

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

Danielle Gonçalves Duarte, Duclerc Parra Fernandes e Hermi Felinto de Brito
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares / Centro de Química e Meio Ambiente

INTRODUÇÃO

Neste trabalho foram desenvolvidos sistemas poliméricos de polimetacrilato de metila dopados com materiais luminescentes para diversas aplicações de tecnologia avançada como marcadores ou sensores ópticos. Os complexos de Tórbio foram obtidos a partir de β -dicetonas [1], a síntese do complexo de Tórbio dopado no polimetilmetacrilato é presente nas literatura relatada e mostra a evidência da coordenação entre o íon do dopante [2,3,4] e os ânions 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.

OBJETIVO

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 Tórbio, obtidos a partir de beta-dicetonas [1], 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.

METODOLOGIA

Foram elaborados filmes poliméricos a partir do polímero polimetacrilato de metila (PMMA) dopados com complexos de acetoacetonato de tórbio [Tb(acac)₃(H₂O)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^e Metter- Toledo sob as condições: 25°C→500°C, com 10°C/min, em atmosfera de N₂. As propriedades físicas do novo material foi avaliada por calorimetria diferencial de varredura (DSC) em sistema DSC-822^e Metter - Toledo, sob as condições: -100°C→500°C, duas varreduras com 10°C/min, em atmosfera de N₂. 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 tórbio foram expostos à radiação ionizante em doses que variaram de 10 a 100 kGy.

RESULTADOS

Os filmes de polimetilmetacrilato dopados com complexo de tórbio 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. 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 Tb^{3+} exibem cor verde na presença de radiação UV.

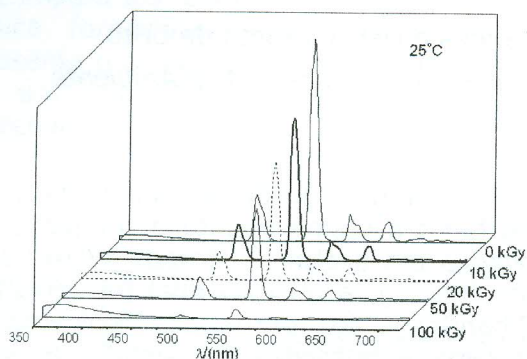


FIGURA 1 - Espectro de Emissão do complexo de PMMA dopado com $Tb(acac)_3 \cdot 4H_2O$ nas diferentes doses de radiação.

No espectro de emissão do Tb^{3+} registrado sob excitação a 323 nm, observam-se, (FIG.1), linhas características das seguintes transições: $^5D_4 \rightarrow F_6$ (490 nm), $^5D_4 \rightarrow F_5$ (545 nm), $^5D_4 \rightarrow F_4$ (587 nm), $^5D_4 \rightarrow F_3$ (621 nm), $^5D_4 \rightarrow F_2$ (653 nm), $^5D_4 \rightarrow F_1$ (669 nm) e $^5D_4 \rightarrow F_0$ (682 nm). O espectro de excitação, FIG.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 Tb^{3+} são atribuídas as transições sobrepostas de $^7F_6 \rightarrow ^5D_1$ (323 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5L_6$ (337 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$ (349 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$ (366 nm), $^7F_6 \rightarrow ^5D_3$ (382 nm) e as bandas finas a $^7F_6 \rightarrow ^5G_6$ (376 nm) e $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (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 FIG.2 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.

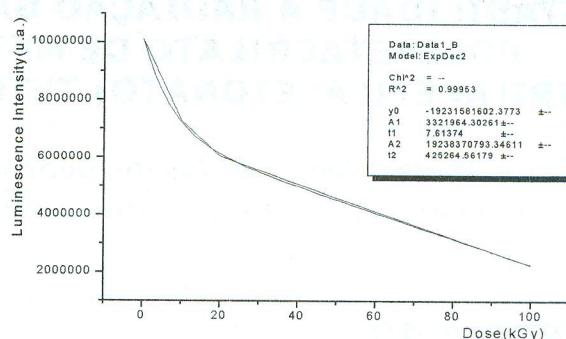


FIGURA 2 – Gráfico de decaimento da luminescência do complexo de PMMA dopado com $Tb(acac)_3 \cdot 4H_2O$ em função da dose de radiação ionizante.

CONCLUSÕES

Os filmes finos de polimetacrilato de metila dopados com sais de Tértio foram expostos à radiação ionizante em fonte de Co^{60} com doses de 0, 10, 20, 50 e 100 kGy. 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 [5,6] 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.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] 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.
- [2] 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.
- [3] 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
- [4] Sales, M. J. A.; Serra, O. A; Barros, G. G.; *Appl. Polym. Sci.* **2000**, 78, 919-931
- [5] 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.
- [6] 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

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq/PIBIC e Fapesp.