



## ESTUDO DE POLIPROPILENO FOTOLUMINESCENTE - DOPAGEM COM COMPLEXO DE TERRAS RARAS.

Danilo M. Fermino<sup>1</sup>, Duclerc F. Parra<sup>1\*</sup>, Ademar B. Lugão<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN/CNEN-SP) [dffparra@ipen.br](mailto:dffparra@ipen.br); [dmf\\_marin3@yahoo.com.br](mailto:dmf_marin3@yahoo.com.br) -  
Caixa Postal 11049, 05422-970 São Paulo/SP.

### *Study of Photoluminescent Polypropylene – Rare Earth Complex Doped.*

In this study was obtained the luminescent polypropylene from PP irradiated with monomer TAC and doped with europium complex. This material was characterized by FTIR, DSC, TGA and emission spectroscopy. Gel content has shown the crosslink of the material which has higher crystallinity compared with PP.

### **Introdução**

As propriedades fotoluminescentes dos íons de terras raras ( $TR^{3+}$ ) são muitas vezes citadas na literatura dos últimos anos evidenciando a importância das pesquisas [1,9]. Em função destas propriedades os pesquisadores investigam a aplicação de compostos contendo esses íons para aplicação a inúmeras finalidades em materiais avançados e para bioensaios [10, 11,12]. Uma das principais vantagens de se estudar os complexos contendo íons  $Eu^{3+}$  é a luminescência de alguns complexos como os  $\beta$ -dicetonatos de terras raras devido à alta eficiência da transferência de energia dos ligantes para o íon de terra rara em razão do coeficiente de absorção do contraíon,  $\beta$ -dicetonato. Os espectros de európio apresentam bandas finas hipersensíveis de transições f-f proibida (regra de Laporte), com emissão monocromática no vermelho. Além disso, quando a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  do íon  $Eu^{3+}$  é observada apresentando um único pico, pode-se afirmar que o sistema estudado apresenta apenas um sítio de simetria, o que confere ao íon  $Eu^{3+}$  um caráter de sonda local proporcionando um diagnóstico útil para informações sobre a heterogeneidade de coordenação ao redor do íon  $Eu^{3+}$  e corroborando com a regra de seleção de  $2J+1$  componentes [14].

O estudo de dopagem iniciou com resinas epoxídicas obtendo-se materiais altamente luminescentes.

O procedimento estabelecido é a síntese dos precursores hidratados contendo íon de terra rara, e, utilizando-os como reagente dopante em resina visando obter compostos, com propriedade luminescente.

Polímeros contendo heteroátomos possibilitam dopagem relativamente simples devido ao fato de sendo o átomo de európio um ácido duro tem por isso afinidade com heteroátomos que são

bases duras. No caso de poliolefinas por serem macromoléculas compostas apenas de carbono e hidrogênio não permitem uma dopagem direta a partir de b- dicetonatos de európio. Neste estudo é sintetizado um HMSPP a partir de monômero TAC que possui heteroátomos em sua estrutura através do qual é possibilitada a dopagem para promover a propriedade de luminescência.

## **Experimental**

### *Materials*

Neste trabalho utilizou-se Polipropileno na forma de grãos, e seu índice de fluidez de 1,5 g 10 min<sup>-1</sup>. O agente dopante utilizado para o b- dicetonato de Európio III, elemento químico pertencente a família dos terras raras. O monômero líquido utilizado foi o Tri-aril-cianureto (TAC) na concentração de 4,55 mmol/300g de polímero.

### *Preparação das Misturas*

Em um misturador rotativo foram misturados o Polipropileno na forma de grãos na presença de TAC e o agente dopante dissolvido em 5 ml de acetona. O material foi misturado por 2 horas à temperatura ambiente (25°C). Após a mistura, o material foi processado em uma extrusora dupla rosca a 190°C, e peletizado. O material foi irradiado na dose de 12,5 kGy. Após a irradiação, o material foi colocado em uma estufa à 100°C por 1 hora.

### *Determinação da porcentagem de gel*

Foram pesados em torno de 0,3 g de iPP com TAC e PP puro para a determinação da porcentagem de gel. Os materiais foram pesados e acondicionados em um balão com xileno. Este sistema foi mantido em refluxo por 19 h na temperatura de ebulição do solvente.

Após este período, o polímero foi retirado e colocado em uma estufa à 150°C por 1 h, para evaporar o solvente, e fazer a pesagem para a determinação da fração em gel.

### *Técnicas de Caracterização*

#### *Análise Térmica*

A análise térmica é uma ferramenta adequada para se verificar a reação entre o complexo de terra rara e a resina, uma vez que esta ocorre com substituição das moléculas de água do complexo observando-se a perda através da análise de termogravimetria (TGA). Possibilita avaliar a estabilidade térmica e termooxidativa dos compostos obtidos. A análise termogravimétrica de

TGA/DTGA foi feita em aparelho Mettler-Toledo SDTA/851<sup>e</sup> (taxa de aquecimento: 10°C/min, de 35 a 550°C, sob fluxo de N<sub>2</sub> (10 mL/min) ou em atmosfera reativa de O<sub>2</sub>(10 mL/min).

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi executada em aparelho Mettler-Toledo DSC822<sup>e</sup>.utilizando-se programa de aquecimento de 25 a 280 °C a 10°C/min, mantendo-se por cinco minutos e resfriando-se com subsequente reaquecimento de 25 a 280 °C a 10°C/min.

### *Espectroscopia de luminescência*

A Espectroscopia eletrônica de emissão é empregada neste estudo para verificar a propriedade de luminescência. Os espectros são obtidos em um espectrofluorímetro SPEX FLUOROLOG 2 com monocromadores duplos 0,22 m do tipo SPEX 1680, utilizando-se lâmpada de xenônio contínua de 450 W, software tipo DM3000F. Para realização destas medidas são utilizados como porta amostra tubos de quartzo. Os espectros são coletados a um ângulo de 22,5° referente à luz incidente (dispositivo “front face”).

### *Espectroscopia no Infravermelho*

Os testes são realizados em espectrofotômetro IR-100 modelo 0074-150 da ThermoNicolet, em superfície expostas das amostras.

## **Resultados e Discussão**

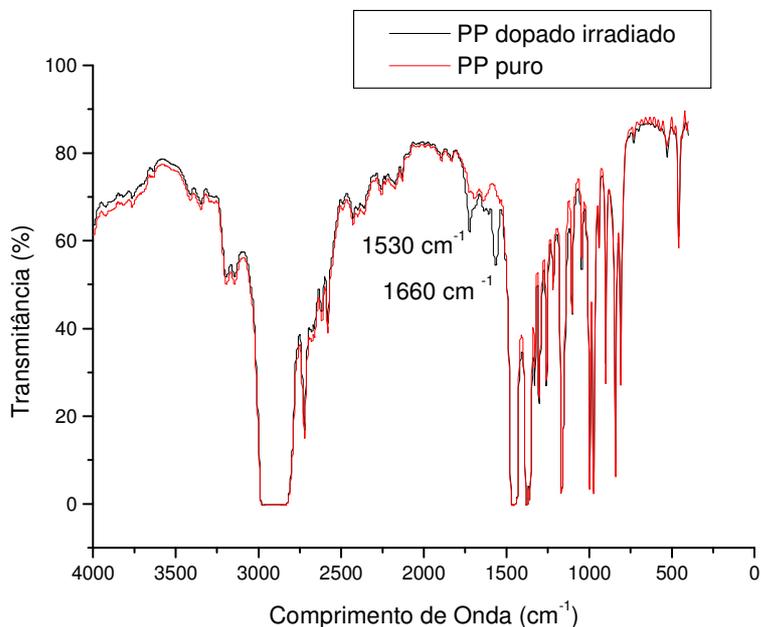
A presença de reticulações formadas pelo TAC pode ser avaliada pelo conteúdo de gel dessa mistura comparando-se com o PP puro. Este dado é observado na tabela 1.

**Tabela 1** – Conteúdo de gel das amostras de PP puro e iPP em presença de TAC irradiado em atmosfera de nitrogênio.

Material	Porcentagem (%)
PP puro	4,10
PP + TAC + complexo de európio	20,12

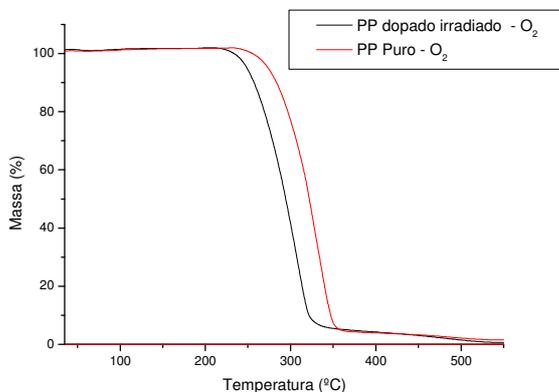
A mistura contendo TAC irradiada a 12,5 kGy foi a que apresentou a maior porcentagem de gel, pois há formação de reticulações durante a irradiação em presença do monômero.

A Fig. 1 mostra os espectros de infravermelho comparados indicando absorções a 1530 e 1660  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao grupo cetônico do complexo de európio. Demais absorções são típicas do polipropileno.



**Figura 1** - Espectros de infravermelho das amostras de PP puro e PP dopado irradiado.

A figura 2 refere-se às curvas de decomposição das amostras dopada e não dopada, em atmosfera reativa de oxigênio. Sob atmosfera oxidante as amostras decompõem-se em perfis semelhantes, porém deslocadas de aproximadamente 30  $^{\circ}\text{C}$  sendo a amostra dopada mais sensível à oxidação.



**Figura 2**- Curvas de TGA em atmosfera de oxigênio, taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{Cmin}^{-1}$

Na figura 3 observam-se as curvas de decomposição em atmosfera inerte. Ambos os perfis são semelhantes o que mostra que a degradação térmica tanto de um material quanto de outro ocorre com a mesma velocidade e nas mesmas temperaturas. Termicamente a estabilidade é a mesma para as duas amostras ao contrário da termooxidação.

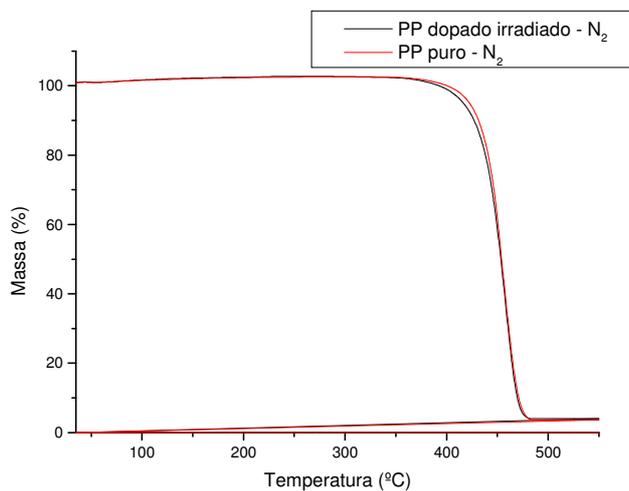


Figura 3- Curvas de TGA em atmosfera de nitrogênio, taxa de aquecimento de 10°Cmin<sup>-1</sup>

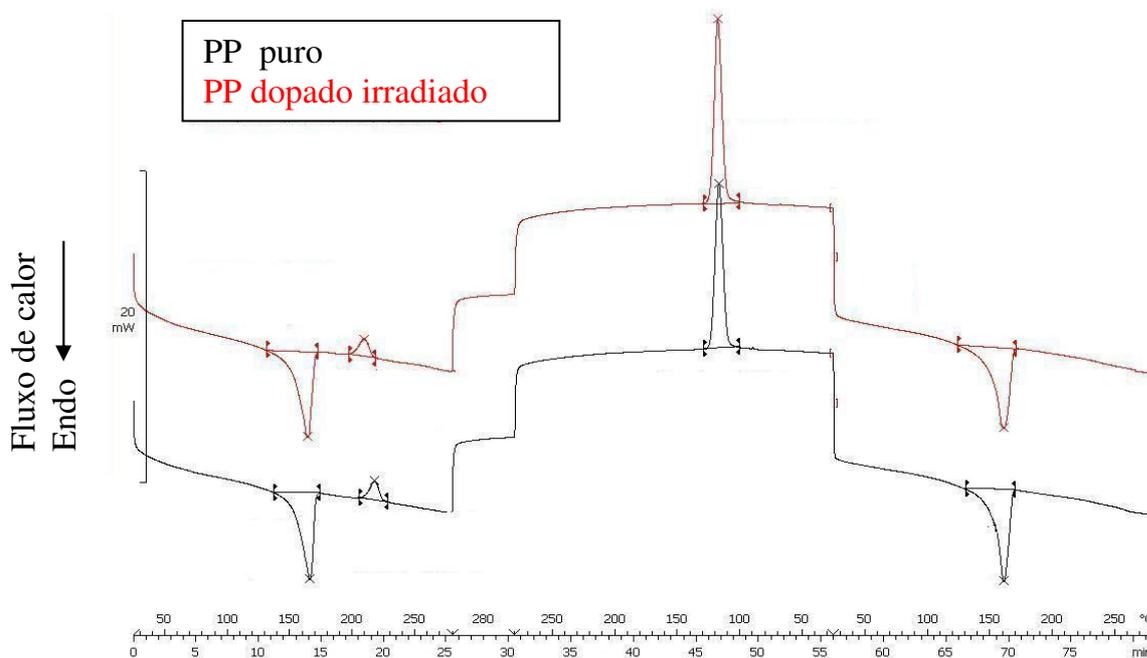
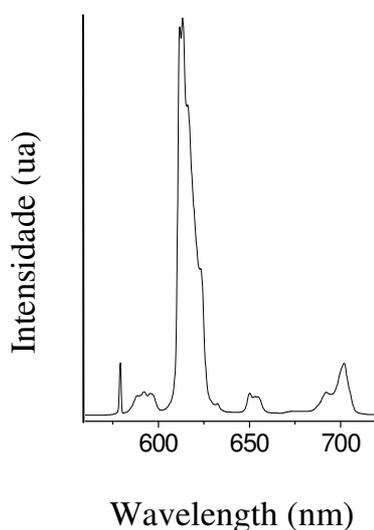


Figura 4- Curvas de DSC das amostras PP puro e PP dopado irradiado.

Na análise de DSC obteve-se a temperatura de primeira fusão de 164,1 °C, de cristalização a 118 e 117 °C e de segunda fusão de 160,5 e 160,6 °C respectivamente para as amostras PP dopado e PP. A diferença notada foi na entalpia de cristalização e conseqüentemente na porcentagem de cristalização calculada. O PP possui 38,5% de cristalinidade enquanto que o PP irradiado dopado possui 45% de cristalinidade.

O aumento de cristalinidade atribui-se ao fato do ter sido reticulado através da reação com monômero TAC. A enxertia do monômero nas cadeias do polipropileno pode ser considerada como promotora de nucleação e cristalização do material, segundo a literatura um leve aumento de polaridade aumenta a velocidade de nucleação [17,18].

Na figura 5 é apresentado o espectro de emissão do filme de PP dopado irradiado com as principais bandas atribuídas às transições dos estados  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  ( $J=0-4$ ) do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .



## Conclusões

O PP obtido neste estudo a partir da irradiação e dopagem com complexo de terras raras demonstra uma possibilidade de obter uma poliolefina com característica luminescente.

## Agradecimentos

Agradecemos a FAPESP e ao CNPQ pelo apoio.

## Referências Bibliográficas

- [1]. O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S. Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, S. Alves Jr., F. S. Farias Jr, A. V. M. Andrade, *J. Lumin.* 75, 255 (1997).
- [2] O. L. Malta, H. F. Brito, J. F. S Menezes, F. R. Gonçalves e Silva, M. C. Donegá, C. M. S. Alves, *Chem. Phys. Lett.* 282 (3/4), 233 (1998).
- [3] H. F. Brito, O. L. Malta, L. R. Souza, R. Ferraz, C. A. A. Carvalho, J. F. S. Menezes, *J. Alloys Comp.* 275, 254 (1998).
- [4] F.R.G. Silva, J.F.S. Menezes, G.B. Rocha, S. Alves Jr., H.F. Brito, O.L. Malta . *J. of Alloys and Compound* 303-304, 364-370 (2000).
- [5] J. M. Lehn, *Angew. Chem. Int. Engl.* 29, 1304 (1990).
- [6] G. F Buono-Core, H. Li, B. Marciniak, *Coord. Chem. Rev.* 99, 55 (1990).
- [8] M. C. F. Cunha., H. F. Brito, L. B. Zinner, G. Vicentini, A. B. Nascimento, *Coord. Chem. Rev.* 119, 1 (1992).
- [9] H.F. Brito, O.L. Malta, J.F.S. Menezes, *J. of Alloys and Compound* 303-304, 336-339 (2000).
- [10] J-C. G. Bünzli, G. R. Choppin, *Lanthanide Probes in Life, Chemical and Earth Sciences - Theory and Practice*, Elsevier, Amsterdam, Ch.7 (1989).
- [11] I. Hemmilä, T. Stahlberg, P. Mottran, *Bionalytical applications of labeling technologies immunoassays*, Ed. Wallac Turku (1994).
- [12] A. O Yoshimasa, *Eletroluminescent Display*, Ed. Hiap L. Ong, World Scientific, Singapore, v.1 (1995).
- [13] M. A.Bizeto, V. R. L.Constantino H. F. Brito, *J. Alloys and Comp.* 31 (2) 159 (2000).
- [14] V. R. L.Constantino ; M. A.Bizeto, H. F. Brito, *J. Alloys and Comp.*, 278, 142 (1998).
- [15] D.F. Parra, H.F.Brito, J.R.Matos, L.D. Carlos. Characterization and photoluminescence properties of diglycidyl methacrylic resin doped with the  $Eu^{3+}$ -beta-diketonate complex *J. of Applied Polymer Science*, 83,12, 2716- 2726 (2002).
- [16] D.F. Parra, H.F.Brito, A. Mucciolo, LC Thompson. *J. of Solid State Chem.* 171 (1-2): 412-419 FEB 15 2003 (2003).
- C. G. Mothé; A. D. Azevedo, *Análise Térmica de Materiais*, Ieditora, São Paulo (2002).
- M. S. Rabello, J. R. White, *Polymer* 38, 26, 6389-6399 (1997).
- Pospisl L. and Rybnikar F., *J. Mat. Sci.* 476 (1990).

