

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FÁBIO LUIS HEGETO

ESTUDO DAS BLENDAS POLIMÉRICAS PC/PMMA CO-DOPADAS COM COMPLEXOS ORGÂNICOS DE ÍONS DE EU⁺³ E TB⁺³ VIA FOTOACÚSTICA E LUMINESCÊNCIA

Orientador: Prof. Dr. ANTONIO CARLOS BENTO



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

FÁBIO LUIS HEGETO

ESTUDO DAS BLENDAS POLIMÉRICAS PC/PMMA CO-DOPADAS COM COMPLEXOS ORGÂNICOS DE ÍONS DE EU⁺³ E TB⁺³ VIA FOTOACÚSTICA E LUMINESCÊNCIA

Orientador: Prof. Dr. ANTONIO CARLOS BENTO

Dissertação de mestrado apresentada à Universidade Estadual de Maringá para a obtenção do título de mestre em Física.

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação (CIP) (Biblioteca Central – UEM, Maringá – PR., Brasil)

Hegeto, Fábio Luis

H463e

Estudo das blendas poliméricas PC/PMMA co-dopadas com complexos orgânicos de íons de EU^{+3} e TB^{+3} via fotoacústica e luminescência / Fábio Luis Hegeto. --Maringá, 2014.

6 f. : il. algumas color.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Bento. Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá, Programa de Pós-Graduação em Física, 2014.

1. Blendas poliméricas PC/PMMA luminescentes. 2. Espectroscopia fotoacústica. 3. Espectroscopia fotoluminescente. I. Bento, Antonio Carlos, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 22.ed. 530.412

AGRADECIMENTOS

| Nesta i | nágina | muito | esnecial. | deste | trabalho. | gostaria | de agra | adecer a | algumas | nessoas |
|---------|--------|-------|-----------|-------|-----------|----------|---------|----------|---------|---------|
| | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | |

Em especial, aos meus pais e meus irmãos, sempre presentes na minha vida.

A minha noiva, pela paciência e incentivo durante esse período.

Ao orientador Prof.º Dr.º Antonio Carlos Bento, pela orientação desde os primeiros passos na pesquisa científica, pelo incentivo, confiança e paciência.

Ao Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos (G.E.F.F.) pela infraestrutura e recursos oferecidos para a realização desse trabalho.

A todos os amigos dos G.E.F.F., em especial ao Me. Vinícius V. G. Mariucci, pela ajuda e paciência nos ensinamento no laboratório.

Ao CNPq, pelo apoio financeiro no decorrer desse curso.

Aos amigos da pós-graduação Thiago e Igor, por inúmeros cafés e momentos de descontração nas cantinas da UEM.

E a todos aqueles que, embora não mencionados, contribuíram de alguma forma, para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

Com o desenvolvimento das técnicas de separação dos terras raras e com a produção em grande escala, o consumo mundial dos terras raras cresceu rapidamente, devido às suas aplicações tecnológicas, principalmente em novos materiais emissores de radiação eletromagnética na região do UV/VIS, com base nas transições eletrônicas lantanídeas. Neste trabalho, são apresentadas blendas poliméricas PC/PMMA luminescentes em diferentes porcentagens mássicas codopadas com complexos orgânicos de acetilacetonato de lantanídeos III, utilizando uma porcentagem fixa para os íons ternários de Térbio e Európio. Os filmes poliméricos puros e dopados apresentam uma boa transparência da radiação eletromagnética no espectro visível. Para a caracterização de emissão e de absorção, utilizamos a técnica de espectroscopia fotoacústica para esta e a de espectroscopia fotoluminescente para a análise de emissão. Para espectro de emissão, foi utilizado um espectrofluorímetro comercial da empresa Perkin Elmer e um setup montado em nosso laboratório.

Palavras-chave: Blendas poliméricas PC/PMMA luminescentes. Espectroscopia fotoacústica. Espectroscopia fotoluminescente.

ABSTRACT

As development in the techniques of separation of rare earth and the large-scale production world in consumption of rare earths grew rapidly because its technological applications, mainly in new materials emitting electromagnetic radiation in the UV / VIS region, based on lanthanide electronic transitions. In this work, polymer blends PC / PMMA luminescent co doped are presented in different weight percentages of organic complexes of acetylacetonate lanthanide III, using a fixed percentage for the ternary Europium and Terbium ions. The polymer films pure and doped exhibits good transparency to electromagnetic radiation in the visible spectrum, for the characterization of absorption and emission, we use the technique of photoacoustic spectroscopy for absorption and photoluminescence spectroscopy for analyzing emission, for this last used was a commercial spectrofluorometer the company Perkin Elmer and a setup mounted in our lab.

Keywords: Luminescent polymer blends PC / PMMA. Photoacoustic spectroscopy. Photoluminescence spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

| Figuras 1.1 - | Resistência mecânica em função da massa | 14 |
|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figuras 1.2 - | Reação de formação da molécula do Éster | 16 |
| Figuras 1.3 - | Formação dissociação da dupla ligação formando o PVC | 16 |
| Figuras 1.4 - | a) cadeia sem ramificações; b) cadeia com ramificação; c) cadeia reticulada | 18 |
| Figuras 1.5 - | a) estrutura totalmente amorfa; b) estrutura semicristalina | 19 |
| Figuras 1.6 - | Poli (metacrilato de metila) (PMMA) | 20 |
| Figuras 1.7 - | Monômero do policarbonato (PC) | 21 |
| Figuras 1.8 - | Diagrama de energia 4f ⁿ completo dos lantanídeos | 26 |
| Figuras 1.9 - | Efeito antena | 27 |
| Figuras 1.10 - | Estrutura química do Acetilacetonato (acac): a) com o íon Eu (Európio); b) com o íon de Tb (Térbio) | 28 |
| Figuras 1.11 - | Diagrama de transição do nível fundamental para primeiro nível excitado | 29 |
| Figuras 1.12 - | Célula fotoacústica unidimensional | 31 |
| Figuras 1.13 - | Efeitos pelos pulsos de calor gerado pelo feixe modulado | 31 |
| Figuras 1.14 - | Diagrama de Jablonski | 35 |
| Figuras 2.1 - | Amostras das blendas codopadas | 38 |
| Figuras 2.2 - | Montagem experimental fotoacústica | 39 |
| Figuras 2.3 - | Fotografia do espectrofluorímetro | 40 |
| Figuras 2.4 - | Esquema óptico do Ls45 Fluorescence Spectrometer | 41 |
| Figuras 2.5 - | Montagem da mesa do experimento de luminescência | 42 |
| Figuras 3.1 - | Espectros experimentais junto aos espectros simulados a partir da ponderação das curvas do PMMA e PC | 45 |

| Figuras 3.2 - | a) Espectro fotoacústico das blendas codopadas; b) Espectro fotoacústico dos complexos de Tb ⁺³ e de Eu ⁺³ (acac) | 47 |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figuras 3.3 - | Comparações das blendas com as blendas codopadas: a) 90/10; b) 80/20; c) 70/30; d) 60/40; e) 50/50 | 49 |
| Figuras 3.4 - | Emissão das Blendas poliméricas puras sem os complexos de terra raras | 50 |
| Figuras 3.5 - | Emissão das blendas codopadas para comparação com as blendas puras | 51 |
| Figuras 3.6 - | Espectro de luminescência das blendas codopadas 4% (0,2Eu+0,8Tb) | 52 |
| Figuras 3.7 - | Diagrama de energia dos complexos orgânicos do Eu ⁺³ e do Tb ⁺³ | 53 |
| Figuras 3.8 - | Relação da área dos picos pela área total | 54 |
| Figuras 3.9 - | Mapas de luminescência das blendas não codopadas: a) blenda 80/20; b) blenda 70/30; c) blenda 60/40 | 56 |
| Figuras 3.10 - | Mapas das blendas codopadas 4% (0,2Eu+0,8Tb): a) 90/10; b) 80/20; c) 70/30; d) 60/40; e) 50/50 | 58 |
| | | |

LISTA DE TABELAS

| Tabela 1.1 - | Homopolímeros e os copolímeros | 17 |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabela 1.2 - | Configuração eletrônica dos Terras Raras | 23 |
| Tabela 1.3 - | Escala temporais típicas de vários processos pelos os quais uma molécula em um estado excitado pode relaxar | 34 |

SUMÁRIO

| INTRODUÇÃO | 10 |
|-----------------------------------------------------|------------|
| 1 CAPITULO I: CONSIDERAÇÕES GERAIS | 13 |
| 1.1: POLÍMEROS | 13 |
| 1.1.1 HISTÓRIA | 13 |
| 1.1.2 CONCEITOS, ESTRUTURAS E PROPRIEDADES | 14 |
| 1.1.3: POLI (METACRILATO DE METILA) (PMMA) | 19 |
| 1.1.4: POLICARBONATO (BISFENOL A) (PC) | 20 |
| 1.1.5: BLENDAS | 21 |
| 1.2: ELEMENTOS DE TERRA RARA | 22 |
| 1.2.1: PROPRIEDADE GERAIS DOS ELEMENTOS TERRA RARAS | 23 |
| 1.3: ABSORÇÃO E EMISSÃO | 28 |
| 1.3.1: FOTOACÚSTICA | 30 |
| 1.3.2: FOTOLUMINESCÊNCIA | 33 |
| 2 CAPITULO II: PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS | 37 |
| 2.1 BLENDAS PC/PMMA | 37 |
| 2.2 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA | 38 |
| 2.3 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA | 40 |
| 3 CAPITULO III: RESULTADO E DISCUSSÃO | 4 4 |
| 3.1 ANÁLISE FOTOACÚSTICA | 44 |
| 3.2 ANÁLISE LUMINESCÊNCIA | 50 |
| CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS | 62 |
| DEFEDÊNCIAS | 61 |

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tem crescido de forma significativa as pesquisas envolvendo novos materiais luminescentes, uma grande gama de aplicações tecnológicas de interesse comercial, biomédico e industrial.^[1]

Logo, os elementos pertencentes ao bloco f da tabela periódica conhecidos como terras raras, por terem propriedades luminescentes, também são materiais muito estudados e com o desenvolvimento das técnicas de separação dos terras raras e com a produção em grande escala, devido ás suas aplicações tecnológicas o consumo mundial de terras raras cresceu rapidamente.

Suas configurações eletrônicas são propícias porque seus elétrons das camadas 5s e 5p fazem uma blindagem aos elétrons que estão na camada 4f. Desse modo, os elétrons 4f têm uma fraca interação com os átomos vizinhos da matriz hospedeira e com isso as transições eletrônicas 4f-4f dos átomos dos elementos dos terras raras agem como átomos livres, resultando em bandas de absorção e de emissão.

O térbio e o európio são elementos químicos com números atômicos 65 e 63, respectivamente. Pertencentes aos elementos de terras raras, eles são muito estudados por causa das suas altas intensidades de emissão nas regiões verde e vermelha, respectivamente, do espectro eletromagnético.

Com o desenvolvimento da informática, os dispositivos eletroluminescentes à base de complexos com TR⁺³ estão sendo desenvolvidos para obter displays de cores mais puras, de modo que os compostos orgânicos apresentem luminescência com caráter monocromático nas cores primárias.^[2-3]

Para melhorar a absorção da radiação ultravioleta nos íons de terra rara, eles são incorporados aos complexos orgânicos, Chang et al.^[4] foi o primeiro que conseguiu um dispositivo que emitiu eletrofosforescência vermelha centrada em 610 nm, com um dispositivo à base do complexo orgânico [Ir(acac)(dbq)] em uma matriz polimérica.

Há muitos pesquisadores com interesse em desenvolver moléculas orgânicas capazes de encapsular os íons de terra rara e melhorar seu efeito de luminescência, tendo em vista as

suas aplicações possíveis nas ciências biológicas e na medicina, como diagnósticos não invasivos, marcação de DNA, determinação de proteína etc.^[5-7]

Dispositivos emissores de luz (LED) compostos de terras raras são aplicados como guia de onda na região espectral no visível e infravermelho em sensores biomédicos.^[8-10] Além disso, dispositivos de polímeros emissores de luz (PLEDs), por sua estabilidade e eficiência de emissão, apresentam grande potencial de aplicação em dispositivos eletrônicos portáteis.^[4]

Com o desenvolvimento de materiais com propriedades luminescentes controláveis, há uma grande oportunidade à ciência de materiais e à nanotecnologia, para a produção de novos dispositivos baseados na luminescência dos íons dos terras raras.

A fim de melhorar a estabilidade térmica, propriedades mecânicas e característica de emissão de luz, os complexos de terra rara têm sido incorporados em matrizes hospedeiras como: polímeros, blendas poliméricas, vidros e sol-gel.^[11-13]

A maioria dos polímeros apresentam algumas vantagens para o desenvolvimento de novos materiais, como a flexibilidade e a boa qualidade óptica (transparência na radiação do visível). Um dos polímeros muito utilizados, além do policarbonato (PC), é o poli (metilmetacrilato) (PMMA) devido as suas boas características físico químicas.

Para contornar algumas fragilidades inerentes ao PMMA e PC como, por exemplo, a alta absorção de água e a fragilidade de ruptura, que pode desativar o estado excitado dos íons por meio de vibrações e, assim, inibir a emissão de radiação, utiliza-se a composição PMMA+PC, visando melhorar essas características. Por isso têm sido utilizadas as blendas poliméricas de base PC/PMMA.^[11,14-15]

A fim de melhorar as qualidades do polímero PMMA, são adicionados um ou mais polímeros para a formação de blendas poliméricas. Com essa combinação, tem-se um menor custo econômico e mais versatilidade para a formação de novos materiais.

Com o objetivo de ou inibir a absorção de água do polímero PMMA, utiliza-se o polímero poli (bisfenol carbonato A) (PC) para formação de blendas poliméricas, em que o polímero PC tem baixa absorção de água, ótima qualidade óptica, e, também, resistência a impactos.

Neste trabalho, foram utilizados os acetilacetonatos (acac) térbio e európio $[TR^{+3}(acac)_3(H_2O)_2]$, ligantes beta-dicetonatos, muito utilizados por sua boa absorção e transferência de energia para os íons dos terras raras, conhecido como efeito antena. Foi utilizada uma porcentagem fixa de complexos dos terras raras para análise de absorção e de emissão de radiação eletromagnética. Como matriz hospedeira foram utilizadas blendas poliméricas PMMA/PC com diversas porcentagens mássicas dos polímeros. Essas blendas são bastante estudadas na literatura e, também, há alguns anos pelo Grupo de Estudo dos Fenômenos Fototérmicos de Maringá (G.E.F.F). [16-17]

CAPITULO I

CONSIDERAÇÕES GERAIS

1.1 POLÍMEROS

1.1.1 História

Desde a antiguidade, os polímeros são utilizados pelo homem. Os chineses extraíam verniz da árvore *Rhus vernicflua* para passar nos móveis com o objetivo de impermeabiliza-lo. Os gregos e os egípcios utilizavam materiais resinosos e graxas para carimbar, colar e vedar vasos, por exemplo. Com a descoberta da América do Sul, os Portugueses e os Espanhóis tiveram contato com o látex extraído da árvore *Havea Brasiliensis* que, levado para a Europa, foi usado para apagar riscos de lápis, produto conhecido como borracha. Em 1839, o americano Charles Goodyear descobriu a vulcanização, por meio da qual ele conseguiu misturar o enxofre com a borracha em altas temperaturas, resultando em uma mistura elástica e durável, comuns nas aplicações e utilizadas atualmente. O alemão Christian Schónbien, em 1846, tratou o algodão com ácido nítrico, criando a nitrocelulose, o primeiro polímero semissintético, mas foi patenteado por Alexander Parker 16 anos depois. Somente em 1912, o primeiro polímero sintético foi produzido, por Leo Baekeland, que misturou o fenol e formaldeído gerando, um produto sólido.

Em 1920, o cientista Hermann Staudinger propôs uma teoria das macromoléculas. Antes disso, todas as descobertas foram por meio de regras empíricas. A teoria para essa classe de materiais era um composto formado por moléculas de grandes tamanhos que, no início, não foi bem aceita, somente algumas décadas depois. Wallace H. Carothers, a partir de 1929, formalizou as reações que deram origem aos poliésteres e às poliamidas, estas batizadas de Náilon-devido à sua morte precoce, as razões para a origem do nome ainda são desconhecidas.

Com a Segunda Guerra Mundial (1939–1945), houve uma aceleração no desenvolvimento de polímeros sintéticos. Na década de 1950, o alemão Karl Ziegle desenvolveu catalisadores organometálicos utilizados por Giuglio Natta para a produção de polímeros estereoregulares ou estereoespecíficos, ou seja, aquele que produz estruturas químicas de formas controladas. Ele iniciou, portanto, o que na atualidade, é uma imensa área de síntese para novos materiais.^[19]

1.1.2 Conceitos, estruturas e propriedades

Moléculas com um grande número de átomos encadeados, as chamadas de macromoléculas apresentam características física e química próprias, mais dominante e diferentemente, portanto, das características de pequenas moléculas. Por exemplo, ligações de hidrogênio e interações dipolo-dipolo ao lado de forças de Van der Waals permitem a elas ganhar mais resistência à tração na ruptura e aumentar a temperatura de transição vítrea, como ilustra a figura 1.1.

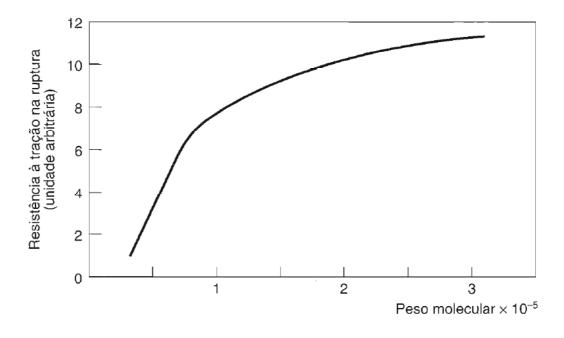


Figura 1.1 - Resistência mecânica em função da massa. [20]

Fonte: Mano (2004)

Em solução, essas macromoléculas ganham um aumento de viscosidade e, com a evaporação dos solventes, resultam na formação de filmes; e, em moléculas de poucos átomos ou de baixa massa molecular, geram cristais ou pós.

Macromoléculas, como já diz o nome, são moléculas grandes com elevada massa molecular que podem ou não ter unidades repetitivas. A palavra polímero, criada por Berzelius, em 1832, se origina do grego *poli* (muitos) e *mero* (unidade de repetição). Todos os polímeros são macromoléculas, mas nem todas as macromoléculas são polímeros.

O termo resina foi primeiramente aplicado a exsudações de plantas, que se encontram em forma de gotas sólidas ou líquidas muito viscosas, nos troncos de árvores. São materiais de massa molecular de nível intermediário a alto, solúveis e fusíveis, insto é, amolece quando aquecidos e, embora insolúveis em água, se dissolvem em alguns solventes orgânicos. Esse termo também é utilizado para polímeros sintéticos, que apresentam esse mesmo tipo de comportamento.^[20]

Nos polímeros, as unidades de repetição são ligadas por ligação covalente e a matéria prima para a produção de polímeros monômeros depende do tipo de estrutura química (número médio de meros por cadeia e tipo de ligação covalente). Podemos classificar os polímeros em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras.

Para produzir os polímeros é necessário que os monômeros (moléculas pequenas) se liguem entre si formando uma cadeia. Para a realização da polimerização, os monômeros devem ser capazes de se ligar com mais dois outros no mínimo. Esses pontos reativos onde acontecem as ligações são chamados de funcionalidades. Portanto, os monômeros devem possuir bifuncionalidade, que pode ser obtida com a presença de grupo funcionais reativos e/ou duplas ligações reativas.

Moléculas com dois ou mais grupo funcionais reativos em condições propícias reagem entre si produzindo um polímero. A figura 1.2 ilustra a formação do polímero poliéster.

Figura 1.2 - Reação de formação da molécula do Éster. [19]

Fonte: Canevarolo (2006)

Com a reação do diácido mais diálcool um, o grupo funcional reativo à hidroxila dos dois componentes reagem formando o Éster mais água. Logo, o Éster tem mais dois grupos funcionais reativos (duas hidroxilas) que podem reagir com outro Éster e, assim, aumentar o tamanho da molécula e gerar uma cadeia polimérica para formação do polímero poliéster. A água dever ser eliminada durante a polimerização para formar o poliéster.

Na molécula com dupla ligação, pode haver ligação π instabilizada, rompendo essa ligação e formando duas ligações simples, como ocorre, por exemplo, na formação do polímero PVC Poli (Cloreto de Vinila), conforme ilustra a figura 1.3.

Figura 1.3 - Formação dissociação da dupla ligação formando o PVC. [19]

Fonte: Canevarolo (2006)

Os polímeros que têm apenas um tipo de meros são chamados de homopolímeros. Quando há mais de um tipo denomina- se copolímeros, e os monômeros que dão origem ao copolímero são comonômeros. Os copolímeros cujos compostos químicos não seguem uma ordem sequencial são chamados de copolímeros aleatórios ou randômicos. E aqueles cujos compostos químicos seguem uma sequência de modo alternado são denominados de copolímeros alternados. Quando os comonômeros se alternam com uma sequência de unidade química igual, lês são denominados copolímeros de blocos. Em particular, os copolímeros de blocos com ramificações partindo do esqueleto principal são chamados de graftizado ou enxertado. A tabela 1.1 resume esses conceitos.

Tabela 1.1: Homopolímeros e os copolímeros. [20]

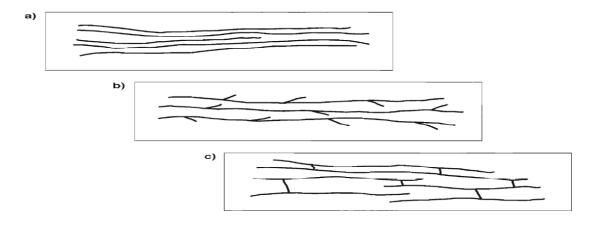
| Monômero | Polír | nero | Representação | | |
|----------|------------|----------------------------|------------------------------------------------------|--|--|
| А | Homop | olímero | ·····A—A—A—A—A···· | | |
| В | Homop | olímero | ·····B—B—B—B—B— | | |
| | Copolímero | Alternado | ···A—BA—B—A—B—A—B | | |
| | | Em bloco | ···A—A—A—A—A—B—B—B—B—B··· | | |
| A + B | | Graftizado ou enxertado | B—B······ ·····A—A—A—A—A——A······ ······BB—B—B | | |
| | | Aleatório | ···A—B—B—A—A—B—A—A—A—B··· | | |

Fonte: Mano (2004)

Os polímeros podem ser identificados por suas cadeias principais: podem ter suas cadeias sem ramificação são chamados de polímeros lineares; cadeias com ramificações são denominados polímeros ramificados; e cadeias mais complexas com ligações cruzadas

formam polímeros reticulados. Cada tipo de cadeia origina propriedades diferentes nos polímeros, especialmente em relação à fusibilidade e à solubilidade. A figura 1.4 mostra estrutura simplificada.

Figura 1.4 - a) cadeia sem ramificações; b) cadeia com ramificação; c) cadeia reticulada. [20]

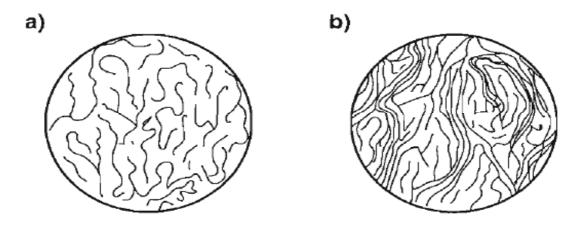


Fonte: Mano (2004)

Os polímeros podem se formar em dois estados: no amorfo e no cristalino. Na maioria das vezes, os polímeros se encontram nos dois estados, por isso é comum falar em grau de cristalização do polímero. No estado amorfo, ocorre uma disposição desordenada das moléculas, já no outro estado, há um arranjo ordenado delas. A cristalinidade no polímero depende da estrutura química, do peso molecular e do tratamento físico para a formação do polímero, por exemplo, a temperatura, o tempo e a força a que foi submetido o material na polimerização. A cristalinidade é medida em porcentagem e o método experimental mais utilizado isso é a difração de raios-X.

A maioria das propriedades físicas dos polímeros semicristalinos depende do grau de cristalinidade: quanto maior ele for, mais elevadas às propriedades de rigidez, resistência química, temperatura de fusão, temperatura de transição vítrea etc. A cristalinidade tem como propriedade reduzir a qualidade óptica, a resistência a impactos e elongações na ruptura. A figura 1.5 mostra a estrutura segundo o modelo de micela franjada.

Figura 1.5 - a) estrutura totalmente amorfa; b) estrutura semicristalina. [20]



Fonte: Mano (2004)

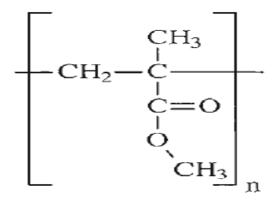
Os polímeros também podem ser classificados como termoplásticos e termorrígidos, também conhecidos como termofixos e termoendurecidos. Os termoplásticos amolecem quando sujeitos ao aumento de temperatura e de pressão e se solidificam quando ambas diminuem, mas esta transformação física é reversível. Os termorrígidos, por sua vez, amolecem quando aquecidos, sofrem um processo de "cura" e após serem resfriados e, quando aquecidos novamente, não alteram seu estado físico, ou seja, sofrem um processo irreversível. Os termoplásticos podem ser convertidos em termorrígidos, porém, depois de fazer a conversão, não é possível revertê-la.

1.1.3 Poli (metacrilato de metila) - PMMA

O poli (metacrilato de metila) é um dos polímeros mais utilizados na indústria comercial, devido à sua ótima qualidade óptica e sua resistência mecânica. A sua transmitância chega a 92% no intervalo do comprimento de 360 nm a 1000 nm, cobrindo, assim todo o espectro do visível. [21]

O PMMA é um polímero de adição, isto é, na polimerização, todos os átomos do monômero são incorporados na cadeia do polímero. Esse polímero é obtido pelo monômero de metacrilato de metila, que é mostrado na figura 1.6.

Figura 1.6 - Poli (metacrilato de metila) (PMMA). [19]



Fonte: Canevarolo (2006)

Por ser um termoplástico, quando aquecido, o PMMA é de fácil moldagem e apresenta estrutura amorfa (com baixo grau de cristalinidade). Por isso, ele tem alta transparência, alta resistência mecânica e baixo custo para a reciclagem. Na indústria, sobretudo na eletrônica e na automotiva, o PMMA encontram aplicações diversas como peças de computador, capas de aparelhos, faróis, triângulos de segurança, óculos infantis etc.

1.1.4 Policarbonato (Bisfenol- A) (PC).

Os policarbonatos, segundo polímero mais utilizado pela indústria, ficando atrás apenas do náilon, são poliésteres do ácido carbônico com composto de di-hidroxilas aromáticas com cadeia lineares. Também são termoplástico obtidos por policondensação do cloreto de carbonila (ou fosgênio) e do bisfenol- A. Os policarbonatos têm baixa porcentagem de cristalinidade, com a estrutura mais amorfa e, com isso, têm uma boa transparência à luz no visível, aproximadamente 90% de transmitância. A fórmula estrutural do policarbonato é apresentada na figura 1.7.

Figura 1.7 - Monômero do policarbonato (PC).[19]

$$\begin{bmatrix} CH_3 & O \\ -C & -C - O - C \end{bmatrix}_{R}$$

Fonte: Canevarolo (2006)

Os policarbonatos, por serem rígidos e transparentes em comprimentos de onda no visível, são utilizados pela indústria na fabricação de janelas de segurança, de escudos de proteção, de lanternas de automóveis, de capacetes, de cabine de proteção etc.

1.1.5 Blendas

Com o contínuo desenvolvimento dos polímeros, por meio das interfaces entre a química sintética e a ciência dos materiais, usadas para obtenção de polímeros cada vez mais sofisticados e de baixo custo, seguindo um processo de fabricação mais fácil, as blendas são uma opção e oferecem novas propriedades aos materiais.

Blendas poliméricas são obtidas da mistura de dois ou mais polímeros sem reação química, em que as interações moleculares das cadeias poliméricas são predominantemente do tipo secundária (intermoleculares), o que dificulta a separação dos polímeros integrantes, a qual ser feita por processo físico (solubilização e precipitação).

A estratégia de unir característica de dois ou mais polímeros é mais fácil e tem um menor custo que desenvolver novos monômeros e/ou novas vias de polimerização. O ponto negativo é a dificuldade de reciclagem desses novos materiais em comparação com as resinas puras ou apenas reforçadas. [22]

A miscibilidade de uma blenda é uma característica termodinâmica. É possível misturar tão bem os polímeros que suas cadeias principais chegam a um grau molecular de contato íntimo gerando, uma única fase físico-química, que geralmente é intermediária de cada polímero individual. Um exemplo de comprovação experimental da miscibilidade é a observação de uma temperatura única da fase de transição vítrea para a blenda polimérica. Logo, as blendas imiscíveis apresentam mais de uma fase.

Uma das blendas mais estudadas na literatura é o par de policarbonato (PC) e o poli (metacrilato de metila) (PMMA), que gera a blenda denominada PC/PMMA. Muitos autores discutem que a estrutura da blenda depende do método de preparo e do solvente utilizado. Dois métodos são descrito na literatura usando o Tetrahidrofurano (THF): em um deles, o solvente é retirado por uma solução a quente (47 a 60 °C); em outro, o solvente é removido por precipitação por um não solvente. Ambos os métodos, no entanto, têm remoção rápida do solvente para a solução ficar homogênea. [16]

1.2 ELEMENTOS DE TERRA RARA

Segundo a Comissão de Nomenclatura em Química Inorgânica da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), o nome metais de terras raras se referem a um grupo de 17 elementos da tabela periódica: 15 elementos da serie Lantanídeos (Ln) e dois membros do grupo IIIB, o escândio (Sc) e o ítrio (Y), adicionados por terem propriedades semelhantes aos elementos da série de lantanídeos.

Em 1972, o cientista Johan Gadolin estudou o ytterbite, um mineral pesado e escuro e, a partir de experiências cuidadosas, foi capaz de isolar um óxido que foi denominado de ítrio, o primeiro elemento terra rara conhecido. J. J. Berzelius, em 1803, descobriu o cério do mesmo mineral. Em 1840, o químico C. G. Mosander, por análise de pequenas diferenças de solubilidade e de peso molecular conseguiu separar diversos óxidos. Com a utilização de um espectroscópio, em 1859, foi possível a separação dos óxidos, o lantânio e didímio do cério e os óxido de térbio e érbio a partir do ítrio. Entre os períodos de 1879 e 1907, do óxido de didímio foi separado o samário, o európio, o neodímio e o praseodímio e dos óxidos de érbio e de térbio foram separados os óxidos de disprósio, de itérbio, de hólmio, de túlio e de lutécio.

Com as dificuldades de separação dos elementos de terras raras devido às suas semelhanças físico-químicas, foram poucos explorados inicialmente. A produção em larga escala ocorreu somente em meados da década de 60, com a introdução dos processos de separação por extração em solventes, utilizados até os dias de hoje.^[23]

O nome terra rara foi dado não por causa de sua raridade como elemento químico na natureza, mais sim pela dificuldade de separar esses elementos dos sais neles contidos.

1.2.1 Propriedade gerais dos elementos terra raras

Segundo o princípio de energia mínima, há dois tipos de configuração eletrônica para os elementos da série dos lantanídeos: [Xe] $4f^ns^2$ e [Xe] $4f^{n-1}6s^2$, onde n varia de 1 até 14. A tabela 1.2 mostra as configurações eletrônicas de cada elementos terras raras na forma neutra.

Tabela 1.2 - Configuração eletrônica dos terra raras.

| Elemento | Configuração |
|----------|------------------------------------------------------|
| Sc | [Ar] 3d14s2 |
| Y | $[Kr] 4d^15s^2$ |
| La | [Xe] $5d^16s^2$ |
| Се | [Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ² |
| Pr | $[Xe] 4f^36s^2$ |
| Nd | [Xe] $4f^46s^2$ |
| Pm | [Xe] $4f^56s^2$ |
| Sm | [Xe] $4f^66s^2$ |
| Eu | [Xe] $4f^76s^2$ |
| Gd | [Xe] $4f^{7}5d^{1}6s^{2}$ |
| Tb | [Xe] $4f^96s^2$ |
| Dy | [Xe] $4f^{10}6s^2$ |
| Но | [Xe] $4f^{11}6s^2$ |
| Er | [Xe] $4f^{12}6s^2$ |

| Tm | [Xe] $4f^{13}6s^2$ |
|----|----------------------------|
| Yb | [Xe] $4f^{14}6s^2$ |
| Lu | $[Xe] 4f^{14}5d^{1}6s^{2}$ |

Para a maioria desses elementos, é energeticamente mais favorável deslocar o elétron isolado da 5d para o nível 4f, com exceções dos elementos Ce, Gd e Lu, cujos estados de oxidação podem ser encontrados em +2, +3 e +4. Porém, os íons dos elementos terras raras se caracterizam pelo estado de oxidação uniforme +3.

Uma importante característica desses elementos químicos é a ocorrência da contração lantanídica, que é uma diminuição uniforme no tamanho do raio iônico, como o número atômico.^[24]

Os elementos de terras raras, de acordo com o conceito de Pearson, são classificados como ácidos duros, que se coordenam, por sua vez, com bases duras, em especial aquelas que contêm oxigênio, nitrogênio e enxofre, como átomos doadores.

Com exceção do Sc⁺³, os terras raras trivalentes têm o raio iônico grande, diferente de outros íons trivalentes de metais de transição do bloco d. A relação carga-raio comparando-se com os metais de transições é relativamente baixa devido aos raios iônicos grandes para os TR⁺³, e a polarizabilidade pequena dos íon TR⁺³ reflete na característica das ligações entre os terras raras e os ligantes, que possuem caráter iônico.^[25]

Os elétrons do nível 4f são blindados pelos dos níveis 5s e 5p. Desse modo, os elétrons do nível 4f não participam das ligações, não são removidos para dar origem a íons e também não participam de modo significativo na estabilização do campo cristalino em complexos. Então, por estarem com o nível f preenchido ou vazio esses elétrons têm pouca importância nas propriedades químicas desses elementos, embora afetem significantemente os espectros eletrônicos e suas propriedades magnéticas.^[26]

O espectro óptico na região do visível e infravermelho desses íons é atribuído por transições f-f. Elas são proibidas pelo mecanismo de dipolo elétrico por não envolverem mudanças na paridade pelas regras que a teoria da mecânica quântica estabelece. As transições observadas experimentalmente são explicadas pela teoria de Judd-Ofelt, por meio da qual foi possível explicar esse tipo de transição observada experimentalmente — essa teoria não será discutida neste trabalho.

Medidas de níveis de energia do 4fⁿ das configurações de íons lantanídeos foram realizadas em 1950 e 1960. Grande parte desse trabalho foi realizado por Dieke^[27] e colegas de trabalho e os dados foram resumidos no livro publicado em 1968. O diagrama de nível de energia para íons trivalentes dos lantanídeos apresentados nesse livro^[27] é referido como um diagrama "Dieke". Esses diagramas são úteis, pois as energias variam pouco para diferentes matrizes hospedeiras, permitindo, assim, a identificação rápida dos níveis de energia em novas matrizes. Os diagramas têm sido uma ferramenta crucial no projeto de materiais adequados para fosforescências ou lasers.

Em 1977, Carnall, Crosswhite e Crosswhite publicaram o "Blue Report"^[28], que foi um importante guia aos pesquisadores no final de 1970 e 1980 para a análise dos espectros em outras matrizes hospedeiras. Os dados experimentais usados por Carnall e colaboradores raramente são estendidos acima de 40000 cm⁻¹.

Utilizando os dados de Carnall, P. S. Piejzel et al.^[29] e colaboradores fizeram o diagrama de energia completo 4fⁿ dos lantanídeos na matriz hospedeira LaF₃. O diagrama é apresentado na figura 1.8

Os íons de lantanídeos +3 apresentam uma carga elevada, o que favorece a formação de complexos orgânicos. As mudanças ao redor dos íons dos terras raras com esses complexos podem aumentar a absorção de energia, e a eficiência de transferência de energia ligante- metal eleva a eficiência da emissão de radiação da luminescência. Esses complexos apresentam bandas de absorção intensas e largas no ultravioleta.

Utilizando esses complexos orgânicos nos elementos dos terras raras, além de se isolar os íons, os complexos também fazem o papel de antena, isto é, absorve energia e transfere para os íons dos terras raras, aumentando, assim a eficiência e intensidade no fenômeno de luminescência.

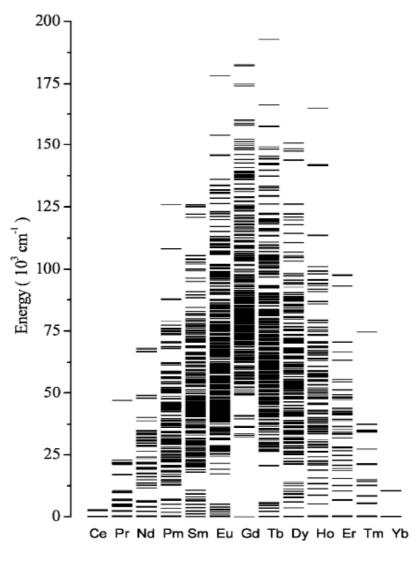


Figura 1.8 - Diagrama de energia 4fⁿ completo dos lantanídeos. [29]

Fonte: Peijzela (2005)

A figura 1.9 ilustra esse efeito antena, mostrando a absorção da radiação pelo complexo orgânico, e transferindo essa energia absorvida para os íons dos terras raras, para que se tenha uma melhor eficiência na luminescência.

Esse fenômeno foi enunciado pela primeira vez por Weissman^[30], em estudo sobre a forte luminescência exibida por compostos dos terras raras com ligantes orgânicos do tipo beta-dicetonatos, salicilatos, fenolatos etc., resultando em uma banda de emissão característica dos íons metálicos nas transições 4f-4f.

hv Excitação Transferência de energia Emissão

Figura 1.9 - Efeito Antena.[31]

Fonte: Brito (2009)

Tem crescido, consideravelmente, o interesse nas propriedades de fotoluminescência dos complexos orgânicos beta-dicetonatos de TR⁺³, desde que o sistema possa atuar como dispositivo molecular conversor de luz (DMCL), onde o ligante opera como um sensibilizador.

Sistemas moleculares conversores de luz com compostos de coordenação dos íons dos TR^{+3} têm grande potencial em novas tecnologias como: compostos bioinorgânicos fotossensíveis, dispositivos eletroluminescentes, marcadores fotoluminescentes, sensores ópticos, lasers etc.

Embora vários complexos sejam estudados na literatura, neste trabalho, o betadicetona dos terras raras utilizado foi o acetilacetonato (acac) de térbio e de európio A figura 1.10 mostra a estrutura desses complexos.

Figura 1.10 - Estrutura química do acetilacetonato (acac): a) com o íon Eu (Európio); b) com o íon de Tb (Térbio).

$$\begin{bmatrix} H_3C & O & O \\ H_3C & CH_3 \end{bmatrix}_3 \quad Eu^{3+} \quad \star xH_2O$$

$$\begin{bmatrix} H_3C & CH_3 \end{bmatrix}_3 \quad Tb^{3+} \quad \star xH_2O$$

1.3 ABSORÇÃO E EMISSÃO

A luz tem comportamento ondulatório e corpuscular: em seu aspecto ondulatório, os campos elétrico e magnético, perpendicularmente entre si, oscilam senoidalmente à medida que se propagam no espaço.

A luz com o comportamento corpuscular é um feixe de partículas, os fótons. A energia desses fótons é dada pela relação de Planck:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu,\tag{1}$$

sendo h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo, λ o comprimento de onda e v a frequência.

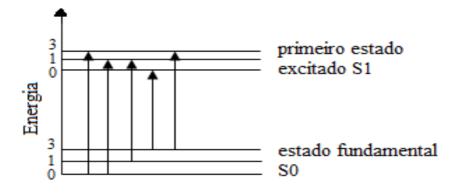
Quando uma onda eletromagnética é incidida na matéria, ela pode ser refletida, transmitida (dependo do comprimento de onda e da espessura do material) e/ou a onda absorvida pelo material. A probabilidade de acontecer cada um desses fenômenos depende das propriedades do material.

O átomo normalmente se encontra no estado de mais baixo nível de energia eletrônico, o de nível fundamental. Quando exposto a uma onda eletromagnética, o átomo pode absorver

a energia do fóton, assumindo, assim, um estado de maior nível energético chamado de estado excitado. Dessa forma, o átomo possuirá uma das possíveis quantidades discretas de energia descrita pelas leis da mecânica quântica.

A absorção da energia do fóton somente acontece se a energia absorvida for a diferença entre os níveis de energia. A energia transferida para o elétron para que ele passe a um nível mais energético é chamada de transições. Em um diagrama de níveis de energia, a absorção é representada com uma flecha para cima, como é mostrado na figura 1.11: o átomo passa do seu estado fundamental S_0 para o seu primeiro nível excitado S_1 . [10]

Figura 1.11 - Diagrama de transição do nível fundamental para primeiro nível excitado. [32]



Fonte: Bassi (2010)

A representação da probabilidade de absorção versus o comprimento de onda se denomina espectro de absorção. Isto pode ser expresso pela expressão que relaciona o comprimento de onda da luz (λ) com o nível de energia, conforme descreve a equação (2):

$$\lambda = \frac{hc}{E_{S13} - E_{S01}},\tag{2}$$

sendo h a constante de Planck, c a velocidade da luz no vácuo, λ o comprimento de onda, E_{S01} o nível de energia antes da absorção do fóton e E_{S13} o nível de energia após a absorção dele.

A energia transferida do fóton para o material irradiado normalmente é convertida em energia térmica (calor), e em alguns casos o material volta para o seu estado fundamental reemitindo fóton, esse efeito é denominado luminescência.

1.3.1 FOTOACÚSTICA

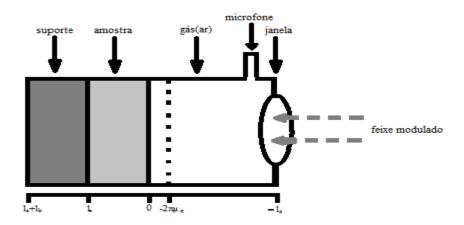
São chamados efeitos fototérmicos, o aquecimento em um material devido à absorção e ao decaimento não radiativo de um feixe de luz modulado. Uma das técnicas para estudo de materiais usando o efeito fototérmico é a espectroscopia fotoacústica, inicialmente desenvolvida para estudo de gases em 1938. [33]

O efeito fotoacústico foi observado pela primeira vez em 1880, por Alexandre Graham Bell, [34] que percebeu que, ao incidir luz solar modulada em um sólido dentro de uma célula, gerava no ar a sua volta um som auditivo, que era escutado por um tubo ligado à célula> Seu experimento ficou conhecido como fotofone.

Somente na década de 1970, foi proposto um modelo para estudo de sólidos e líquidos. Os primeiros passos foram dados por Parker, [35] mas o modelo que descreve quantitativamente a técnica fotoacústica em amostras sólidas foi proposto por Rosencwaig e Gersho em 1975. [36] O modelo (RG) ficou conhecido como "modelo de pistão térmico".

A figura 1.12 mostra o esquemático unidimensional da célula fotoacústica. Uma amostra é colocada dentro de uma pequena célula com gás (ar) a uma distancia l_g de uma janela transparente para a radiação modulada incidente passar pela janela. A admite-se que o gás não absorve energia da radiação, de modo que a radiação emerge da janela e atinge a amostra. Na lateral, é inserido um microfone capacitivo que detecta as flutuações de pressão do gás. O sinal fotoacústico consiste em considerar uma pequena camada do gás que está em contato com a amostra ($-2\pi\mu_g$, onde μ_g é o comprimento de difusão térmico do gás), capaz de responder termicamente às variações de temperatura induzidas pela absorção do feixe incidido. O modelo RG considera que todo o calor gerado na amostra é transferido para o gás dando origem a ondas de pressão que são detectadas pelo microfone.

Figura 1.12 - Célula fotoacústica unidimensional. [36]

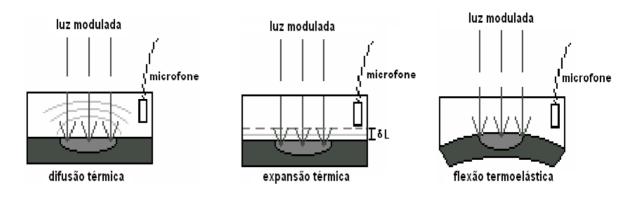


Fonte: Rosencwaig (1975)

Na figura 1.12, 0 é a origem do sistema unidimensional, $-2\pi\mu_g$ é a espessura do gás que responde á variação de temperatura, $-l_g$ é a espessura total da câmera de gás, l_s é a espessura da amostra e l_s+l_b é a espessura do suporte mais a espessura da amostra.

As ondas acústicas produzidas através do pulso de calor gerado pelo feixe modulado na amostra são basicamente geradas por três fenômenos diferentes: a difusão térmica, a expansão térmica e a flexão termoelástica. Esses efeitos são ilustrados na figura 1.13.

Figura 1.13 - Efeitos pelos pulsos de calor gerado pelo feixe modulado. [16]



Fonte: Rosa (2005)

Na difusão térmica, a amostra se aquece periodicamente com o feixe modulado e o calor que se difunde através do material gera uma onda térmica que atinge a interface amostra gás. Com isso, transfere-se energia em forma de calor para o gás, fazendo com que o gás se expanda e se contraia periodicamente, o que gera uma onda de pressão no interior da célula, que será detectada pelo microfone capacitivo.

Na expansão térmica, o aquecimento da amostra como resultado da absorção do feixe modulado faz com que a amostra se expanda e se contraia periodicamente, funcionando como um pistão vibratório. A expansão térmica pode ser dominante em altas frequências de modulação e em amostras de baixa absorção óptica. [37]

Na flexão termoelástica, ocorre um gradiente de temperatura ao longo da espessura da amostra, onde a intensidade da luz que penetra na amostra decresce exponencialmente com a profundidade dada pela lei de absorção de Beer-Lambert. Isso gera diferentes dilatações térmicas nos planos perpendiculares ao gradiente de temperatura e a superfície da amostra irá flexionar periodicamente com o feixe modulado.

Algumas vantagens da espectroscopia fotoacústica é que se trata de uma técnica não destrutiva: além de a quantidade mínima de amostra para fazer as medidas, a luz espalhada não é problema porque somente a parte absorvida será convertida em calor e detectada pelo microfone e de ser possível usar o mesmo detector (microfone) para diferentes amostras, é possível fazer espectros em uma grande faixa do espectro eletromagnético (ultravioleta, visível e infravermelho) utilizando, ainda, amostras opacas e transparentes.

Como a técnica fotoacústica se caracteriza pela obtenção de espectros de absorção óptico de um sinal acústico estudado, o comportamento do material com o comprimento de onda do feixe conhecido, além de poder fazer um mapeamento óptico da amostra, permite estudar as características térmicas da amostra e o perfil de profundidade delas.

Neste trabalho, não será discutido o modelo teórico proposto por Rosencwaig e Gersho, visto que o objetivo de fazer o espectro da fotoacústica foi simplesmente ver a resposta de absorção das amostras em função do comprimento de onda do feixe modulado, e não fazer a caracterização térmica das amostras, como, por exemplo, cálculo da difusividade térmica, coeficiente de absorção óptico, tempo de relaxação etc.

1.3.2 FOTOLUMINESCÊNCIA

Luminescência é o fenômeno de emissão de radiação por algum material que foi, de alguma forma, excitado e, ao retornar do seu nível energético maior para seu nível fundamental, libera energia luminosa (fóton), deferindo da incandescência, fenômeno que libera radiação por aumento de temperatura.

Entre os fenômenos de luminescência, estão:

- a fotoluminescência, em que a amostra é excitada através do fóton absorvido e ela decai com a emissão de luz;
- a quimiluminescência, emissão do fóton por reação química;
- a eletroluminescência, a radiação emitida da molécula ou átomo devido à aplicação de um campo elétrico ou corrente elétrica;
- a sonoluminescência, emissão de fóton de moléculas devido a excitação provocada por ondas sonoras;
- a bioluminescência, emissão de radiação devido às reações químicas dentro de organismo vivos.

Fenômenos luminescentes são observados há milhares de anos, mas, somente a partir da década de 1950, com o desenvolvimento de dispositivo de luminescência estimulada, o Laser (*Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) passou a ser estudado. Ele é capaz de produzir ondas eletromagnéticas coerentes de alta monocromaticidade do espectro eletromagnético.

A fotoluminescência pode ser classificada como dois fenômenos diferentes: a fluorescência e a fosforescência. O primeiro se caracteriza pelo decaimento rápido do estado excitado para o fundamental e por parar de emitir radiação após ser retirada a fonte de excitação. O outro fenômeno, depois de retirada do feixe de excitação, continua emitindo radiação por minutos ou por horas para voltar ao estado fundamental.

Sabe-se que o fenômeno de decaimento rápido da fluorescência é devido às transições de estado singleto para singleto (no estado quântico singleto, a multiplicidade é igual a um, logo, o spin total molecular é igual à zero), e que a fosforescência é uma transição de

decaimento de estado tripleto para singleto (no estado tripleto, a multiplicidade é igual a três e o spin total molecular é igual a 1).

A tabela 1.3 relaciona diversos processos de relaxação de uma molécula do estado excitado para o fundamental. Nesta tabela, S significa estado singleto, T significa estado tripleto e os índices 0 e 1 correspondem respectivamente a curvas de energia potencial eletrônica fundamental e excitada, relembrando que somente a fluorescência e a fosforescência são processos radiativos. Ressalta-se que os tempos aqui listados se referem a moléculas diatômicas em fase gasosa sobre pressão, portanto, não valem para gases rarefeitos.^[32]

Tabela 1.3 - Escala temporais típicas de vários processos pelos quais uma molécula em um estado excitado pode relaxar.[32]

| Processo | Transição | Mudança na | Escala de tempo |
|-----------------------|----------------------------------------|----------------|------------------------|
| | | multiplicidade | |
| Fluorescência | Radiativa | 0 | 10 ⁻⁹ s |
| | $S_{1} \longrightarrow S_{0}$ | | |
| Conversão Interna | Colisão | 0 | $10^{-7} - 10^{-12}$ s |
| | $S_{1} \longrightarrow S_{0}$ | | |
| Relaxação vibracional | Colisional | | 10 ⁻¹⁴ s |
| Cruzamento Inter- | $S_{1} \longrightarrow T_{1}$ | 1 | $10^{-12} - 10^{-6s}$ |
| sistema | | | |
| Fosforescência | $T_{\overline{1}} \longrightarrow S_0$ | 1 | $10^{-7} - 10^{-5}$ s |
| Cruzamento Inter- | $T_{1} \longrightarrow S_{0}$ | 1 | $10^{-8} - 10^{-3}$ s |
| sistema | | | |

Fonte: Bassi (2010)

Para explicar melhor esses fenômenos de relaxação das moléculas excitadas por uma fonte de radiação, apresenta se a figura 1.14, que ficou conhecida por diagrama de Jablonski, proposto pelo físico Alexander Jablonski (1898-1980).

Figura 1.14 - Diagrama de Jablonski. [38]

Fonte: Lakowicz (2006)

O fenômeno de absorção do fóton é ilustrado na figura 1.14 com uma seta azul (1), vertical para cima, que indica a passagem do fóton do estado fundamental singleto S_0 para os estados excitados singletos S_2 e S_1 respectivamente.

Em cinza (2), obeserva-se as relaxações através da conversão interna do estado S_2 para o estado S_1 , e um S_1 mais energético para um subnível menos energético de S_1 , respectivamente da esquerda para direita. A seta roxa (3) mostra a relaxação de cruzamento inter-sistema do estado excitado S_1 para um estado tripleto T_1 . Convém lembrar que, nesses fenômenos, não há emissão de fóton.

O fenômeno numerado como (4), seta verde vertical para baixo, é a fluorescência, em que a molécula emite um fóton para sair do nível excitado S_1 para o estado fundamental S_0 . E, por último, a seta (5), em vermelho, mostra o decaimento do estado tripleto T_1 para o fundamental S_0 , fenômeno conhecido como fosforescência.

Aqui fica mais claro observar que os dois últimos fenômenos, a fluorescência e a fosforescência, normalmente emitem um fóton de menor energia que aquele que foi absorvido para excitar a molécula, pois, normalmente, há uma perda de energia por sistema não radiativo (conversão interna e cruzamento inter-sistema).

Essa suspensão da emissão de radiação é conhecido como *quenchin*. Ele normalmente se caracteriza por átomos ou moléculas (desativadores) que retiram energia da molécula excitada com potencial de emitir radiação (fluoróforo), passando ela para um nível de energia menos energético, relaxando por processo de colisional e, assim, suspendendo a fluorescência do material.

Assim, para se discutir o conjunto de processos que podem produzir o *quenching* (desativação) de um estado eletrônico excitado, é necessário estabelecer um diagrama cinético para cada caso a ser estudado, o que pode ser relativamente simples em alguns casos, mas muito complexos em outros.^[39]

CAPITULO II

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

2.1 BLENDAS PC/PMMA

As amostras das blendas poliméricas PC/PMMA puras (sem complexos dos íons trivalentes térbio e európio) e dopadas foram produzidas pelo Grupo de Materiais Poliméricos e Compósitos (GMPC) do Departamento de Química (DQI) da Universidade Estadual de Maringá (UEM), sob a supervisão do Professor Dr. Adley F. Rubira.

As blendas poliméricas foram produzidas segundo o método descrito por Bonzanini et al. [40] Todas as blendas têm a mesma porcentagem de íons dos terras raras: são 4% da massa da blenda e, desse valor 20% são do európio e 80% são de térbio, o que muda de uma amostra para outra são as porcentagens de PC adicionadas no PMMA. Por exemplo, a primeira amostra tem 100% de PMMA e 0% de PC, depois as demais foram adicionando 10% de PC na amostra até chegar 50% de PC e PMMA.

Os complexos dos terras raras, os polímeros Policarbonato (bisfenol A (PC)) e o Poli (metacrilato de metila (PMMA)) foram obtidos da Aldrich^[41] o acetilacetonato de térbio III (Tb(Acac)₃(H2O)) e o acetilacetonato de európio III (Eu(Acac)₃(H2O)), cujas estruturas moleculares foram ilustradas na figura 1.10 no primeiro capítulo.

As blendas com diferentes porcentagens mássicas dos polímeros codopadas com o complexo de acetilacetonato de Tb⁺³ e Eu⁺³ são mostradas na figura 2.1

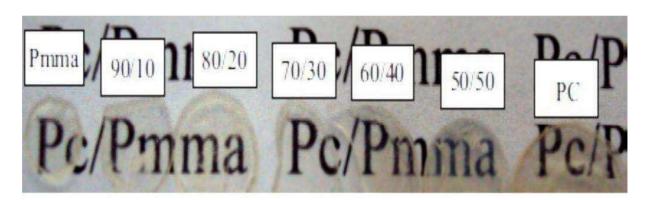


Figura 2.1 - Amostras das blendas codopadas.

Na figura 2.1, a primeira amostra do lado esquerdo é somente o polímero PMMA, a segunda é 90% de PMMA e 10% de PC, e, assim por diante, foi adicionada mais massa do polímero policarbonato até chegar a 50% de cada polímero. E a última amostra do lado direito é o 100% do PC, todas as amostras da figura 2.1 são codopadas com a mesma porcentagem dos terras raras.

Como podem ser observado na figura 2.1, as amostras têm boa qualidade óptica, com exceção da 50/50 que não tem uma boa transparência devido a algumas manchas brancas como indício de estados cristalinos.

Além das amostras codopadas com os complexos dos terras raras, também foram analisados os espectros de absorção e de emissão das blendas poliméricas (sem a dopagem dos íons) como um parâmetro de base.

2.2 ESPECTROSCOPIA FOTOACÚSTICA

As medidas realizadas para obtenção do espectro fotoacústica utilizaram a montagem experimental mostrada na figura 2.2.

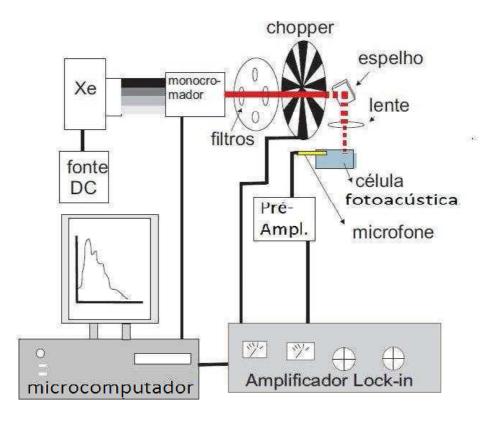


Figura 2.2 - Montagem experimental fotoacústica.

Uma lâmpada de arco Xenônio (Xe) de alta pressão é controlada a sua potência através da fonte, podendo variar de 350 watts até 1000 watts. A lâmpada e a fonte são da Newport modelo 66921.

O feixe é direcionado para um monocromador de varredura, controlado pelo computador onde é selecionado o comprimento de onda com a grade de difração entre 200 nm até 800 nm do espectro eletromagnético. Após ser selecionado o comprimento de onda, o feixe passa por um filtro óptico que seleciona a banda de interesse. Em seguida, o feixe é modulado por um chopper, através do controlador (driver) da Stanford Research Systems modelo SR540 onde, é escolhida a frequência de modulação - a frequência máxima pode chegar até 4 Khz. O controlador é conectado ao Lock-in amplificador como uma referência. O feixe modulado é direcionado para uma um conjunto de lentes pela reflexão do espelho, e é focado pelas lentes na amostra dentro da célula fotoacústica.

As ondas de pressão geradas na atmosfera dentro da célula são captadas pelo microfone, que é alimentado por uma fonte, pré-amplificado e depois ligado ao Lock-in amplificador, onde o sinal é amplificado novamente e filtrado dos ruídos externos.

Antes das medidas nas amostras, é feito um espectro de referência, uma vez que a fonte de excitação não emite de forma igual para todos os comprimentos de onda. Então, é feito um espectro utilizando o do carvão (em pó) para detectar a resposta emissão da lâmpada para, subtraí-lo dos espectros das amostras.

Para as medidas, utilizou—se a potência da lâmpada de Xenônio fixa em 850 W, o feixe foi modulado em uma frequência de 14 Hz a temperatura ambiente e foi varrido o espectro de fotoacústico entre os comprimento de onda de 200 nm até 800 nm.

As amostras foram analisadas com o mesmo procedimento, tanto as blendas poliméricas sem os complexos de terra rara (as bases) quanto as blendas codopadas com Tb e Eu. E o tempo de aquisição do espectro de cada amostra foi de aproximadamente 25 minutos.

2.3 ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

O espectrofluorímetro utilizado para as medidas de luminescência das amostras é da empresa Perkin Elmer modelo Ls 45 fluorescence Spectrometer, a figura 2.3 mostra a fotografia do equipamento.

CTIVA RAME

TOTAL PARTY OF THE PARTY OF THE

Figura 2.3 - Fotografia do espectrofluorímetro. [42]

Fonte: Perkin Elmer (2000)

A figura 2.4 mostra o esquema óptico do equipamento.

Lâmpada XE fotomultiplicadora

espelho
monocromador
de excitação
monocromador
de emissão
espelho espelho
Greting

espelho
amostra

Figura 2.4 - Esquema óptico do Ls45 fluorescence Spectrometer. [42]

Fonte: Perkin Elmer (2000)

Basicamente, a radiação de excitação, proveniente de uma lâmpada de xenônio, é direcionada para um monocromador, que tem uma grade de difração que seleciona o comprimento de onda desejado, e depois passa por um divisor de feixe onde um feixe vai para a amostra e o outro para um fotodiodo de referência.

O suporte da amostra é feito de maneira que, após o feixe incidir nela, a radiação espalhada e o efeito de luminescência são captados em um ângulo de 90 graus. O equipamento tem um suporte para atenuar o feixe de excitação e um outro para colocar um filtro para eliminar o feixe espalhado da excitação.

Após filtrar o feixe espalhado, o feixe é direcionado para outro monocromador que tem uma grade de difração, onde é varrido o espectro. Depois de selecionado o comprimento

de onda, o feixe de emissão é direcionado para uma fotomultiplicadora, que onde é detectado o sinal do efeito de luminescência.

Nos dois monocromadores, de excitação e de emissão, são fixadas as larguras das fendas para dar uma resolução de 10 nm. Para o monocromador excitação, o equipamento está configurado o comprimento de onda de 200 nm até 800 nm; e, o monocromador de emissão tem um intervalo de 200 nm até 900 nm, para medidas acima de 900 nm, é preciso trocar a fotomultiplicadora por outra sensível ao infravermelho.

As aquisições dos dados são feitas com o próprio programa desenvolvido pela empresa do espectrofluorímetro. No programa, podem ser visualizados mapas e espectros, assim como é possível exportar os dados para um arquivo de tabela (DAT) para análise em outro programa.

Neste experimento, deixaram-se fixo o atenuador em todas as amostras para que a intensidade do feixe de excitação fosse igual para todas elas e, também, um filtro para inibir todos os comprimentos de ondas menores que 400 nm, com a intenção de não deixar passar o feixe espalhado para o monocromador de emissão.

Além do uso do espectrofluorímetro, também foi utilizada outra montagem para análise do espectro de luminescência, que é demonstrada na figura 2.5.

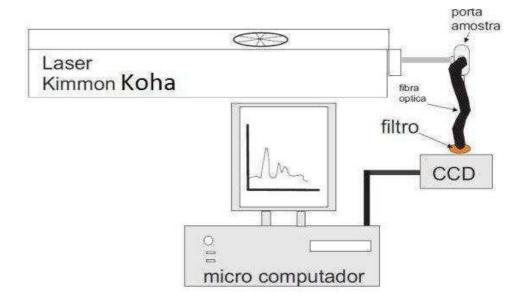


Figura 2.5 - Montagem da mesa do experimento de luminescência.

Nessa montagem, foi utilizado um Laser da Kimmon Koha^[43] do modelo Ik Series He-Cd Laser IK5651R-G, com potência de 300 mV, e podendo utilizar o comprimento de onda de 325 nm e 442 nm ou os dois comprimentos de onda juntos.

Utilizou-se o comprimento de onda de 325 nm para excitar a amostra. A luminescência foi observada em um ângulo de 90 graus por uma fibra óptica e, na outra extremidade, foi colocado um filtro da Edge de 400 nm para retirar o feixe de excitação espalhado.

Após o filtro, o feixe era direcionado para a CCD VS140 Linear Array Spectrometer, da empresa Horiba Jobin Yvon, a fim de detectar o espectro de luminescência. A CCD tem um intervalo de 200 nm até 800 nm para detectar o espectro. Os dados foram armazenados no microcomputador pelo próprio programa da CCD VS140, por meio do qual foi possível exportá-los para um arquivo texto (TXT) para analisá-los.

Todos os experimentos foram realizados no Grupo de Estudo Fenômenos Fototérmicos (G.E.F.F.), da Universidade Estadual de Maringá.

CAPITULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ANÁLISE FOTOACÚSTICA

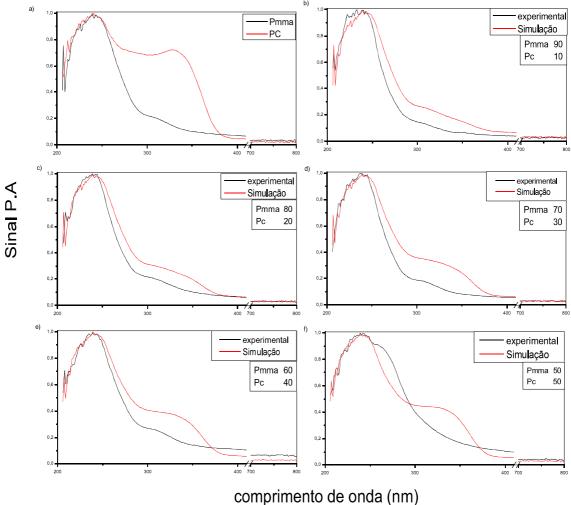
Como foi mencionado no capítulo 2, à análise dos espectros do sinal fotoacústico foi para a obtenção de informações de absorção da radiação eletromagnética e não para a obtenção de propriedades térmicas das blendas poliméricas puras ou codopados com os complexos orgânicos das betadicetonas com os íons ternários de térbio e de európio.

Na figura 3.1 foram utilizadas somente as blendas poliméricas (sem os compostos de complexos dos terras raras) para analisar a absorção delas em comparação com a simulação a partir da ponderação das curvas do PMMA e PC para cada blenda.

Na figuras 3.1, (a) mostra os espectros de absorção experimental dos polímeros PMMA (na cor preta) e PC (na cor vermelha), onde pode ser visto que o PMMA tem uma banda larga de absorção de 200 até 350 nm, com um pico máximo aproximadamente de 239 nm. Logo o PC tem uma absorção entre 200 até 390 nm e, aparentemente, com dois picos, um máximo de 241 nm e o outro de 327 nm.

Ainda na figuras 3.1, (b) até (f), a medida experimental é colocada junto ao espectro simulado a partir da ponderação das curvas de PC e de PMMA. Nesses gráficos, a medida experimental é a linha na cor preta, e as simulações são as linhas vermelhas, considerando que as medidas experimentais dos polímeros PMMA e PC eram ideais.

Figura 3.1 - Medidas experimentais junto ao espectro simulado a partir da ponderação das curvas do PMMA e PC.



Como exemplo para a primeira amostra (gráfico b), multiplicamos o espectro do PMMA por 0,90 e do PC por 0,10 e comparou-o com a blenda da mesma porcentagem mássica que foi utilizada para a fabricação das blendas pelo Departamento de Química da UEM. E assim sucessivamente ocorreu para as outras porcentagens mássicas das blendas poliméricas, somente reforçando que a Sigma-Aldrich garante a pureza dos polímeros em 99,99%.

O que se observa no modelo simulado é que o segundo pico da banda de absorção originado do polímero PC em aproximadamente 327 nm não apareceu com tanta eficiência

nas medidas experimentais, então, as blendas apresentarão uma pequena absorção para o pico 327 nm.

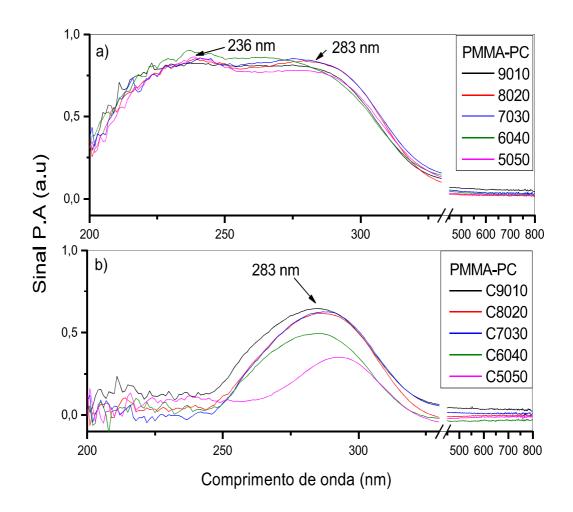
Na figura 3.2, (a) mostra os espectros das blendas poliméricas codopadas com os íons dos terras raras, é possível observar uma absorção com dois picos, um por causa dos polímeros e o outro devido aos complexos orgânicos dos íons do térbio e do európio.

Ainda na figura 3.2, (b) mostra o espectro fotoacústico das blendas codopadas com os complexos de betadicetona acetilacetonato com os íons ternário de Tb e Eu, menos o espectro das blendas puras (bases). Assim, apresenta-se somente a absorção dos complexos orgânicos juntamente com a dos íons dos terras raras em diferentes matrizes hospedeiras. Nesse caso, diferentes porcentagens de polímeros PMMA e PC para formação das blendas poliméricas são utilizadas.

Comparando—se o espectro de absorção do polímero PC (figura 3.1 (a), linha em vermelho) com o espectro dos complexos orgânicos (figura 3.2 (b)), é possível observar que a absorção do complexos orgânicos com os íons tem uma banda de absorção entre 250 nm até 325 nm, que é uma pequena faixa de absorção do polímero PC 200 nm até 390 nm.

Na figura 3.2 (a) apresenta os espectros das blendas codopadas, e é possível observar que, além do pico que é visto na figura 3.2 (b), há outro pico de absorção referente às blendas poliméricas próximo de 236 nm. As maiores intensidades nos sinais fotoacústicos da figura 3.2 (a) são as blendas 60% PMMA e 40% PC, 70% PMMA 30% PC, 80% PMMA e 20% PC, 90% PMMA e 10% PC, e 50% PMMA e 50% PC, respectivamente. Na legenda da figura 3.2 (a), os dois primeiro dígitos se referem à porcentagem em mássica do PMMA e os dois últimos, à porcentagem em mássica do PC.

Figura 3.2 - a) Espectro fotoacústico das blendas codopadas; b) Espectro fotoacústico dos complexos de Tb⁺³ e de Eu⁺³ (acac).



Na figura 3.2 (b), observa-se que a eficiência de absorção foi diminuindo conforme a adição do polímero PC (Policarbonato), a onde tem um pico máximo aproximadamente em 283 nm. Na legenda, do gráfico tirando a letra "c" os dois primeiros números correspondem à porcentagem em mássica do polímero PMMA e os dois últimos números, à do polímero de PC das blendas poliméricas.

Na figura 3.3, foram plotados os gráficos do sinal das blendas poliméricas puras, que são as linhas na cor preta, e as linhas vermelhas são as blendas poliméricas codopadas com os íons dos terras raras trivalentes.

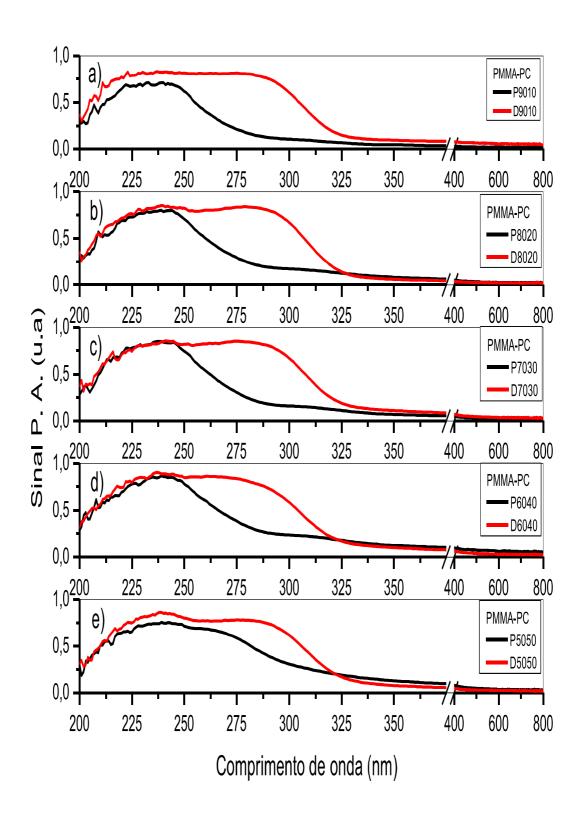
Na figura 3.3, (a) é a blenda PMMA 90% e PC 10%, (b) PMMA 80% e PC 20%, (c) PMMA 70% e PC 30%, (d) PMMA 60% e PC 40%, (e) PMMA 50% e PC 50%. Na legenda de cada gráfico, a letra "P" são as blendas sem os complexos acetilacetonatos Tb e Eu e a letra "D" se refere às blendas codopadas com os complexos acetilacetonatos dos terras raras.

Nas espectroscopias fotoacústicas mostradas na figura 3.3, houve um aumento no sinal fotoacústico para todas as amostras devido ao ligante da betadicetona, onde conseguiram um aumento de absorção de energia luminosa tanto para a banda dos íons dos terras rara em 283 nm, como para as blendas poliméricas em 236 nm.

Essa melhora na absorção pode também melhorar o efeito de luminescência com transferência de energia do complexo para os íons Tb e Eu. Esse efeito de transferência é conhecido como efeito antena^[44] e também já foi observado em trabalhos anteriores do Grupo de Espectroscopia de Fenômenos Fototérmico.^[17]

Podemos observar que, no pico de absorção da energia luminosa referente às bases (matrizes poliméricas) em 236 nm, houve um ganho maior de intensidade de absorção nas amostras que apresentam menor porcentagem do polímero policarbonato (PC) depois de adicionados os complexos orgânicos.

Figura 3.3 - Comparações das blendas com as blendas codopadas: a) 90/10; b) 80/20; c) 70/30; d) 60/40; e) 50/50.



3.2 ANÁLISE DA LUMINESCÊNCIA

Na análise da espectroscopia de fotoluminescência (PL), especificamente da fluorescência estática no caso deste trabalho, o feixe de excitação é incidido na amostra de forma contínua, onde sempre haverá decaimento de estados excitados para o estado fundamental. Assim, é possível o estudo das emissões de radiação devido às transições eletrônicas 4fⁿ dos íons dos Lantanídeos inseridos nas blendas poliméricas com os complexos orgânicos (betadicetona).

As medidas foram realizadas em temperatura ambiente e foi utilizada a montagem descrita na figura 2.5, utilizando o laser de He-Cd no comprimento de onda em 325 nm para excitar as amostras. O comprimento de onda 442 nm não foi utilizado, pois o espectro de absorção da fotoacústica não mostra uma absorção significante nele.

A figura 3.4 mostra a emissão das blendas poliméricas puras sem os complexos dos íons dos terras raras. Pode-se observar que as blendas têm uma banda de emissão de aproximadamente de 334 nm até 440 nm e com um pico máximo em 348 nm.

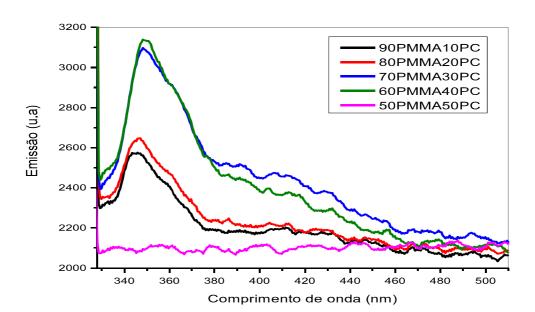
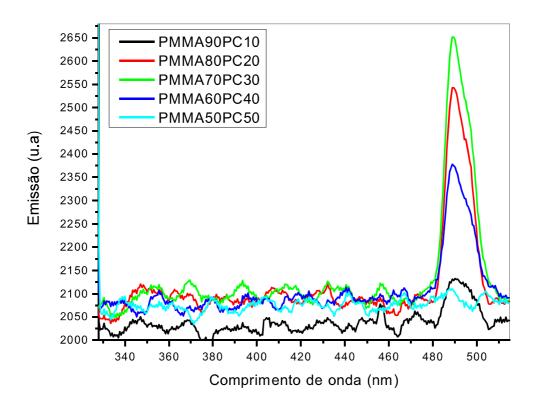


Figura 3.4 - Emissão das blendas poliméricas puras sem os complexos dos terras raras.

Na figura 3.4 pode-se observar que, conforme a porcentagem mássica de polímero policarbonato (PC), a intensidade da emissão da radiação eletromagnética foi aumentando, ainda mais com a excitação em 325 nm. A exceção foi a blenda polimérica de 50% PMMA e 50% PC, que não apresentou emissão, talvez devido a alguns estados cristalinos que foram mencionados no segundo capítulo, os quais aumentaram o espalhamento da radiação incidida em vez de absorverem-na.

Quando são feitas as medidas dos espectros de emissão para as blendas poliméricas codopadas com os complexos dos terras raras, a emissão devido somente às bases desaparecem, como pode ser observado na figura 3.5.

Figura 3.5 - Emissão das blendas codopadas para comparação com as blendas puras.



O pico de emissão com o máximo próximo de 490 nm observado na figura 3.5 é devido aos íons dos terras raras, que será discutido nesta mesma secção. Para os espectros apresentados nas figuras 3.4 e 3.5, não foi colocado o filtro de Edger de 400 nm na frente da CCD VS140.

Como é possível verificar na figura 3.5, a emissão com o pico aproximadamente em 348 nm vista na figura 3.4, devido somente aos polímeros, não aparece quando são adicionados os complexos dos terras raras. Então pode-se observar que essa energia luminosa emitida pelos polímeros podem ter sido transferida para os íons dos terras raras ou perdida com os modos vibracionais das moléculas devido à mudança do meio.

Para a verificação da emissão de radiação devido às transições eletrônicas 4fⁿ provenientes dos íons do európio e do térbio, foi inserido um filtro entre a fibra óptica e a CCD. Dessa forma, não haveria passagem de radiação de comprimento de onda menor que 400nm, nem a captação da a radiação espalhada na amostra.

Os espectros de luminescência das amostras codopadas com os íons ternário dos terras raras são mostrado na figura 3.6.

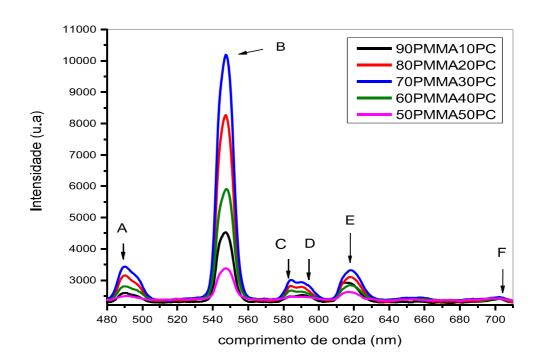
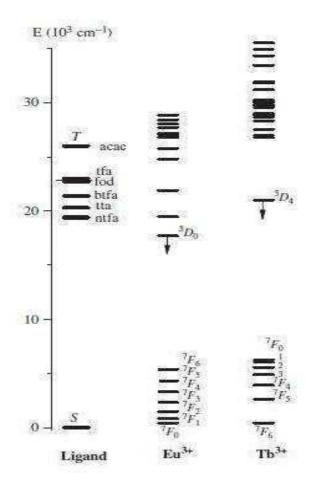


Figura 3.6 - Espectro de luminescência das blendas codopadas, 4% (0,2Eu+0,8 Tb).

Na figura 3.6, a letra A no gráfico mostra a transição eletrônica do Tb^{+3} em 489 nm referente à transição de energia 5D_4 para 7F_6 ; a letra B é outra emissão do Tb^{+3} em 547 nm, que apresenta o decaimento do nível 5D_4 para 7F_5 ; e a letra C também é referente à transição 5D_4 para 7F_4 do íon do Tb^{+3} (584 nm).

A letra D no gráfico da figura 3.6 é a transição do Eu^{+3} no decaimento 5D_0 para 7F_1 (592 nm). A banda de emissão identificada com a letra E no gráfico são transições do Tb^{+3} e Eu^{+3} sobrepostas: transição 5D_4 para 7F_6 (622 nm) referente ao íon do térbio e transição 5D_0 para 7F_2 (613 nm e 617 nm) referente ao európio. E, por fim, uma banda de emissão com pouca intensidade referente a transição do európio 5D_0 para 7F_4 no comprimento de onda em 701 nm.

Figura 3.7 - Diagrama de energia dos complexos orgânicos do Eu⁺³ e do Tb⁺³. [31]



Fonte: Brito (2009)

No espectro apresentado na figura 3.6, é possível observar que a amostra com maior intensidade de emissão em todas as transições foi a blenda com 70% da massa do polímero de PMMA e 30% da massa do polímero PC, seguida da amostra 80/20 e 60/40.

Observando o gráfico na figura 3.6, a amostra com mais 30% em mássica do polímero de policarbonato perde a intensidade no efeito de luminescência. O gráfico permite ver que há uma crescente na intensidade do efeito de luminescência até 30% de PC e, quando colocado 40% do polímero, há uma queda no sinal, ficando a intensidade com quase metade daquela da amostra 80/20 em todas as transições eletrônicas.

Essa queda de intensidade no sinal do espectro de luminescência é provavelmente devido ao fato de o complexo orgânico (acac) e os íons dos terras raras térbio e európio perderem energia em modos vibracionais para a matriz hospedeira (blenda polimérica), quando se aumenta a porcentagem mássica do polímero policarbonato acima de 30%.

Na figura 3.8, é mostrada a relação dos picos das transições eletrônicas pela área total integrada na figura 3.6.

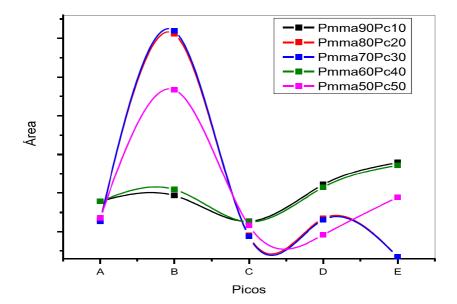


Figura 3.8 - Relação da área dos picos pela área total.

Para fazer a razão entre a área do pico e a área total no gráfico mostrado na figura 3.6, foi subtraída uma linha de base de cada espectro até zero no eixo da intensidade para todos os espectros das amostras. Assim, é possível notar que as amostras de 80/20 e 70/30 praticamente ficam sobrepostas na relação da razão área dos picos das transições pela área total. As duas amostras 80/20 e 70/30 obtiveram a melhor eficiência de luminescência, como mostra a figura 3.6.

A amostra 50/50 (linha cor-de-rosa) na figura 3.8 mostra uma razão considerável do pico nomeado como B (547 nm). Isso ocorre, todavia, não é porque a amostra teve um bom efeito de luminescência em 547 nm, mas porque as outras transições eletrônicas ficaram com a intensidade muito baixa. Então, como consequência, a área total da curva ficou pequena, e quando se faz a razão da área do pico pela área total, ela apresenta uma boa eficiência.

Em todas as amostras, o pico B (547 nm) apresenta razão maior para as blendas com maior teor de PMMA e tende a inverter para blenda com maior teor PC, como mostra a razão para os picos D (592 nm) e E (622 nm), que têm mais de 40% de PC.

O espectrofluorímetro da Perkin Elmer foi utilizado para excitar a amostra em diferentes comprimentos de onda e observar, assim, o fenômeno de luminescência das amostras em função do comprimento de onda de excitação, podendo fazer mapas das amostras com a emissão e a intensidade em função de diferentes energias de radiação.

O espectrofluorímetro também opera em condições fotoestacionárias, nas quais a fonte emite em modo contínuo. Neste caso, haverá sempre uma população no estado eletrônico excitado e que, quando decair para o estado fundamental, emitirá radiação. Com isso, automaticamente o estado fundamental será re-excitado para um estado de maior energia, assim, o efeito de luminescência (fluorescência) ficará de modo constante até que se retire a fonte de excitação, apresentando luminescência persistente.

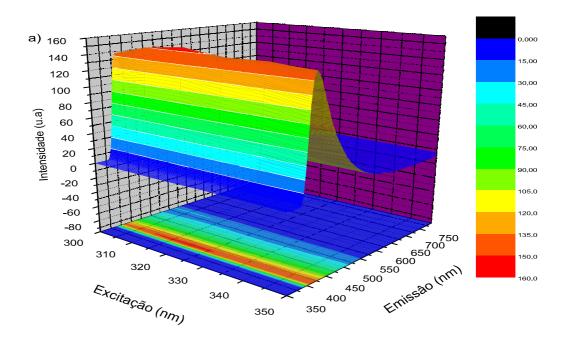
O espectrofluorímetro tem limitações com espectro de luminescência para um feixe de excitação menor que 300 nm. Para comprimentos menores, o aparelho apresenta alguns picos de emissão que são provenientes do próprio equipamento, e não do material que está sendo analisado.

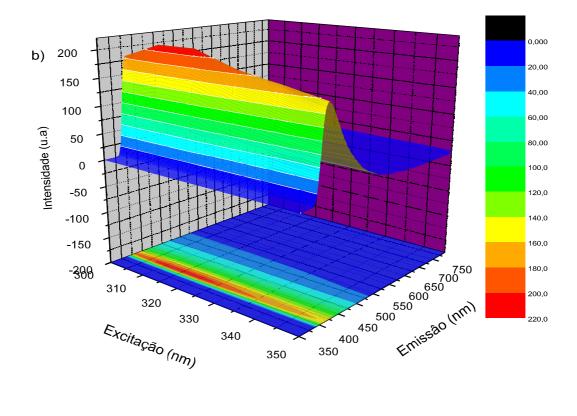
Devido a essas limitações do aparelho, foram excitadas as amostras em uma faixa de 300 nm até 350 nm, de 10 em 10 nm, pois a fenda do monocromador, tanto de excitação como de emissão, tem uma resolução de 10 nm.

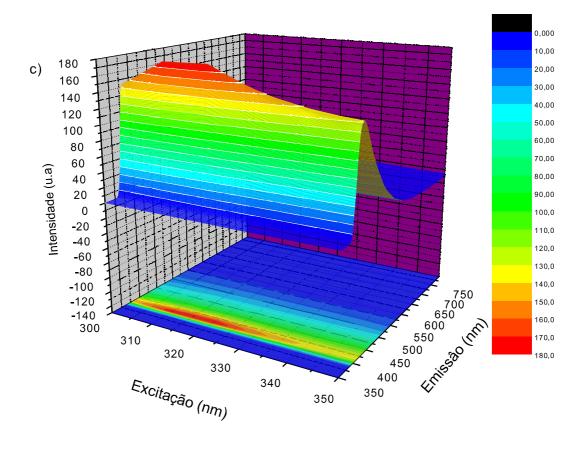
Como foi visto no espectro de absorção pela técnica de fotoacústica na figura 3.2 as amostra têm uma banda de absorção de 240 nm até 350 nm. O ideal para as amostras estudadas neste trabalho seria se o equipamento conseguisse trabalhar em um intervalo de excitação de 240 nm até 350 nm, no qual conseguiríamos excitar as amostra em toda a banda de absorção.

A figura 3.9 mostra o mapa de luminescência para as blendas poliméricas não dopadas com dos terras raras: a) blenda 80/20, b) blenda 70/30, c) blenda 60/40.

Figura 3.9 - mapas de luminescência das blendas não codopadas: a) blenda 80/20; b) blenda 70/30; c) blenda 60/40.





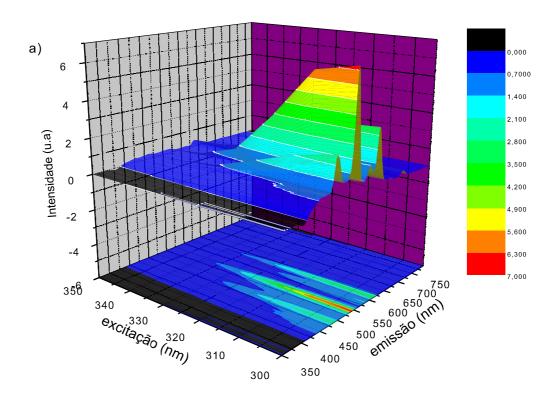


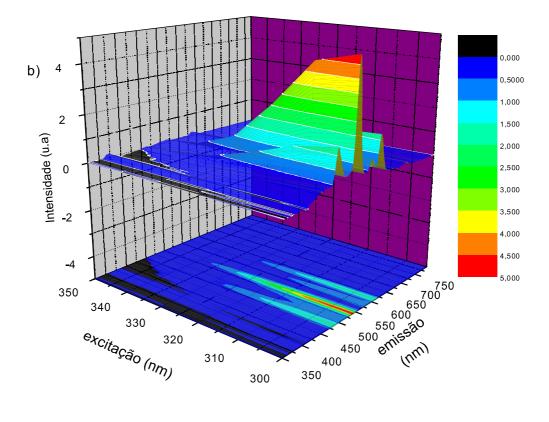
Na figura 3.9, tal como foi visto no espectro de luminescência utilizando a CCD e o laser He-Cd como excitação, verificou-se que as blendas poliméricas puras têm emissão. No caso dos mapas acima, uma pequena faixa de emissão entre 340 e 360 nm foi observada na figura 3.4. Para retirar o espalhamento do feixe de excitação, foi colocado um filtro antes do monocromador de emissão, como descrito no segundo capítulo.

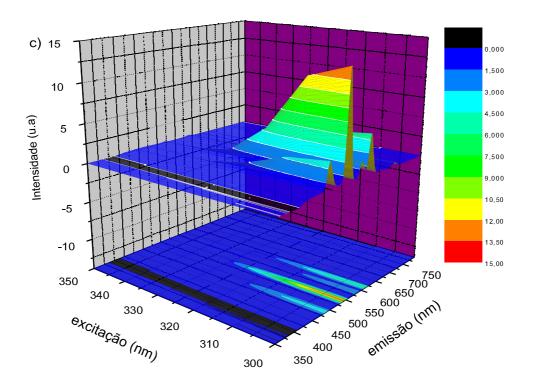
Nos mapas da figura 3.9 as maiores intensidades de emissão são observadas em 400 nm, justamente por causa do filtro, pois foi observado na figura 3.4 que a maior intensidade de emissão está próxima de 350 nm.

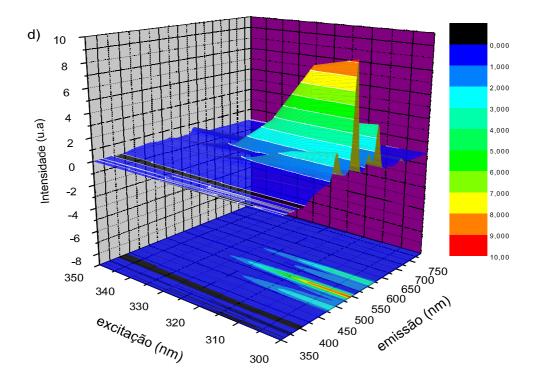
Os mapas das amostras codopadas são mostrados na figura 3.10, neles estão descontadas a absorção das blendas puras.

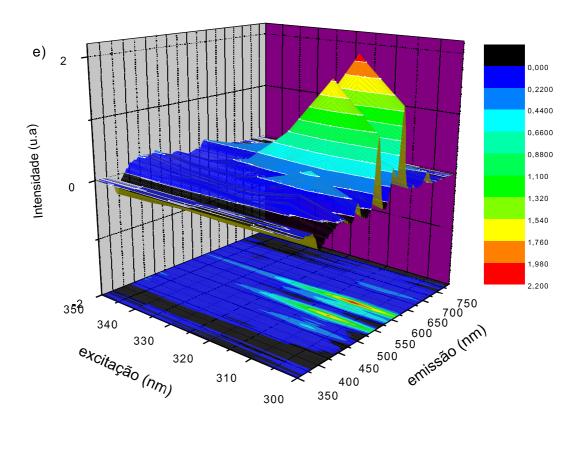
Figura 3.10 - Mapas das blendas codopadas 4% (0,2Eu+0,8Tb): a) 90/10; b) 80/20; c) 70/30; d) 60/40; e) 50/50.











Os mapas mostram também os cinco picos de luminescência devido aos íons Eu⁺³ e Tb⁺³, que se assemelham ao experimento com o laser e a CCD mostrado na figura 3.6, Nos mapas, também é possível visualizar que a intensidade do efeito de luminescência cresce conforme diminui o comprimento de onda, que as maiores intensidades são com as amostras sendo excitadas em 300 nm e que perde intensidade conforme se aumenta o comprimento de onda de excitação. Isso já era esperado porque o espectro de absorção na figura 3.2 (b) mostra que as amostras têm um pico de absorção em 283 nm, que é o pico dos complexos orgânicos com dos terras raras,

Nos mapas da figura 3.10 foi utilizado o mesmo atenuador para a fonte de excitação e se observa que a amostra 30 PC e 70 PMMA obteve a maior intensidade no sinal assim como foi observado na outra montagem.

CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Os procedimentos de preparação de as blendas poliméricas como matriz hospedeira para os complexos orgânicos codopados com os íons metálicos de térbio e európio foram realizados com sucesso. Ao serem excitados na região do UV, emitiram radiação no visível devido às transições eletrônicas dos íons metálicos.

Nos espectros de absorção obtidos pela técnica de fotoacústica, pode-se observar que as bases hospedeiras têm uma boa absorção no UV. Quando adicionados os complexos orgânicos de acetilacetonato de térbio e európio, é possível verificar um aumento de intensidade de absorção para as blendas poliméricas e para os íons dos terras raras, e a intensidade de absorção diminuí conforme a porcentagem de massa do polímero PC aumenta.

Nos espectros de luminescência utilizando tanto a montagem feita no laboratório quanto o equipamento comercial, foi possível observar os cinco picos apresentados pelas amostras referentes às bandas finas de emissão das transições eletrônicas do térbio e do európio.

A intensidade de emissão elevou-se conforme foi aumentando a massa do polímero PC até 30%. Após o aumento dessa porcentagem, contatou-se experimentalmente que há uma saturação e uma perda de intensidade de radiação emitida devido à mudança de meio da matriz hospedeira, que possivelmente teve perda de energia devido aos modos vibracionais.

Como perspectivas futuras, uma possibilidade seria executar medidas de tempo de vida radiativo para caracterizar melhor a amostra codopada e, futuramente, trabalhar em estudos de novos íons metálicos (érbio, itérbio etc.), estudar propriedades luminescentes em blendas poliméricas e utilizar outros complexos orgânicos que tenham uma melhor transferência de energia ligante-metal.

Também pode ser interessante trabalhar com diferentes dopagens dos íons TR^{+3} em blendas codopadas, para analisar se essas blendas iriam saturar assim como as blendas dopadas apenas com íon de TR^{+3} .

E a partir de resultados de espectroscopia de absorção e emissão juntamente com as propriedades termo-ópticas desse sistema em função da composição e com metodologia de preparo (dopante, temperatura etc.), há possibilidades de estudos desses materiais para a

produção de fontes de luz branca (luz visível) e de dispositivos fotônicos (amplificadores, chaves ópticas etc.).

REFERÊNCIAS

- 1 CARLOS, L. L. et al. Lanthanide-containing light-emitting organic-inorganic hybrids: a bet on the future. **Advanced Materials**, 2009. 509-534.
- 2 REYES, R. et al. Growth and characterization of OLED with samarium complex as emitting and electron transporting layer. **Thin Solid Films**, v. 420-421, p. 23-29, 2002.
- 3 REYES, R. et al. Growth and characterization of OLEDs with europium complex as emission layer. **Brazilian Journal of Physics**, v. 32 no. 2B, p. 535-539, 2002.
- 4 CHANG, C.-Y. et al. High efficiency red electrophosphorescent polymer light-emitting diode. Chemical Physics Letters, v. 418, p. 50-53, 2006.
- 5 KOKKO, L.; LOVGREN, T.; SOUKKA, T. Europium(III)-chelates embedded in nanoparticles are protected from interfering compounds present in assay media. **Analytica Chimica Acta**, v. 585, p. 17-23, 2007.
- 6 OLLIKKA, P. et al. Minisequencing with acyclonucleoside triphosphates tethered to lanthanide(III) chelates. **Bioconjugate Chem.**, v. 19, p. 1269-1273, 2008.
- 7 GAO, F. et al. Preparation of a novel fluorescence probe of terbium—europium columinescence composite nanoparticles and its application in the determination of proteins. **Journal of Luminescence**, v. 128, p. 462-468, 2008.
- 8 BEECROFT, L. L.; OBER, C. K. Nanocomposite materials for optical applications. **Chem. Mater.**, v. 9, p. 1302-1317, 1997.
- 9 LEBEAU, B.; SANCHEZ, C. Sol-gel derived hybrid inorganic-organic nanocomposites for optics. Current Opinion in Solid State & Materials Science, v. 4, p. 11-23, 1999.
- 10 SANCHEZ, C.; LEBEAU, B. Properties of hybrid organic—inorganic nanocomposites for photonics. **MRS Bulletin**, v. 26, p. 377-386, 2001.
- 11 VELASCO, D. S. et al. Preparation, characterization, and spectroscopic properties of PC/PMMA doped blends: study of the effect of rare-earth doping on luminescence, quenching rate, and lifetime enhancement. **J. Phys. Chem. B**, 2010. 5657-5660.
- 12 KOVALEVA, I. V. et al. The luminescence of europium in fluoroberyllate gasses. **J. of Applied Spectroscopy**, 1969. 540-543.
- 13 SEMENOV, V. V.; CHEREPENNIKOVA, N. F.; MELENSKOVA, N. V. Transparent luminescent sol-gel films containing europium(III) and terbium (III) cations. **Doklady Akademii Nauk**, 2007. 69-72.
- 14 BONZANINI, R. et al. Effetctos of europium (III) acetylacetonate doping on the miscibility and photoluminescent properties of polycabonate and poly (methylmethacrylate) blends. **Polymer**, 2005. 253-259.

- 15 AGARI, Y. et al. Thermal diffusivity and conductivity of PMMA/PC blends. **Polymer**, 1997. 801-807.
- 16 ROSA, D. T. D. F. Caracterização óptica e térmica de materiais polméricos via método fotoacústico. Universidade Estadual de Maringá (tese de Doutorado). Maringá. 2005.
- 17 VELASCO, D. S. Caracterização de materiais luminescente: estudo de blendas poliméricas PC/PMMA dopadas com complexos de terra raras e compósitos de copolímeros acrílico PEGDA/TEGDMA com nanopartículas de ZnO. Universidade Estadual de Maringá (tese de Doutorado). Maringá. 2010.
- 18 GORNI, A. A. **Recursos básicos sobre plásticos e polímeros**, 2003. Disponível em: http://www.gorni.eng.br/hist_pol.html>. Acesso em: 20 Jan. 2014.
- 19 CANEVAROLO JR., S. V. Ciência dos polímeros. 2ª ed. São Paulo: Artliber, 2006.
- 20 MANO, E. B.; MENDES, L. C. Introdução a polímeros. 2ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2004.
- 21 ARAUJO, M. B. C. Sobre a Polimerização do Metacrilato de Para-Metoxifelina. Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Tese de Mestrado). Porto Alegre. 1996.
- 22 KONING, C. et al. Strategies for compatibilization of blends. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p. 707-757, 1998.
- 23 COTTON, F. A.; WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry. 5^a ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, 1998.
- 24 GSCHNEIDNER JR, K. A.; BUNZLI, C. G.; PECHARSKY, V. K. (Eds.). Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. v. 33, [S.l.]: Elsevier Science, 2003.
- 25 DE SA, G. F. et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165-195, 2000.
- 26 LEE, J. D. Química Inorgânica não tão concisa. 4ª ed. São Paulo: Edgard Blucher, 1997.
- 27 DIEKE, G. H.; CROSSWHITE, H. Spectra end energy levels of rare earth ions in crystals. [S.1.]: Interscience Publishers, 1968.
- 28 CARNALL, W. T.; CROSSWITHE, H.; CROSSWHITE, H. M. Energy level structure and transition probabilities in the espectra of the trivalent lanthanides in LaF3. [S.l.]. Argonne National Laboratory. 1977.
- 29 PEIJZELA, P. S. et al. A complete 4fn energy level diagram for all trivalent lanthanide ions. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, p. 448-453, 2005.
- 30 WEISSMAN, S. I. Intramolecular energy transfer the fluorescence of europium. **Jornal of Chemical Physics**, v. 10, p. 214-217, 1942.

- 31 BRITO, H. F. et al. **The chemistry of metal enolates**. v.1. Chaper 3. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons Ltd., 2009.
- 32 BASSI, A. B. S. Conceitos fundamentais em espectroscopia. (www.chemkeys.com). Campinas: set. 2001
- 33 VIENGEROV, M. L. Eine neue methode der gasanalyse beruhend auf dem optischakustischen Tyndall-Rontgeneffekt. **Dokl. Akad. Nauk. URSS**, v. 19, p. 687-688, 1938.
- 34 BELL, A. G. On the prodution and reproduction of sound by light. **American Journal of Science**, v. 20, p. 305-324, Oct. 1880.
- 35 PARKER, J. G. Optical absorption in gass: investigation using an acoustic technique. **Applied Optics**, v. 12, p. 2974-2977, 1973.
- 36 ROSENCWAIG, A.; GERSHO, A. Theory of the photoacustic effect with solids. **Journal of Applied Physics**, p. 1975.
- 37 NUGLISCH, L. E. R. Espectroscopia fotoacústica para determinar a taxa de propagação e a distribuição de medicamentos na unha humana. Universidade Estadual de Maringá (Dissertação de Mestrado). Maringá. 2004.
- 38 LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3^a ed. Baltimore, Maryland, USA: Springer, 2006.
- 39 ATVARS, T. D. Z.; MARTELLI, C. **Espectroscopia de luminescência**. (www.chemkeys.com). Campinas: fev. 2002
- 40 BONZANINI, R. et al. Effects of europium (III) acetylacetonate doping on the miscibility and photoluminescent properties of polycarbonate and poly (methyl methacrylate) blends. **Polymer**, v. 46, p. 253-259, 2005.
- 41 SIGMA Aldrich. Copyright © 2014 Sigma-Aldrich Co. LLC. Disponível em: http://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>. Acesso em 06 fev. 2014.
- 42 PERKINELMER. Ls 45 User's guide. United Kingdom: PerkinElmer Inc., 2000.
- 43 KIMOMON Koha CO. Ltd. **Kimomon Koha**, 1971. Disponível em: http://www.kimmon.com/>. Acesso em: 05 fev. 2014.
- 44 PARRA, D. F.; MUCCIOLO, A.; BRITO, H. F. Green luminescence systema containing a tb3+- β- diketonate complex doped in the epoxy resin as sensitizer. **J. Appli. Polym Sci**, v. 94, p. 865-870, 2004.