

ESTABILIDADE À RADIAÇÃO GAMA DE FILMES LUMINESCENTES DE POLIMETACRILATO DE METILA DOPADOS COM COMPLEXO TRI(ACETILACETONATO)TETRAHIDRATADO DE TÉRPIO [Tb(acac)₃(H₂O)₄]

Danielle Gonçalves Duarte¹, Duclerc Parra Fernandes², Hermi Felinto de Brito³

¹ Universidade Presbiteriana Mackenzie
Rua da Consolação, 930 - 01302-907 -
Consolação - São Paulo - SP - Brasil
danigduarte@yahoo.com.br

² Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 2242
05508-900 São Paulo, SP
dfparra@ipen.br

³ Instituto de Química (IQ / USP - SP)
Av. Professor Lineu Prestes 798
05508-000 São Paulo, SP
hfbrito@iq.usp.br

RESUMO

A dopagem de polímeros com materiais luminescentes tem um desenvolvimento crescente com objetivo da obtenção de filmes finos para diversas aplicações de tecnologia avançada. A dopagem de PMMA (polimetacrilato de metila) com complexos de Têrbio, obtidos a partir de β -dicetonas [3], 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. As propriedades luminescentes, no estado sólido, como a resistência à oxidação térmica foram analisadas em filmes luminescentes antes e após exposição à radiação ionizante em fonte de Co⁶⁰. A caracterização das propriedades de excitação e emissão eletrônica demonstrou que a radiação influencia na luminescência do sistema polímero-complexo de têrbio, mostrando dependência da presença dos grupos ligantes [1-2]. A estabilidade térmica foi determinada por análise termogravimétrica (TGA/DTG) em atmosfera de N₂. As propriedades físicas do novo material foi avaliada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em atmosfera de N₂. As propriedades fotoluminescentes foram obtidas através de espectroscopia eletrônica.

Os filmes expostos à radiação ionizante em doses que varia de 10 a 50 kGy resultaram em alterações nas bandas no espectro de emissão dos filmes luminescentes. Esse decaimento é proporcional à dose de radiação por tanto podemos desenvolver esse tipo de filme como material para dosímetro de alta sensibilidade.

1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos sistemas poliméricos de polimetacrilato de metila dopados com materiais luminescentes este trabalho tem um desenvolvimento crescente com objetivo da obtenção de filmes finos[1,2] para diversas aplicações de tecnologia avançada como marcadores ou sensores ópticos. Os complexos de Têrbio foram obtidos a partir de β -dicetonas [3], a síntese do óxido de Têrbio presente nas literaturas [4,5,6] dopado no polimetilmetacrilato é relatada e mostra a evidência da coordenação entre o íon do dopante e os anions carboxílicos, em solução aquosa 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, ou irradiação ionizante foram estudados pelo seu comportamento a temperatura (alta) e a presença da luz. Para tanto

utilizamos as propriedades de luminescência e propriedades físicas que foram avaliadas antes e após o processo de radiação ionizante em fonte de Co^{60} . As propriedades luminescentes, no estado sólido, como a resistência à oxidação térmica. A caracterização das propriedades de excitação e emissão eletrônica demonstrou que a radiação influencia na luminescência do sistema polímero-complexo de térbio, mostrando dependência da presença dos grupos ligantes [1-2].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1- MATERIAIS

- PMMA fornecido pela Resarbras –SP;
- Óxido de térbio (99,99%) fornecidos pela Aldrich;
- Estufa a vácuo, modelo 440/D – Spence Scientific – fornecido pela Hipperquímica;
- Vidraria comum de laboratório;
- Acetona, ácido clorídrico pa. fornecido pela Labsynth;

2.2- MÉTODOS

Foram elaborados filmes poliméricos a partir do polímero polimetacrilato de metila (PMMA) dopados com complexos de acetoacetonato de térbio $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$. A obtenção dos filmes foi por método de derramamento, para o qual tanto a resina quanto o complexo pré-dissolvidos em acetona e foram misturados a quente (60°C), a mistura final foi derramada em bandeja de pyrex. O solvente foi totalmente evaporado em estufa a vácuo 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: $25^\circ\text{C} \rightarrow 500^\circ\text{C}$, com $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de N_2 . As propriedades físicas do novo material foi avaliada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em sistema DSC-822^o Mettler – Toledo, sob as condições: $100^\circ\text{C} \rightarrow 500^\circ\text{C}$, duas varreduras com $10^\circ\text{C}/\text{min}$, em atmosfera de N_2 . As propriedades fotoluminescentes foram obtidas através de espectroscopia eletrônica de emissão 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.

Os filmes de polimetilmetacrilato dopados com complexo de térbio foram expostos à radiação ionizante em doses que variaram de 10 a 100 kGy resultando em alterações nas bandas do espectro de emissão dos filmes luminescentes. Esse decaimento é mais sensível a doses inferiores a 20 kGy.

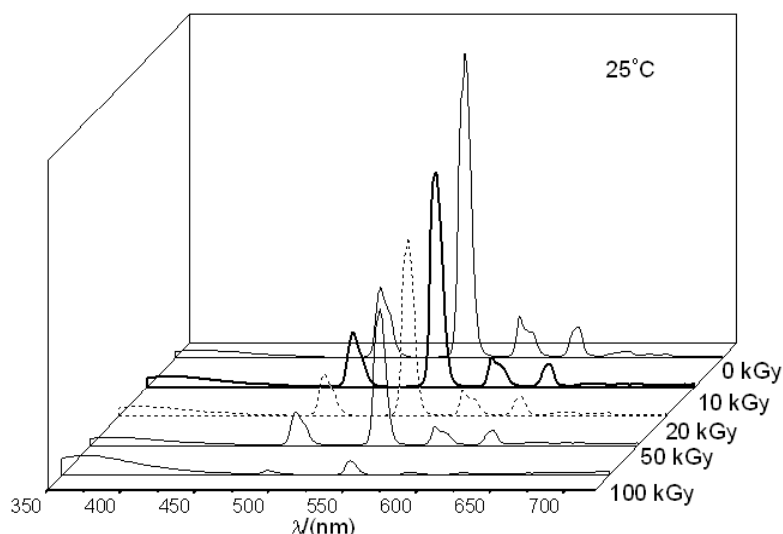


Figura 1. Espectro de Emissão do complexo de PMMA dopado com Tb (acac)₃.4H₂O nas diferentes doses de radiação.

O íon Tb³⁺ (configuração 4f⁸) é pouco estudado devido à complexidade de seus níveis de energia na estrutura ⁵D₄ contendo nove níveis degenerados os quais dificultam as atribuições espectrais. Os compostos de Tb³⁺ exibem uma série de bandas provenientes de transições ⁵D₄→⁷F_J (onde J = 6-0), e sendo a transição hiper sensitiva, ⁵D₄→⁷F₅, ao redor de 540 nm, como transição dominante. Conseqüentemente os compostos de Tb³⁺ exibem cor verde na presença de radiação UV.

No espectro de emissão do Tb³⁺ registrado sob excitação a 323 nm, observam-se, figura 1, linhas características das seguintes transições: ⁵D₄→⁷F₆ (490 nm), ⁵D₄→⁷F₅ (545 nm), ⁵D₄→⁷F₄ (587 nm), ⁵D₄→⁷F₃ (621 nm), ⁵D₄→⁷F₂ (653 nm), ⁵D₄→⁷F₁ (669 nm) e ⁵D₄→⁷F₀ (682 nm). O espectro de excitação, figura 2, registrado a 543 nm apresenta bandas largas no intervalo de 250 a 350 nm, atribuídas à absorção do grupo ligante acetilacetato. Os ombros das transições 4f-4f do íon Tb³⁺ são atribuídas as transições sobrepostas de ⁷F₆→⁵D₁ (323 nm), ⁷F₆→⁵L₆ (337 nm), ⁷F₆→⁵L₉ (349 nm), ⁷F₆→⁵L₁₀ (366 nm), ⁷F₆→⁵D₃ (382 nm) e as bandas finas a ⁷F₆→⁵G₆ (376 nm) e ⁷F₆→⁵D₄ (484 nm).

Observa-se, nos filmes expostos à radiação, um decaimento de intensidade de emissão (luminescência) atribuindo-se o efeito à absorção de energia luminescente em virtude de degradação da matriz polimérica. Na figura 3 registra-se esse decaimento em função da dose de irradiação.

Os resultados de análise térmica demonstraram que o polímero dopado está ausente de moléculas de água por ausência de eventos de perda de massa (TGA) ou evento de entalpia (DSC) na região de 80-120°C. Isto indica que na dopagem as moléculas de água são substituídas por interação com o polímero.

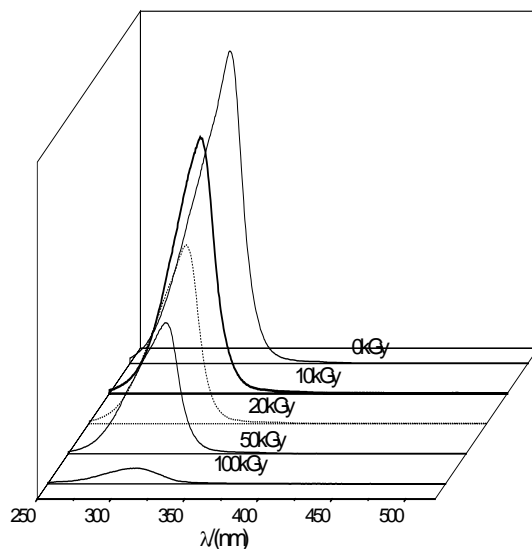


Figura 2. Espectro de excitação de PMMA dopado com complexo acetoacetonato de térbio nas diferentes doses.

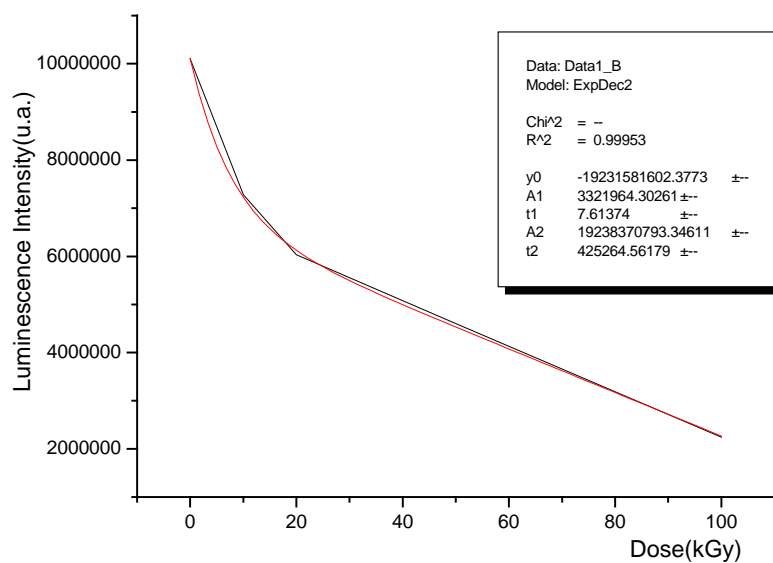


Figura.3. Gráfico de decaimento da luminescência do complexo de PMMA dopado com Tb (acac)₃.4H₂O em função da dose de radiação ionizante.

3. CONCLUSÃO

Os filmes finos de polimetacrilato de metila dopados com sais de Térbio foram expostos à radiação ionizante em fonte de Co⁶⁰ com doses de 0, 10, 20, 50 e 100kGy. Os resultados mostram que ocorre modificação na propriedade de luminescência dos filmes uma vez que são expostos a este tipo de radiação. Semelhante a filmes anteriormente estudados [7,8]

observa-se que o efeito de degradação da matriz de PMMA prejudica a fosforescência do material e ao mesmo tempo pode servir como evidência do grau de degradação da matriz.

AGRADECIMENTOS

Agradecemos pela colaboração da CNPq, Fapesp e do CNEN/IPEN.

REFERÊNCIAS

1. Flores, M; Rodríguez, R; Arroyo, R; *Materials Letters* **1999**, 329-334.
2. Ling, Q; Yang, M; Zhang, H.L; Yu, G; Bai, F; *Thin Solid Films* **2002**, 127-131.
3. Parra, D.F; Mucciolo, A; Brito, H.F.; *J.Appl. Polym. Sci.* **2004**, Characterization and photoluminescence properties of DGMA doped with the Eu^{3+} - β -diketonate complex, **in press**.
4. Parra, D.F; Mucciolo, A; Brito, H.F.; Thompson, L. C.; Optical characteristics of the Eu^{3+} - β -diketonate complex doped into epoxy resin. *J. Solid State Chem.* **2003**, 171, 412-419.
5. Parra, D.F; Brito, H.F.; Matos, J. R.; Dias, L. C.; Enhancement of luminescent Intensity of system containing Eu^{3+} - β -diketonate in epoxy resin. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 83 (12), 2716.
6. Sales, M. J. A.; Serra, O. A; Barros, G. G.; *Appl. Polym. Sci.*, **2000**, 78, 919-931
7. Parra, D.F., Brito H.F., Lugão A.B. Influence of the gamma irradiation on photoluminescence properties of DGMA doped with Eu^{3+} - β -diketonate complex. *Nuclear Instr. Meth. B* **2005**, in press corrected proofs.
8. Parra, DF, Mucciolo A, Brito HF Green luminescence system containing a Tb^{3+} - β -diketonate complex doped in the epoxy resin as sensitizer *J. of App. Pol. Sc.* **2004**, 94 (3): 865-870