10°C/min, em atmosfera de N₂. As propriedades físicas do novo material foram avaliadas por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em sistema DSC-822^o Mettler – Toledo, sob as condições: -50°C → 500°C, duas varreduras com taxa de aquecimento de 10°C/min, em atmosfera de N₂.

As propriedades fotoluminescentes foram obtidas através de espectroscopia eletrônica de emissão (Figura.1) e espectroscopia eletrônica de excitação, em um espectrofluorímetro SPEX Fluorolog, modelo FL212, com monocromadores duplos 0,22 mSPEX 1680 e lâmpada de xenônio contínua de 450W.

Resultados e Discussão

Excluído: p

11203

Foram obtidos filmes de poli (3-hidroxitirato) dopado com o complexo de európio de terra rara em diversas concentrações de 1, 5, 10, 15% do complexo dopante. Os resultados mostrados nas figuras 1, 2, 3 referem-se à caracterização da propriedades do sistema dopado a diferentes concentrações.

O espectro de emissão resultante apresenta alterações nas bandas (figura 1) em consequência da diferença de intensidade de luminescência. Observa-se maior intensidade de luminescência no filme de 10% de concentração do dopante. Concentração superior apresenta supressão do efeito luminescente.

As curvas de análise termogravimétrica, figura 2, indicam diferença na estabilidade térmica dos filmes que possuem temperatura de início de decomposição de 218,99, 225,46, 231,44 e 243,71.°C.,respectivamente para os filmes dopados com 10, 15, 5, 1% do complexo precursor,

Na análise de DSC (figura3) observa-se deslocamento da temperatura de fusão dos filmes de cerca de 2 a 5 °C como também da temperatura de cristalização em virtude da dopagem dos mesmos.

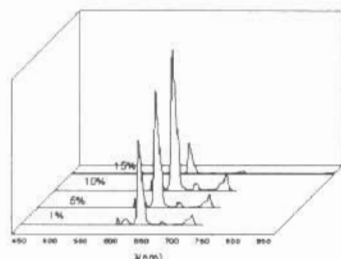


Figura 1. EL de filmes dopados de PHB e $\text{Eu}(\text{tta})_3$ com diferentes concentrações de complexo de európio.

Conclusões

O filme de PHB dopado a partir da síntese com diferentes concentrações do complexo de európio, diaquatris (tenoitrifluoroacetato) de európio (III), mostrou propriedades de luminescência e mudanças na estabilidade térmica do polímero. A máxima intensidade de luminescência foi obtida na concentração de 10% do complexo dopante. Na concentração de 15% observa-se supressão da intensidade de luminescência.

Agradecimentos

Ao CNPq e FAPESP pelo apoio financeiro e ao IPEN.

Referências Bibliográficas

1. Parra, D.F; Mucciolo, A; Brito, H.F.; *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, in press.
2. Parra, D.F; Mucciolo, A; Brito, H.F.; Thompson, L. C.; *J. Solid State Chem.* **2003**, 171, 412-419.

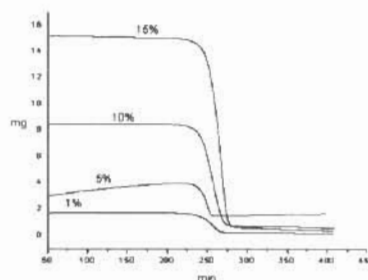


Figura 2. TGA de PHB dopado com $\text{Eu}(\text{tta})_3$ com diferentes concentrações de complexo de európio.

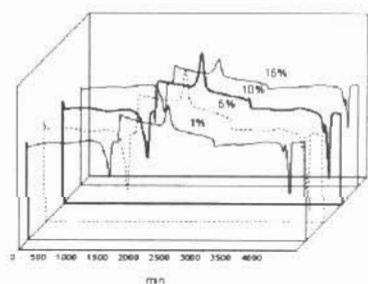


Figura 3. DSC de PHB dopado com $\text{Eu}(\text{tta})_3$ com diferente concentrações de complexo de európio.