



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

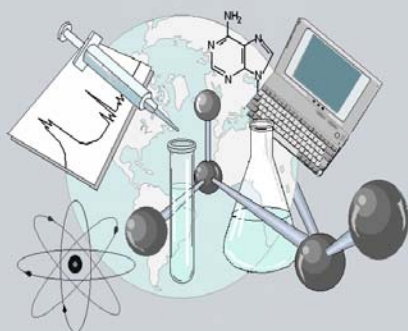
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Estudo das Propriedades Térmicas e Luminescentes de
Blendas de PC/PMMA Dopadas com Complexos de Er^{+3} , Tb^{+3}
e Eu^{+3} ”

Dissertação apresentada por
Ana Paula de Moura ao Programa de
Pós-Graduação em Química do
Departamento de Química do Centro
de Ciências Exatas da Universidade
Estadual de Maringá como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Química.



Centro de
Ciências Exatas

MARINGÁ, MAIO/2006



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

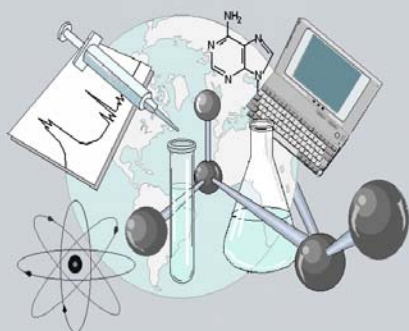
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

“Estudo das Propriedades Térmicas e Luminescentes de
Blendas de PC/PMMA Dopadas com Complexos de Er^{+3} , Tb^{+3}
e Eu^{+3} ”

Dissertação apresentada por
Ana Paula de Moura ao Programa de
Pós-Graduação em Química do
Departamento de Química do Centro
de Ciências Exatas da Universidade
Estadual de Maringá como parte dos
requisitos para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador:

Prof. Dr. Adley Forti Rubira



Centro de
Ciências Exatas

MARINGÁ, MAIO/2006

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

M929e Moura, Ana Paula de
Estudo das propriedades térmicas e luminescentes de Blendas de
PC/PMMA dopadas com complexos de Er^{+3} , Tb^{+3} e Eu^{+3} / Ana
Paula de Moura. -- Maringá : [s.n.], 2006.
127 f. : il., figs., tabs.

Orientador : Prof. Dr. Adley Forti Rubira.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Maringá.
Departamento de Química, 2006.

1. Blendas. 2. Polímeros. 3. Policarbonato. 4. Poli (metacrilato de metila).
5. Terras raras. 6. Lantanídeos. 7. Luminescência. 8. Materiais luminescentes.
9. Térbio. 10. Európio. 11. Érbio. I. Universidade Estadual de Maringá.
Programa de Pós-Graduação em Química Aplicada. II. Título.

CDD 21.ed. 541.3

ÍNDICE ANALÍTICO

RESUMO	xii
ABSTRACT	xiii
CAPÍTULO 1	1
1.1. Introdução	1
1.2. Considerações Gerais	4
1.2.1. Terras Raras	4
1.2.2. Propriedades Espectroscópicas dos íons terras raras.	5
1.2.3. Materiais Luminescentes	7
1.2.4. Tempo de Vida	9
1.2.5. Polímeros	10
1.2.5.1. Policarbonato (PC)	12
1.2.5.2. Poli(metacrilato de metila), (PMMA)	13
1.2.6. Blendas Poliméricas	13
1.2.7. Espectroscopia do Infravermelho	15
1.2.8. Análises Térmicas	17
1.2.8.1. Calorimetria Diferencial de Varredura, (DSC).	17
1.2.8.2. Análises Termogravimétricas, (TGA).	19
1.2.9. Microscopia	19
1.2.9.1. Microscopia Eletrônica de Varredura	20
1.2.9.2. Microscopia de Energia Dispersiva (EDS)	21
1.2.10. Espectroscopia Fotoacústica	24
1.2.10.1. Mecanismo de Geração Fotoacústica	24
1.2.10.2. Célula Fotoacústica para Espectroscopia	27
1.3 . Objetivos	29
CAPÍTULO 2	30
2.1. Materiais e Métodos	30
2.1.1. Materiais	30
2.1.1.1. Polímeros	30
2.1.1.2. Complexo de terra rara utilizado	30
2.1.1.3. Reagentes	31
2. 1.2. Métodos de preparação.	31
2.1.2.1. Preparação das blendas	31
2.1.2.2. Preparação dos filmes das blendas puras e dopadas	31
2. 1.3. Métodos de Caracterização.	31
2.1.3.1. Espectroscopia do Infravermelho, FTIR	31
2.1.3.2. Análise Termogravimétrica, TGA	32
2.1.3.3. Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC	32
2.1.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV	32
2.1.3.5. Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva, EDS	33
2.1.3.6. Espectroscopia Fotoacústica, (PAS)	33
2.1.3.7. Espectroscopia de Emissão de Luminescência	36
2.1.3.8. Medidas de Tempo de vida	37
2.1.3.9. Medidas de Eficiência Quântica	38

Capítulo 3	41
3.1. Resultados e discussão das blendas de PC/PMMA (20/80 e 60/40) dopadas com [Er(acac)₃]	41
3.1.1. Análise por espectroscopia na região do infravermelho	41
3.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC	46
3.1.3. Análise Térmica, TGA	47
3.1.4. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV	52
3.1.5. Espectroscopia de EDS	56
3.1.6. Análise por Espectroscopia Fotoacústica, PAS	58
3.1.7. Análise por Espectroscopia de Emissão de Luminescência	62
3.2. Resultados e discussão das blendas de PC/PMMA(20/80 e 60/40) dopadas com [Tb(acac)₃]	65
3.2.1. Análise por espectroscopia na região do infravermelho	65
3.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC	67
3.2.3. Análise Térmica, TGA	69
3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV	75
3.2.5. Espectroscopia de EDS	79
3.2.6. Análise por Espectroscopia Fotoacústica, PAS	81
3.2.7. Análise por Espectroscopia de Emissão de Luminescência	85
3.2.8. Análise do Tempo de meia vida.	90
3.3. Resultados e discussão das blendas de PC/PMMA (20/80 e 60/40) dopadas com [Eu(TTA)₃]	94
3.3.1. Análise por espectroscopia na região do infravermelho.	94
3.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC	97
3.3.3. Análise Térmica, TGA	98
3.3.4. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV	103
3.3.5. Espectroscopia de EDS	106
3.3.6. Análise por Espectroscopia Fotoacústica, PAS	108
3.3.7. Análise por Espectroscopia de Emissão de Luminescência.	111
3.3.8. Análise de Eficiência Quântica.	114
CAPÍTULO 4	119
4.1. Conclusões.	119
CAPÍTULO 5	121
5.1. Referência Bibliográficas	121

Índice de Figura – Capítulo 1

<i>Figura 1.1. Representação dos níveis de energia dos íons Eu^{+3}, Tb^{+3} e Er^{+3}.</i>	7
<i>Figura 1.2. Mecanismo de luminescência onde A é o ativador no estado fundamental A^*, ativador no estado excitado, NR processo não radiativo, R processo radioativo...</i>	8
<i>Figura 1.3:Esquema de energia do processo de transição de energia intramolecular.</i>	9
<i>Figura 1.4: Cadeia linear, ramificada e reticulada</i>	11
<i>Figura 1.5. Diagrama esquemático de volume por temperatura para um polímero amorfo e um cristalino</i>	12
<i>Figura 1.6: Difusão térmica</i>	26
<i>Figura 1.7: Expansão térmica</i>	26
<i>Figura 1.8:Flexão termoelástica</i>	27
<i>Figura 1.9. Esquema da célula fotoacústica convencional</i>	27

Índice de Figura – Capítulo 2

<i>Figura 2.1. Unidades monoméricas do (A) poli (carbonato bisfenol A) e (B) poli(metacrilato de meila)</i>	30
<i>Figura 2.2. Estrutura do Acetilacetato de érbio (III) (A), Acetilacetato de Térbio (III) (B) e tenoiltrifluoroacetato de európio (III) (C)</i>	30
<i>Figura 2.3. Espectrômetro fotoacústico</i>	34
<i>Figura 2.4. Espectro de emissão da lâmpada de Xenônio, 1000 Watts, 20 Hz, fenda 3 mm.</i>	35
<i>Figura 2.5. Célula fotoacústica</i>	35
<i>Figura 2. 6. Arranjo experimental utilizado para as medidas de fotoluminescência...</i>	36
<i>Figura 2. 7. Arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida.....</i>	37
<i>Figura 2.8. Espectro de emissão esquematizado para o Eu (III).....</i>	38
<i>Figura 2. 9. Modelo esquemático de espectro de absorção do európio.....</i>	39

Índice de Figura – Capítulo 3

<i>Figura 3.1.Imagens de filmes de blendas PC/PMMA(20/80) pura e dopada com 16%(mm) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$</i>	41
--	----

<i>Figura 3.2. Espectro de FTIR para o policarbonato</i>	<i>41</i>
<i>Figura 3.3. Espectro de FTIR para o poli (metacrilato de metila)</i>	<i>42</i>
<i>Figura 3.4. Espectro de FTIR do PC (A) e PMMA (B) puros e dopados com 8%(m/m) de [Er(acac)₃].....</i>	<i>44</i>
<i>Figura 3.5: Espectro de FTIR para o acetilacetato de érbio (III) [Er(acac)₃] e para as blendas (A) PC/PMMA (20/80) puras e dopadas com 1-20%(m/m) de [Er(acac)₃]; (B) Ampliação da região entre 2000– 1200cm⁻¹</i>	<i>44</i>
<i>Figura 3.6. Espectro de FTIR para o acetilacetato de érbio (III) [Er(acac)₃] e para as blendas (A) PC/PMMA (20/80) puras e dopadas com 1-20%(m/m) de [Er(acac)₃]; (B) Ampliação da região entre 2000 – 1200cm⁻¹</i>	<i>45</i>
<i>Figura 3.7. Espectro de FTIR do complexo de [Er(acac)₃] blendas de PC/PMMA (20/80) pura e dopada com 50%(m/m) de [Er(acac)₃].....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 3.8. Curva de DSC dos filmes de PC (A) e PMMA (B) puros e dopadas.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 3.9. Curva de DSC dos filmes para as blendas 60/40 e 20/80 puras e dopadas com 8%(mm) de [Er(acac)₃. Fluxo de N₂ de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min</i>	<i>47</i>
<i>Figura 3.10. Curva de perda de massa do acetilacetato de érbio (III). Fluxo de N₂ de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10⁰C/min</i>	<i>47</i>
<i>Figura 3.11. Curvas de perda de massa em função da temperatura para as blendas PC/PMMA 20/80 dopadas com diferentes quantidades de [Er(acac)₃]. Fluxo de N₂ de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10⁰C/min.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 3.12. Curvas de perda de massa em função da temperatura para as blendas PC/PMMA 60/40 dopadas com diferentes quantidades de [Er(acac)₃]. Fluxo de N₂ de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10⁰C/min.....</i>	<i>48</i>
<i>Figura 3.13. Curva de perda de massa em função da temperatura para os polímeros PC, PMMA e blendas PC/PMMA (60/40 e 20/80) que foram dopadas com 8%(m/m) de [Er (acac)₃]. Fluxo de N₂ de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10⁰C/min</i>	<i>49</i>
<i>Figura 3.14. Curva de perda de massa experimental e teórica para o PC (a) e PMMA (b) e dopado com 8% de [Er(acac)₃]</i>	<i>50</i>
<i>Figura 3.15. Curva de perda de massa experimental e teórica de blendas 60/40 e 20/80 puras e dopadas com 8%(m/m) de [Er(acac)₃] calculadas teóricas e experimentalmente.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 3.16. Temperatura de perda de massa 10% para blendas com diferentes quantidades de PC pura e dopadas com 8% de [Er(acac)₃]</i>	<i>52</i>

Figura 3.17. Micrografias eletrônicas de varredura do (A) PMMA e (B) PMMA + 8% de $[Er(acac)_3]$	53
Figura 3.18. Micrografias eletrônicas de varredura do (A) PC e (B) PC + 8% de $[Er(acac)_3]$	53
Figura 3.19. Micrografias Eletrônicas de varredura de blendas 20/80 (A) pura; (B) dopada com 1%; (C) 8% e (D) 16% de $[Er(acac)_3]$	54
Figura 3.20. Micrografias eletrônicas de varredura das blendas 60/40 pura(A); dopada com 1%(B), 8%(C) e 16%(D) de $[Er(acac)_3]$	55
Figura 3.21. Espectro de EDS para o filme da blenda 60/40 dopada com 4% $[Er(acac)_3]$	56
Figura 3.22. Micrografia eletrônica de varredura (A) e mapeamento de érbio(B).....	56
Figura 3.23. Micrografia eletrônica de varredura, (A) e mapeamento de érbio(B).....	57
Figura 3.24. Micrografia eletrônica de varredura (A) e mapeamento de érbio(B) para as blenda 20/80 com 1% de $[Er(acac)_3]$	57
Figura 3.25. Micrografia eletrônica de varredura (A) e mapeamento de érbio (B) para a blenda 20/80 com 4% de $[Er(acac)_3]$	57
Figura 3.26. Sinal fotoacústico para as blendas 60/40 dopadas com 1%-20% de $[Er(acac)_3]$ (A) e sinal fotoacústico normalizado em 230nm e subtraído do espectro da base(B).	59
Figura 3.27. Sinal fotoacústico para as blendas 20/80 dopadas com 1%-20% de $[Er(acac)_3]$ (A) e sinal fotoacústico normalizado em 220nm e subtraído do espectro da base(B).....	60
Figura 3.28. Intensidade máxima do sinal fotoacústico em função da concentração de $[Er(acac)_3]$ para as blendas:(A)60/40; (B)20/80.....	61
Figura 3.29. Comparação do valor da intensidade máxima do sinal fotoacústico em função da concentração de $[Er(acac)_3]$ para as blendas 60/40 e 20/80	62
Figura 3.30. Espectro de emissão para as blendas 60/40 dopadas com 8-20% de $[Er(acac)_3]$ (A) e blendas 20/80 dopadas com 1-20% de $[Er(acac)_3]$ (B).....	63
Figura 3.31. Espectros de absorção para as amostras de blendas 60/40: (A) pura e dopadas com, (B) 8% (C) 16% e (D) 20% de $[Er(acac)_3]$	64
Figura 3.32. Espectros de absorção para amostras de blendas 20/80: (A) pura e dopadas com (B) 8% (C) 16% e (D) 20% de $[Er(acac)_3]$	64
Figura 3.33: Fotos de amostras de blendas PC/PMMA (20/80) pura (A) e dopada com 20%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ (B).....	65

Figura 3.34: Espectros de FTIR do PC (A) e PMMA(B) puros e dopados com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$	65
Figura 3.35: Espectro de FTIR das blendas de PC/PMMA (20/80) puras e dopados com 1-20%(m/m)de $[Tb(acac)_3]$ (A). Ampliação da região entre $2000-1200cm^{-1}$ (B)..	66
Figura 3.36: Espectro de FTIR das blendas de PC/PMMA (60/40) puras e dopados com 1-20%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ (A). Ampliação da região entre $2000-1200cm^{-1}$ (B)	66
Figura 3.37: Espectros de FTIR de $[Tb(acac)_3]$ de blendas de PC/PMMA (20/80) pura (B) e dopadas com 50%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$.(C)	67
Figura 3.38: Curva de DSC dos filmes de PC (A) e PMMA(B) puros e dopados com 8% de $[Tb(acac)_3]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$..	68
Figura 3.39: Curva de DSC dos filmes para as blendas 60/40(A) e 20/80 (B) puras e dopadas com 8%(mm) de $[Tb(acac)_3]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$	69
Figura 3.40: Curva de perda de massa do acetilacetato de térbio (III). Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$	69
Figura 3.41: Curvas de perda de massa em função da temperatura para as blendas PC/PMMA 20/80 dopadas com diferentes quantidades de $[Tb(acac)_3]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$	70
Figura 3.42: Curvas de perda de massa em função da temperatura para as blendas PC/PMMA 60/40 dopadas com diferentes quantidades de $[Tb(acac)_3]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$	70
Figura 3.43: Curvas de decomposição térmicas do PC e blenda 60/40 pura e dopados com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ (A); e PMMA e blenda 20/80 pura e dopada com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ (B).....	71
Figura 3.44: Curva de perda de massa experimental(exp) e teórica(teo) para o PC (a) e PMMA (b) e dopado com 8% de $[Tb(acac)_3]$	72
Figura 3.45: Curva de perda de massa experimental e teórica de blendas 60/40 e 20/80 puras e dopadas com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ calculadas teóricas e experimentalmente	73
Figura 3.46: Temperatura de perda de massa em 10% para blendas com diferentes quantidades de PC pura e dopadas com 8% de $[Tb(acac)_3]$	75
Figura 3.47: Micrografias eletrônicas de varredura do PMMA puro (A) e dopado com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ (B)	76

Figura 3.48: Micrografias eletrônicas de varredura do PC puro (A) e dopado com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ (B)	76
Figura 3.49: Micrografias eletrônicas de varredura de blendas PC/PMMA (20/80) pura (A) e dopadas com 1% (B), 8%(C) e 16% (D) de $[Tb(acac)_3]$	77
Figura 3.50: Micrografias eletrônicas de varredura de blendas PC/PMMA(60/40) pura(A) e dopadas com 1%(B), 8%(C) e 16% (D) de $[Tb(acac)_3]$	78
Figura 3.51: Espectro de EDS para o filme da blenda 60/40 dopada com 4% $[Tb(acac)_3]$	79
Figura 3.52: Micrografia eletrônica de varredura. (A) e mapeamento de térbio (B) para a blenda 60/40 com 1% de $[Tb(acac)_3]$	79
Figura 3.53: Micrografia eletrônica de varredura. (A) e mapeamento de térbio (B) para a blenda 60/40 com 4% de $[Tb(acac)_3]$	80
Figura 3.54: Micrografia eletrônica de varredura (A) e mapeamento de térbio (B) para a blenda 20/80 com 1% de $[Tb(acac)_3]$	80
Figura 3.55: Micrografia eletrônica de varredura. (A) e mapeamento de térbio (B) para a blenda 20/80 com 4% de $[Tb(acac)_3]$	80
Figura 3.56: Sinal fotoacústico para as blendas 20/80 dopadas com 1%-20% de $[Tb(acac)_3]$ (A) e sinal fotoacústico normalizado em 237nm e subtraído do espectro da base(B).....	82
Figura 3.57: Sinal fotoacústico para as blendas 60/40 dopadas com 1%-20% de $[Tb(acac)_3]$ (A) e sinal fotoacústico normalizado em 255 nm e subtraído do espectro da base(B).....	83
Figura 3.58: Intensidade máxima do sinal fotoacústico em função da concentração de $[Tb(acac)_3]$ para as blendas:(A)60/40; (B)20/80	83
Figura 3.59: Espectro Fotoacústico de filmes de blendas de PC/PMMA e polímeros dopados com 8% $[Tb(acac)_3]$. Inset: Intensidade do sinal em função da percentagem do complexo de Tb^{+3}	84
Figura 3.60: Espectro de excitação do policarbonato dopado com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$	85
Figura 3.61: Espectro de excitação do poli(metacrilato de metila) dopado com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$	86
Figura 3.62: Espectro de emissão do policarbonato dopado com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$	86

<i>Figura 3.63: Espectro de emissão do poli(metacrilato de metila) dopado com 8%(m/m) de [Tb(acac)₃]</i>	87
<i>Figura 3.64: Espectro de excitação para as blendas PC/PMMA (20/80) dopadas com 0,5- 20%(m/m) de [Tb(acac)₃] sobre emissão de 546,5 nm</i>	88
<i>Figura 3.65: Espectro de excitação para as blendas PC/PMMA (60/40) dopadas com 0,5- 20%(m/m) de [Tb(acac)₃] sobre emissão de 546,5 nm</i>	88
<i>Figura 3.66: Espectro de emissão para as blendas PC/PMMA (20/80) dopadas com 0,5- 20%(m/m) de [Tb(acac)₃]</i>	90
<i>Figura 3.67: Espectro de emissão para as blendas PC/PMMA (60/40) dopadas com 0,5- 20%(m/m) de [Tb(acac)₃]</i>	90
<i>Figura 3.68: Fotos de amostras de blendas de PC/PMMA(20/80) efetuada quando excitada em 290nm</i>	92
<i>Figura 3.69: Fotos de amostras de blendas de PC/PMMA (60/40) efetuadas quando excitada em 290nm</i>	93
<i>Figura 3.70: Imagens de blenda PC/PMMA(20/80) pura (A) e dopada com 20%(m/m) de [Eu(TTA)₃]</i>	94
<i>Figura 3.71: Espectro de FTIR do PC (A) e PMMA (B) puros e dopados com 8%(m/m) de [Eu(TTA)₃]</i>	95
<i>Figura 3.72: Espectros de FTIR para o complexo de [Eu(TTA)₃(H₂O)₂] e blendas de PC/PMMA (20/80) pura e dopadas com 1, 8 e 16%(m/m) de [Eu(TTA)₃(H₂O)₂]</i>	95
<i>Figura 3.73: Espectros de FTIR para o complexo de [Eu(TTA)₃(H₂O)₂] e blendas de PC/PMMA (60/40) pura e dopadas com 1, 8 e 16%(m/m) de [Eu(TTA)₃(H₂O)₂]</i>	96
<i>Figura 3.74: Espectro de FTIR de blendas de PC/PMMA (20/80) pura e dopada com 50%(m/m) de [Eu(TTA)₃]</i>	97
<i>Figura 3.75: Curva de DSC dos filmes de PC (A) e PMMA(B) puros e dopados com 8% de [Eu (TTA)₃]. Fluxo de N₂ de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min...</i>	97
<i>Figura 3.76: Curvas de DSC dos filmes para as blendas 60/40(A) e 20/80(B) puras e dopadas com 8%(mm) de [Eu(TTA)₃]. Fluxo de N₂ de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min</i>	98
<i>Figura 3.77: Curvas de perda de massa do [Eu(TTA)₃]. Fluxo de N₂ de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/[min]</i>	99
<i>Figura 3.78: Curvas de decomposição térmicas do PC e blenda 60/40 pura e dopados com 8%(m/m) de [Eu(TTA)₃](A); e PMMA e blenda 20/80 pura e dopada com 8%(m/m) de [Eu(TTA)₃](B)</i>	100

<i>Figura 3.79: Curva de perda de massa em função da temperatura para os polímeros PC, PMMA e blendas PC/PMMA (20/80) que foram dopadas com 8%(m/m) de [Eu(TTA)₃(H₂O)₂]. Fluxo de N₂ de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10⁰C/[min].</i>	101
<i>Figura 3.80: Curva de perda de massa em função da temperatura para os polímeros PC, PMMA e blendas PC/PMMA (20/80) que foram dopadas com 8%(m/m) de [Eu(TTA)₃(H₂O)₂]. Fluxo de N₂ de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10⁰C/[min].</i>	101
<i>Figura 3.81: Curva de perda de massa experimental(exp) e teórica(teo) para o PC (a) e PMMA (b) e dopado com 8% de [Eu (TTA)₃].</i>	102
<i>Figura 3.82: Curva de perda de massa experimental e teórica de blendas 60/40 e 20/80 puras e dopadas com 8%(m/m) de [Eu(TTA)₃] calculadas teóricas e experimentalmente</i>	102
<i>Figura 3.83: Micrografias eletrônicas de varredura do PMMA puro(A) e dopado (B) com 8%(m/m) de [Eu(TTA)₃].</i>	103
<i>Figura 3.84: Micrografias eletrônicas de varredura do PC puro(A) e dopado (B) com 8%(m/m) de [Eu(TTA)₃].</i>	103
<i>Figura 3.85: Micrografias eletrônicas de varredura de blendas PC/PMMA (20/80) pura (A) e dopadas com 2% (B), 8%(C) e 16%(D) de [Eu(TTA)₃].</i>	104
<i>Figura 3.86: Micrografias eletrônicas de varredura de blendas PC/PMMA (60/40) pura (A) e dopadas com 2%(B), 8%(C) e 16%(D) de [Eu(TTA)₃].</i>	105
<i>Figura 3.87: Espectro de EDS para o filme da blenda 20/80 dopada com 4%(m/m) de [Eu(TTA)₃].</i>	106
<i>Figura 3.88: Micrografia eletrônica de varredura. (A) e mapeamento de európio (B) para a blenda 20/80 com 4% de [Eu(TTA)₃].</i>	106
<i>Figura 3.89: Micrografia eletrônica de varredura. (A) e mapeamento de európio (B) para a blenda 20/80 com 16% de [Eu(TTA)₃].</i>	107
<i>Figura 3.90: Micrografia eletrônica de varredura. (A) e mapeamento de európio (B) para a blenda 60/40 com 4% de [Eu(TTA)₃].</i>	107
<i>Figura 3.91: Micrografia eletrônica de varredura. (A) e mapeamento de európio (B) para a blenda 60/40 com 16% de [Eu(TTA)₃].</i>	107
<i>Figura 3.92: Sinal fotoacústico para as blendas 60/40 dopadas com 1%-16% de [Eu(TTA)₃] (A) e sinal fotoacústico normalizado em 275nm e subtraído do espectro da base(B).</i>	109

<i>Figura 3.93: Sinal fotoacústico para as blendas 20/80 dopadas com 1%-16% de $[Eu(TTA)_3]$ (A) e sinal fotoacústico normalizado em 263nm e subtraído do espectro da base(B).....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 3.94: Intensidade máxima do sinal fotoacústico em função da concentração de $[Eu(TTA)_3]$ para as blendas:(A)60/40; (B)20/80.....</i>	<i>110</i>
<i>Figura 3.95: Espectro de excitação do Policarbonato (A) e Poli (metacrilato de metila) (B) dopados com 8%(m/m) de $[Eu(TTA)_3]$.....</i>	<i>111</i>
<i>Figura 3.96: Espectro de emissão para o PC (A) e PMMA(B) dopadas com 8%(m/m) de $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$.....</i>	<i>112</i>
<i>Figura 3.97: Espectros de excitação para as amostras (A) 20/80 e (B) 60/40 dopadas com 0.5-16%(m/m) de $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 3.98.Espectros de emissão para as blendas 20/80(A) e 60/40(B) dopadas com 0.5-16%(m/m) de $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$.....</i>	<i>113</i>
<i>Figura 3. 99: Imagens de blenda 20/80 dopadas com $[Eu(TTA)_3]$ com irradiação realizada em 350nm.....</i>	<i>114</i>

Índice de Tabela – Capítulo 1

<i>Tabela 1.1. Configuração eletrônica da série do lantânio e seu respectivo nível espectroscópico</i>	<i>5</i>
--	----------

Índice de Tabela – Capítulo 3

<i>Tabela 3.1. Atribuições das bandas de absorção do PC</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 3.2. Atribuições das bandas de absorção do PMMA.....</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 3.3. Temperatura de decomposição para blendas puras e dopadas com 8%(m/m) de [Er(acac)₃] em perda de massa de 10%, 40% e 60% de massa.</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 3.4. Concentração atômica de blendas 20/80 e 60/40 dopadas com 1% e 4% (m/m) [Er(acac)₃], obtida por EDS</i>	<i>58</i>
<i>Tabela 3.5: Temperatura de decomposição para blendas puras e dopadas com 8%(m/m) de [Tb(acac)₃] em perda de massa de 10%, 40% e 60% de massa</i>	<i>74</i>
<i>Tabela 3.6: Concentração atômica de amostras de blendas 60/40 dopada com 1% e 4% (m/m) [Tb(acac)₃], obtida por EDS.....</i>	<i>81</i>
<i>Tabela 3.7: Valores de tempo de vida (ms) para as blendas 20/80 e 60/40 dopadas com [Tb(acac)₃] em diferentes quantidades e polímeros dopados com 8%(m/m) de [Tb(acac)₃].....</i>	<i>92</i>
<i>Tabela 3.8: Perdas de massa de 10%, 40% e 60% para blendas 20/80 e 60/40 puras e dopadas com 8%(m/m) de [Eu(TTA)₃].....</i>	<i>100</i>
<i>Tabela 3.9: Concentração atômica da blenda 60/40 dopada com 4% e 16% (m/m) [Eu(TTA)₃] obtida por EDS</i>	<i>108</i>
<i>Tabela 3.10: Resultados dos valores de tempo de vida obtidos para as blendas 20/80 em diferentes estados de excitação e emissão.....</i>	<i>115</i>
<i>Tabela 3.11: Tempo de vida obtidos para as blendas 60/40 em diferentes estados de excitação e emissão.....</i>	<i>115</i>
<i>Tabela 3.12. Medidas de tempo de vida(τ_{exp} (ms)) e eficiência quântica ($\eta\%$) de blendas PC/PMMA (20/80 e 60/40) dopadas com [Eu (TTA)₃].....</i>	<i>117</i>
<i>Tabela 3.13. Medidas de tempo de vida (τ_{exp} (ms)) e eficiência quântica (η (%)) de amostras de blendas PC/PMMA(60/40 e 20/80) dopadas com [[Eu (TTA)₃] e [Eu (acac)₃]</i>	<i>118</i>

RESUMO

Nas últimas décadas, materiais poliméricos dopados com íons de terras raras têm despertado muita atenção devido ao grande número de aplicações destes materiais em fluorescência e sistemas de laser, o que está relacionado às suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas.

O objetivo desse trabalho foi estudar as propriedades térmicas e luminescentes de blendas de poli (carbonato bisfenol A) (PC) com poli(metacrilato de metila) (PMMA) dopadas com metais de terra rara do tipo acetilacetato de érbio (III) $[\text{Er}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, acetilacetato de térbio (III) $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e tenoiltrifluoroacetato de európio(III) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

A incorporação dos complexos nas blendas foi observada por meio da análise dos espectros de FTIR das blendas dopadas. A incorporação dos complexos provocou um aumento na temperatura de decomposição térmica das blendas de PC/PMMA (20/80) e do poli (metacrilato de metila), sendo que, para as blendas 60/40 foi possível observar uma diminuição da temperatura de decomposição das blendas dopadas em relação à blenda pura. As análises das micrografias eletrônicas de varredura das blendas mostraram que a presença do complexo possibilita uma maior uniformidade na morfologia das blendas 20/80 e 60/40 e também na morfologia dos polímeros puros. Análises por Espectroscopia de Energia Dispersiva evidenciaram que o $[\text{Er}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ estão distribuídos de forma homogênea na matriz polimérica.

As blendas dopadas com $[\text{Er}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, analisadas por emissão de luminescência, apresentaram um pico na região de 1553nm que é referente à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ característica do érbio(III). Para as amostras com térbio e európio foi possível observar a presença de bandas características referentes a esses íons. O európio (III) apresentou bandas características devido às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) e o térbio (III) apresentou bandas características referente às transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J= 3, 4, 5$ e 6).

Os resultados de tempo de vida para o térbio (III) mostraram que as blendas 20/80 e 60/40 apresentaram altos valores em baixa concentração do complexo. Blendas 20/80 dopadas com $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ apresentaram valores de tempo de vida e eficiência quântica superiores ao das blendas 60/40, sendo que para as blendas dopadas os valores de tempo de vida e eficiência quântica são maiores que para o complexo puro.

ABSTRACT

In recent years, there has been a growing interest in the luminescent properties of rare earth metal containing polymers because of their potential use in fluorescence and laser systems related to their optical, electronic and magnetic properties. This work describes the investigation of the thermal and luminescent properties of the blends formed by bisphenol-A polycarbonate(PC) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) doped with chelates of the kind, erbium(III) acetylacetonate $[\text{Er}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, terbium(III) acetylacetonate $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and europium(III) thenoyltrifluoroacetate $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$.

The analysis of FTIR spectra indicated that the complexes were incorporated into the polymeric blend. Through the results obtained by thermogravimetry it is possible to verify that the blend pure 60/40 presents better thermal stability in comparison to the doped blend and the doped blends 20/80 have larger thermal stability when compared to the pure blends. By analyzing the SEM data it can be observed that the blend 20/80 and 60/40 doped with the complexes of $[\text{Er}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ showed a better morphology than the pure blends. Based on the EDS analysis it is possible to verify that the complexes of $[\text{Er}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$, $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$. Were homogeneously distributed in the surface of the blends 60/40 and 20/80.

The analysis of the $[\text{Er}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ doped blends by spectroscopy of luminescence emission for blend doped with $[\text{Er}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ demonstrated band in 1553nm corresponding to the transition $^4\text{I}_{11/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ characteristic of Er^{+3} . The samples doped with Eu^{+3} showed the presence of characteristic bands of the europium(III) due to the transition $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), and the sample doped with terbium(III) showed characteristic bands corresponding the transition $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J=3, 4, 5$ e 6).

Results of Tb^{+3} lifetime showed high values for the blends 20/80 and 60/40 at low concentration. Blends 20/80 doped with $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ presented values of lifetime and quantum efficiency larger than the blend 60/40 doped in all the concentrations and the doped blends showed larger values than the pure complexes.

CAPÍTULO 1

1.1. Introdução

O érbio (Er^{+3}), o térbio (Tb^{+3}) e o európio (Eu^{+3}) são três de um total de catorze elementos pertencentes ao bloco *f* da tabela periódica que corresponde aos elementos do lantânio (La, $Z=54$) ao lutécio (Lu, $Z=71$) que são conhecidos também como terras raras (TR).

O érbio (Er^{+3}) é um metal prateado, brilhante, macio e maleável com número atômico 68, cuja configuração eletrônica é $[\text{Xe}]4f^{12} 6s^2$. O érbio tem sido muito estudado devido as suas aplicações como meio ativo para lasers e devido a sua intratransição configuracional 4f, que corresponde à transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental. Essa transição ocorre ao redor de $1,53\mu\text{m}$ ($^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) que é um dos comprimentos de ondas padrão na área de telecomunicação [1,2,3].

O térbio (Tb^{+3}) é um metal acinzentado dúctil e maleável com número atômico 65 e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^9 6s^2$. O európio (Eu^{+3}) é um metal cinza prateado, dúctil e quase tão duro quanto o ferro, que possui número atômico 63 e configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^7 6s^2$.

O térbio e o európio são os elementos das terras raras mais analisados, pois apresentam maior intensidade luminescente [4,5]. A emissão do íon Eu^{+3} consiste usualmente de linhas na região espectral vermelha. Estas linhas têm importante aplicação em iluminação, telas planas de televisão em cores e lasers. Já a emissão do térbio é devido à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ que são observadas predominantemente na região verde do espectro [6].

As propriedades luminescentes dos íons de terras raras, com linhas finas de absorção e emissão, estão relacionadas com o efeito de blindagem que os elétrons 5s e 5p exercem sobre os elétrons 4f. Desde modo os elétrons 4f interagem fracamente com os elétrons circundantes e as propriedades eletrônicas são ligeiramente afetadas pelo ambiente químico ao redor do íon central [7]. Com isso as transições 4f-4f agem como em átomos livres resultando em bandas de emissão muito finas como em átomos livres [8,9].

As propriedades de emissão das TR têm encontrado varias aplicações industriais importantes como, por exemplo, em TV em cores, lâmpadas fluorescentes, radiologia médica, materiais luminescentes, lasers, entre outras.

Nas últimas décadas, materiais poliméricos dopados com íons de terras raras têm despertado muita atenção devido ao grande número de aplicações destes materiais em fluorescência e sistemas de laser, o que está relacionado às suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas ^[10-17].

Em geral as moléculas de complexos de terras raras (guest) podem ser dopadas ou dispersas sobre uma matriz hospedeira (host) para melhorar a estabilidade térmica e mecânica do material. Muitos sistemas (host-guest) contendo complexos de terras raras têm sido estudados utilizando vários tipos de matrizes de materiais como, por exemplo: sol-gel, zeólitas e polímeros ^[18].

Nas últimas décadas o interesse em materiais acrílicos tem crescido consideravelmente devido sua excelente resistência à radiação UV, além de exibir excelentes propriedades ópticas (boa transparência) e boa compatibilidade com aditivos e plastificantes ^[19,20].

Entre os polímeros acrílicos o poli(metacrilato de metila) (PMMA) tem despertado grande interesse como matriz polimérica para complexos de íons de terras raras. Isto está relacionado a algumas características como, por exemplo, baixa absorção óptica e alta transparência. Em 1963, Wolff e Pressley ^[21] estudaram as propriedades luminescentes de sistemas $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})]/\text{PMMA}$. Atualmente vem se notando o interesse de PMMA como matriz para diferentes complexos de terras raras. Liu et al ^[22] estudaram as propriedades luminescentes do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})]/\text{PMMA}$ em diferentes quantidades do complexo e outros sistemas de $[\text{Eu}(\text{III})-\beta\text{-dicetonas}]$ com PMMA.

A investigação da transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ decorrente do complexo de $[\text{Er}(\text{DBM})_3\text{Phen}]$ dopado em matriz do PMMA foi analisada por Liang et al ^[23]. Porém, o PMMA possui algumas desvantagens, por exemplo, fragilidade à ruptura e alta absorção de água. Com o intuito de melhorar essas propriedades o PMMA têm sido utilizado em copolimerização e blendas poliméricas ^[24].

Blendas poliméricas são materiais formados pela mistura física de dois ou mais polímeros ou copolímeros ^[25]. Esse método tem a vantagem de ser mais econômico do que a síntese de novos tipos de polímeros além de ser versátil, visa o

desenvolvimento de novos materiais poliméricos com propriedades diferentes e muitas vezes superiores aos dos componentes puros.

Blendas de PMMA com poli (bisfenol carbonato A) (PC) são bastante estudadas, e isso é devido às excelentes propriedades que o PC apresenta como, por exemplo, transparência semelhante ao vidro, apresenta propriedade mecânica muito interessante, possui alta resistência ao impacto a baixas temperaturas e baixa absorção de água. Devido as suas propriedades, o PC é utilizado em aplicações industriais, tais como: janelas de segurança, painéis de instrumentos, componentes do interior de aeronave e capacetes de proteção^[26].

Bonzanini, R. et al ^[27] estudaram métodos de obtenção de blendas de PC/PMMA e analisaram a dopagem de blendas de PC/PMMA com acetilacetato de európio (III)^[28]. Utilizando espectroscopia fotoacústica (PAS) observaram a existência de interação química entre o $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$ e blendas de PC/PMMA, bem como, por análises de dados PAS e espectroscopia fotoluminescentes (PL) sugeriram a localização preferencial do $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$ na fase do PC ^[29].

1.2. Considerações Gerais

1.2.1. Terras Raras

Lantanídeos, lantânios ou terras raras são os catorze elementos do bloco f para os quais se utiliza o símbolo Ln , que corresponde aos elementos do lantânio (La, $Z=54$) ao lutécio (Lu, $Z=71$). O fato de suas propriedades físicas e químicas serem semelhantes às do lantânio justifica o nome lantanídeos como são designados.

O termo *terras raras* (TR) deve-se às dificuldades iniciais de separação dos componentes e sua ocorrência em óxidos ou “terras” de um minério preto encontrado na região de Ytterby (Suécia) por Johan Gadolin em 1794. As terras raras, assim como o próprio nome sugere, na verdade não são raras, pois sua abundância na litosfera é relativamente alta.

Todas as terras raras caracterizam-se pelo fato de que seus elétrons apresentam um orbital f no quarto nível de energia. Essa disposição eletrônica explica a maioria das propriedades físicas e químicas desses elementos. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível $4f$ (com exceção do lantânio que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. A configuração eletrônica (Tabela 1.1) desses elementos é dada da seguinte maneira: $[Xe] 4f^{N-1} 5d^1 6s^2$ onde $[Xe]$ corresponde a configuração eletrônica do xenônio e N é o número de elétrons f .

Os elementos de terras raras podem apresentar estado de oxidação +3, +2 e +4. Visto que a energia para tirar o quarto elétron é muito alta (orbital $4f$) eles se apresentam quase que exclusivamente no estado de oxidação +3

Com o desenvolvimento tecnológico, as terras raras passaram a ganhar novos usos e, hoje em dia, o universo de suas aplicações é muito abrangente sendo muito utilizados em catalisadores, na fabricação de lasers e como materiais luminescentes (fósforos) na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelho de televisão, etc.

Tabela 1.1. Configuração eletrônica da série do lantânio e seu respectivo nível espectroscópico

Ln	Ln ⁰	Ln ³⁺	*
La	[Xe] 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁰	⁰ S ₁
Ce	[Xe] 4f ² 6s ²	[Xe] 4f ¹	² S _{5/2}
Pr	[Xe] 4f ³ 6s ²	[Xe] 4f ²	³ H ₄
Nd	[Xe] 4f ⁴ 6s ²	[Xe] 4f ³	⁴ I _{9/2}
Pm	[Xe] 4f ⁵ 6s ²	[Xe] 4f ⁴	⁵ I ₄
Sm	[Xe] 4f ⁶ 6s ²	[Xe] 4f ⁵	⁶ H _{5/2}
Eu	[Xe] 4f ⁷ 6s ²	[Xe] 4f ⁶	⁷ F ₀
Gd	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ⁷	⁸ S _{7/2}
Tb	[Xe] 4f ⁹ 6s ²	[Xe] 4f ⁸	⁷ F ₆
Dy	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²	[Xe] 4f ⁹	⁶ H _{15/2}
Ho	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁰	⁵ I ₈
Er	[Xe] 4f ¹² 6s ²	[Xe] 4f ¹¹	⁴ I _{15/2}
Tm	[Xe] 4f ¹³ 6s ²	[Xe] 4f ¹²	³ H ₆
Yb	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²	[Xe] 4f ¹³	² F _{7/2}
Lu	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe] 4f ¹⁴	¹ S ₀

* níveis espectroscópicos referentes ao íon trivalente ^[6].

1.2.2. Propriedades Espectroscópicas dos íons terras raras.

Os espectros dos íons de TR têm sido extensivamente estudados ^[30,31]. As propriedades luminescentes dos íons de terras raras, com finas linhas de absorção e emissão são devido às transições eletrônicas dentro da camada 4f parcialmente preenchida. Nos compostos com íons trivalentes os orbitais 4f possuem intensa blindagem devido aos elétrons das camadas externas 5s e 5p. Isso possibilita que as terras raras não sofram influência significativa do campo cristalino das matrizes onde são incorporados.

Em consequência da camada 4f incompleta, o íon terras-raras apresenta um grande número de níveis de energia podendo gerar bandas de emissão desde o infravermelho até o ultravioleta dependendo da matriz onde são incorporados. Essas transições f - f são proibidas pela regra de Laporte. O tempo de vida longo ocorre porque é um mecanismo de fosforescência além do que são transições proibidas.

As propriedades espectroscópicas das terras raras têm sido muito estudadas, sendo que os íons Eu^{+3} e Tb^{+3} são os que apresentam maiores intensidades luminescentes^[32]. O íon Eu^{+3} possui emissão que consiste usualmente na região espectral vermelha que ocorre devido às seguintes transições do nível excitado $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_J$ ($J=0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6) da configuração $4f^6$. As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ são as mais importantes dos materiais contendo íon Eu^{+3} por serem as mais intensas. Estas linhas têm importantes aplicações em iluminação, telas de televisão em cores e dispositivos para a confecção de diodos. A emissão do térbio (Tb^{+3}) é devido as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ que são observadas predominantemente na região verde do espectro.

O érbio (Er^{+3}) vem despertando um grande interesse devido à sua transição intraconfiguracional $4f$ que corresponde à transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental. Essa transição ocorre ao redor de $1,53\mu\text{m}$ ($^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) que é uns dos comprimentos de onda padrão na área de telecomunicação. Por causa da crescente importância de polímeros na tecnologia óptica muitos estudos vêm utilizando a técnica de dopar polímeros com érbio para a aplicação em laser. Na Figura 1.1 temos uma representação esquemática dos níveis de energia para o európio, térbio e érbio.

As propriedades de emissão das TR têm encontrado várias aplicações industriais importantes: TV em cores, monitores para computadores, lâmpadas fluorescentes, sistemas bioquímicos e materiais luminescentes têm sido sintetizados.

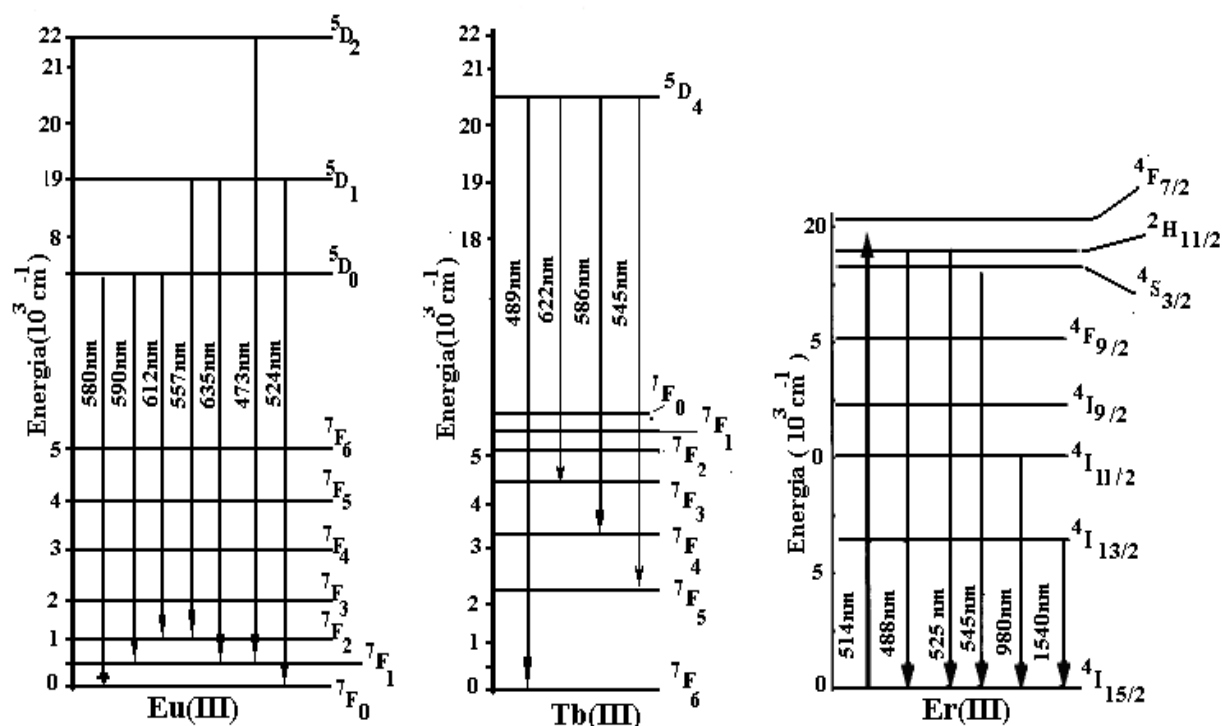


Figura 1.1. Representação dos níveis de energia dos íons Eu^{+3} , Tb^{+3} e Er^{+3} .

1.2.3. Materiais Luminescentes

Luminescência é o nome dado ao fenômeno relacionado à capacidade que algumas substâncias apresentam em converter certos tipos de energia em emissão de radiação eletromagnética, com um excesso de radiação térmica. A luminescência é observada em todas as fases da matéria, seja gasosa, líquida ou sólida, para ambas as classes de compostos orgânicos e inorgânicos. A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na radiação visível, mas esta pode ocorrer também em outras regiões do espectro eletromagnético, tais como ultravioleta ou infravermelho.

Há vários tipos de luminescência, que diferem entre si, pela energia utilizada para excitação. A eletroluminescência é excitada por uma voltagem elétrica. A catodoluminescência por um feixe de elétron de alta energia. A quimiluminescência pela energia de uma reação química. A termoluminescência se refere à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio. A fotoluminescência é um resultado da absorção de fóton, utilizando-se uma radiação eletromagnética.

O mecanismo de luminescência (Figura 1.2) ocorre quando um ativador (A) absorve radiação e o elétron passa para o estado excitado (A^*) este retorna ao estado fundamental por um processo radiativo (R) (luminescência) ou seja no decaimento radioativo ocorre uma transição eletrônica direta de um nível de maior energia para outro de menor energia. Desde modo, a energia da transição é emitida como uma radiação eletromagnética, ou pode decair também por processos não radioativos (NR) (cedendo calor) onde ocorrem transições vibracionais ou fótons que, neste caso, a energia da transição é perdida na forma de fóton.

Em muitos materiais luminescentes a situação é mais complicada do que a descrita na Figura 1.2, pois, existem alguns casos em que a radiação excitante não é absorvida pelo ativador, como é o caso dos lantanídeos que possuem pouca eficiência por excitação direta fazendo com que eles apresentem bandas de absorção de baixa intensidade por apresentarem baixas absorvidades molares ^[33,34] o que faz com que utilizem um ligante que absorva luz e esse transfere energia para o íon lantanídeos, que emite a sua luminescência.

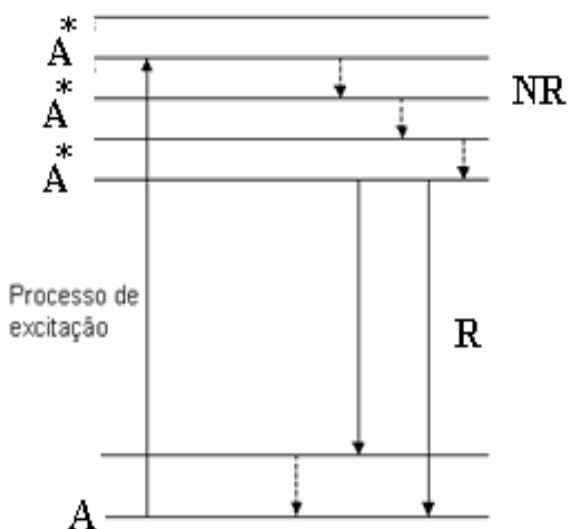


Figura 1.2. Mecanismo de luminescência onde A é o ativador no estado fundamental A^* , ativador no estado excitado, NR processo não radiativo, R processo radioativo

Deste modo, ocorrem transferências de energia intramolecular do ligante ao íon metálico central (Figura 1.3), efeito conhecido como *efeito antena*. A eficiência deste processo de conversão de energia, ou seja, da sequência absorção → transferência → emissão, depende da intensidade de absorção do ligante, da

eficiência de energia do ligante, da eficiência da transferência de energia ligante para íon metálico da natureza do ligante e da eficiência de luminescência do íon ^[4].

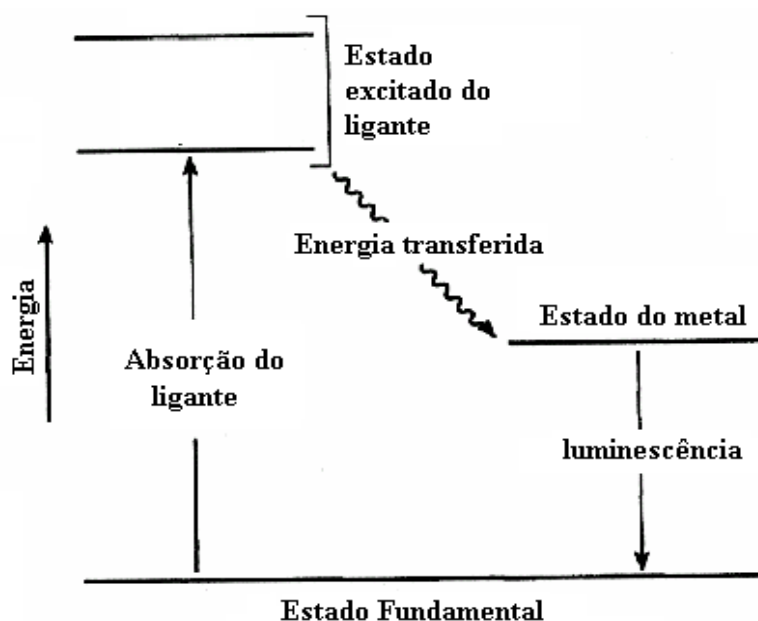


Figura 1.3:Esquema de energia do processo de transição de energia intramolecular.

1.2.4. Tempo de Vida

A relaxação de um estado excitado pode ocorrer por decaimento radioativo e/ou não radioativo. O decaimento radioativo ocorre como uma transição eletrônica direta de um nível de maior energia para um nível de menor energia. Desse modo a transição ocorre com emissão de onda eletromagnética. Decaimento não radioativo ocorrem através de transições vibracionais. Neste caso, a energia da transição é perdida na forma de quanta de energia vibracional, para a solução na matriz do cristal ou outro tipo de ambiente.

O tempo de vida de um estado emissor é o tempo necessário para que a população do estado excitado diminua a 1/e da população inicial. Onde a equação

$$I_{(t)} = I_0 e^{-t/\tau}$$

serve para ajustar a curva de decaimento exponencial, da qual o tempo de vida pode ser determinado onde $I_{(t)}$ é a intensidade de emissão num determinado tempo, t ; I_0 é

a intensidade inicial da emissão, e é a função exponencial e τ é o tempo de vida do estado excitado.

1.2.5. Polímeros

A expressão polímero foi criada por Berzelius em 1832 para designar compostos de peso moleculares múltiplos ou de mesmo peso molecular, a palavra polímero deriva do grego *poli* (muitos) e *meros* (partes) ^[35].

Assim, um polímero é uma macromolécula formada a partir de moléculas menores os monômeros (são compostos químicos que reagem para formar polímeros). A reação química que conduz a formação de polímeros é a *polimerização*.

A polimerização é uma reação em que as moléculas menores (monômeros) se combinam quimicamente para formar moléculas longas, mais ou menos ramificadas com a mesma composição centesimal. Estes podem ser formados por reação em cadeia ou por meio de reações de *poliadição* ou *policondensação* ^[36].

Na poliadição, a cadeia polimérica é formada através de reações de adição dos monômeros (geralmente com uma dupla ligação), enquanto, na policondensação, a reação se passa entre monômeros polifuncionais, ou entre monômeros diferentes, usualmente ocorrendo à eliminação de moléculas de baixo peso molecular.

Quando se deseja ressaltar que apenas uma espécie de monômero está presente na estrutura do polímero este é chamado de *homopolímero*. Se espécies diferentes de monômero são empregadas os polímeros recebem a denominação de *copolímeros*, sendo que quando as unidades químicas dos copolímeros não seguem qualquer ordenação são chamados de *copolímeros estatísticos*. No caso de existir uma perfeita regularidade de constituição, dispendo-se as unidades químicas diferentes de modo alternado, são chamados de *copolímeros alternados*. Quando, ao invés de uma unidade química de cada tipo, alternam-se seqüências de unidades químicas iguais, o produto é denominado *copolímero em bloco*.

Dependendo da natureza química dos monômeros e da técnica empregada para a polimerização, os polímeros podem exibir diferentes tipos de arquiteturas

(Figura 1.4). Os polímeros podem ser *lineares*, quando a cadeia polimérica é constituída apenas de uma cadeia principal, *ramificados* ou *reticulados*.

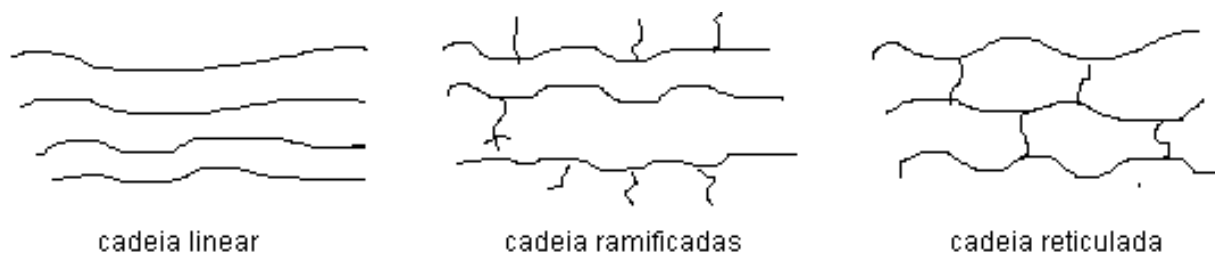


Figura 1.4: Cadeia linear, ramificada e reticulada

De acordo com seu comportamento mecânico, os polímeros são divididos em três grandes grupos: *elastômeros ou borrachas*, *plásticos* e *fibras*. Sendo que os plásticos podem ser classificados como *termoplásticos* ou *termorrígidos*. Os *termoplásticos* são polímeros que, sob efeito de temperatura e pressão amolecem e fluem, podendo ser moldados nestas condições. Os *termorrígidos*, também conhecidos por termofixos, são polímeros que quando sujeitos à aplicação de temperatura e pressão, amolecem e fluem adquirindo as formas do molde, reagem quimicamente formando reações cruzadas entre as cadeias e se solidificam. Subseqüentemente, aplicações de temperatura e pressão não têm mais influência tornando os materiais infusíveis e não-recicláveis. Assim, os termorrígidos são moldados quando ainda na forma de pré-polímero.

Os polímeros podem exibir dois tipos de morfologia que é o estado *amorfo*, caracterizado por um arranjo desordenado das moléculas, e o estado *cristalino*, em que há uma ordenação tridimensional. A cristalinidade pode ser conceituada como um arranjo ordenado e uma repetição regular de estruturas atômicas ou moleculares no espaço. Devido às fortes interações intermoleculares, quanto maior for a cristalinidade maior serão a densidade, a rigidez e as resistências mecânicas, térmicas e a solvente. As regiões não cristalinas (amorfos) dos polímeros contribuem para a elasticidade, a maciez e a flexibilidade, de modo que um balanço adequado dessas características permite uma faixa de aplicações práticas dos produtos poliméricos.

A Figura 1.5 ilustra um diagrama de volume por temperatura para um polímero amorfo e um cristalino. Analisamos que em baixas temperaturas as

moléculas de ambos os polímeros vibram em baixa energia não possuindo, portanto, mobilidade da cadeia macromolecular e o material se tornam mais rígido. Na medida em que o polímero é aquecido, entretanto as moléculas vibram com mais energia e uma transição ocorre do estado vítreo para o estado “rubbery”. Neste estado o polímero possui um maior volume e maior elasticidade. O ponto onde esta transição ocorre é conhecido como temperatura de transição vítrea, T_g .

Quando aquecidos os polímeros podem vir a fundir. A temperatura de fusão, T_m é a temperatura em que as regiões ordenadas (cristalitos e esferulitos) dos polímeros desagregam e fundem. A determinação da T_g e da T_m pode ser realizada por meio de medidas de análises térmicas que serão descritas neste trabalho posteriormente.

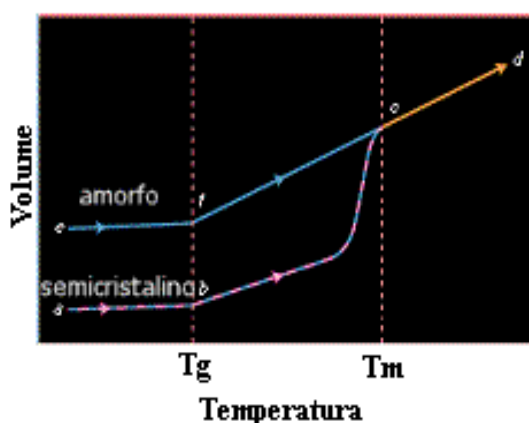


Figura 1.5. Diagrama esquemático de volume por temperatura para um polímero amorfo e um cristalino

A utilização dos materiais poliméricos está ligada às propriedades mecânicas que, por sua vez, dependem da constituição química, massa molar, grau de ligações intermoleculares e cristalinidade. O uso dos polímeros pode ser limitado, por exemplo, em situações de aplicações nas quais as características de superfície têm papéis preponderantes tais como adesão, resistência elétrica, molhabilidade, permeabilidade, adsorção de pigmento, etc ^[37].

1.2.5.1. Policarbonato (PC)

Os policarbonatos são classificados como poliésteres termoplásticos lineares derivados de compostos alifáticos ou aromáticos de um ácido carboxílico. Existem algumas variedades de policarbonato, sendo que o mais utilizado na indústria é o policarbonato de bisfenol-A. Essa variedade possui transparência semelhante à do

vidro, apresenta propriedades mecânicas muito interessantes como, por exemplo, alta resistência ao impacto. Devido à suas propriedades, o PC possui muitas aplicações industriais, tais como: janelas de segurança, painéis de instrumentos, componentes do interior de aeronaves, capacetes de proteção^[38].

1.2.5.2. Poli(metacrilato de metila), (PMMA)

O poli (metacrilato de metila) é um dos polímeros acrílicos mais importantes. Este polímero é obtido a partir do metacrilato de metila (metil-acrilato de metila). Este plástico é muito resistente e possui ótimas qualidades óticas. E, por isso, é muito usado como "vidro plástico". É muito empregado na fabricação de lentes para óculos infantis, frente às telas dos televisores, em pára-brisas de aviões, nos "vidros-bolhas" de automóveis etc.

1.2.6. *Blendas Poliméricas*

Novos materiais poliméricos podem ser obtidos por meio da síntese de novos polímeros ou pela modificação de polímeros existentes no mercado. O alto custo envolvido na síntese e a ampla variedade de materiais com diferentes propriedades que podem ser obtidos pela combinação de polímeros existentes têm justificado as pesquisas nesta área.

A combinação de polímeros já existentes no mercado pode ser feita através da copolimerização, da modificação química e da mistura física na forma de blendas.

Blendas poliméricas são materiais formados pela mistura física de pelo menos dois poliméricos ou copolímeros^[39]. Este método tem a vantagem de ser mais econômico do que a síntese de novos tipos de polímeros, além de ser versátil, pois características diferentes podem ser obtidas apenas com a mudança da composição da mistura^[40].

Mistura de dois ou mais polímeros envolve uma entropia combinatorial muito pequena, quando comparados com sistemas de baixa molecular. Devido a isto, blendas poliméricas são na sua maioria imiscíveis^[25], blendas *miscíveis* são misturas unifásicas onde ocorre a compatibilidade total entre os componentes dentro de certos limites de composição e temperatura. Blendas *imiscíveis* são misturas que apresentam mais de uma fase apresentando compatibilidade parcial ou total incompatibilidade entre os componentes.

Segundo Ultracki ^[41], as blendas são definidas em duas classes distintas: *blendas miscíveis* quando apresentam homogeneidade em escala molecular associados a valores negativos de energia de mistura, ΔG_m , e *blendas imiscíveis* quando o material apresenta duas ou mais fases apresentando valores positivos de ΔG_m . Já Olabisi ^[42] classifica as blendas de acordo com a situação onde existem estruturas com duas ou mais fases, sendo cada uma delas constituída de uma mistura miscível com concentração distinta e finita de cada componente. Este tipo de mistura é classificado como parcialmente miscível.

Diferentes métodos podem ser utilizados para a obtenção de blendas poliméricas. Entre outros podemos citar, a evaporação do solvente de uma solução de ambos os polímeros (ou casting); a co-precipitação, que consiste na precipitação da blenda em um não solvente.

A miscibilidade de blendas depende do método de sua obtenção. Como exemplos têm blendas de poli (carbonato bisfenol A) com poli (metacrilato de metila) (PMMA) ^[43, 53]. Muitos autores discutem que a estrutura de fases das blendas PC/PMMA depende do método de preparação e do solvente utilizado ^[45,48,49,51,52]. Dois métodos utilizando tetrahidrofurano (THF) como solvente para obtenção de blendas PC/PMMA miscíveis são descritos na literatura. No primeiro método o solvente é removido de uma solução a quente (47-60°C) dos polímeros ^[43,45-47], no segundo método o polímero é removido por precipitação em um não solvente ^[45,50,52,53].

Agari *et al.* ^[43] reportaram que as blendas de PC/PMMA obtidas pelo método *casting* são miscíveis. Estes autores demonstraram que a blenda miscível é um sistema de uma fase abaixo da LCST (*lower critical solution temperature*) que ocorre na faixa entre 180 a 220 °C, dependendo da composição.

Blendas obtidas pelo método *casting* ^[44,46] foram reportadas como imiscível, enquanto blenda obtida pelo método mistura do fundido são miscíveis. Chiou e Barlow ^[45] encontraram sistemas de blendas miscíveis pela precipitação do PC e PMMA simultaneamente em uma solução de tetrahidrofurano em um não solvente. Eles também estudaram a influência do solvente na compatibilidade das blendas, obtida pelo método *casting*.

Bonzanini, R. et al ^[27] estudaram a preparação e a miscibilidade de blendas de PC/PMMA por vários métodos e investigaram através de DSC, que as blendas apresentaram miscibilidade.

A avaliação da homogeneidade depende da sensibilidade da técnica empregada para a análise da miscibilidade. A miscibilidade de uma blenda pode ser estudada, utilizando técnicas capazes de detectar desde interações interatômicas, em nível microscópico ou em nível macroscópico e para isso existem inúmeras técnicas empregadas na determinação da miscibilidade polímero-polímero, cada uma baseada em propriedades e princípios próprios.

Técnicas como calorimetria exploratória diferencial (DSC), viscometria de solução diluída(ou DSV), microscopia eletrônica(SEM, TEM),espectroscopia na região do infravermelho(modalidade FTIR) e espectroscopia de ressonância magnética nuclear(ou RMN), entres outras, têm sido empregadas na avaliação da miscibilidade de polímeros.

1.2.7. Espectroscopia do Infravermelho

A radiação infravermelha corresponde à parte do espectro eletromagnético situado entre as regiões do visível e microondas (a região do infravermelho médio se localiza na faixa entre 4000 a 400 cm^{-1}) [54].

A radiação infravermelha não tem energia suficiente para excitar os elétrons e provocar transições eletrônicas, mas ela faz com que os átomos ou grupos de átomos vibrem com maior rapidez e com maior amplitude em torno das ligações covalentes que os unem. Estas vibrações são quantizadas e quando ocorrem, os compostos absorvem energia IV em certas regiões do espectro. Nas vibrações, as ligações covalentes comportam-se como se fossem pequenas molas unindo os átomos. Quando os átomos vibram, só podem oscilar com certas frequências, e as ligações sofrem várias deformações. Quando a ligação absorve energia, ela sofre alterações e, ao retornar ao estado original, libera essa energia, que então é detectada pelo espectrômetro.

A frequência de uma vibração de estiramento no espectro de IV pode se relacionar com dois fatores: as massas dos átomos ligados (átomos mais leves vibram com frequências maiores) e a rigidez relativa da ligação. As ligações triplas vibram com frequências mais altas que as duplas e estas, com frequências mais altas que as simples. Isto porque, enquanto uma ligação simples, sendo mais maleável, permite um estiramento mais longo, as duplas têm menor capacidade de alongar-se. Logo, enquanto uma ligação simples sofre um estiramento máximo, as

duplas e triplas sofrem estiramentos menores, porém, mais vezes, num mesmo intervalo de tempo.

Nem todas as vibrações moleculares provocam absorção de energia no IV. Para que uma vibração ocorra com absorção de energia no IV o momento de dipolo da molécula deve se alterar quando a vibração se efetua. É possível observar nos espectros de IV os harmônicos das bandas de absorção fundamentais embora estes harmônicos apareçam com intensidades muito reduzidas. Também aparecem no espectro bandas de combinação e bandas de diferença. Como o espectro de IV tem muitos picos de absorção, a possibilidade de dois compostos ter o mesmo espectro é praticamente inexistente. Por isso, o espectro de IV é a "impressão digital" das moléculas ^[55].

A técnica de infravermelho apresenta varias aplicações entre elas tem-se, a identificação de compostos orgânicos, testes de pureza de compostos e também na caracterização de polímeros, por exemplo, para a determinação de conteúdos amorfos, monitoramento de reações envolvendo oxidação, degradação, enxertia e outros ^[56].

A vantagem de um instrumento de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform Infra Red*, FTIR) é que este adquire um interferograma em poucos segundos, podendo assim, coletar dezenas de interferogramas da amostra em um pequeno intervalo de tempo. Isto leva à diminuição da razão sinal-ruído o que permite a obtenção de espectros mais precisos.

Inúmeros trabalhos já foram publicados usando espectroscopia na região do infravermelho para a caracterização de blendas poliméricas ^[57]. Esta técnica tem sido utilizada para estudar interações dipolares, principalmente ligações de hidrogênio, em blendas poliméricas. Deslocamentos, devido a estas interações, em bandas dos grupamentos -OH ($3500 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) e em estiramento de grupos carbonílicos ($1720 - 1780 \text{ cm}^{-1}$) e grupos = NH (próxima a 3400 cm^{-1}), são algumas das muitas informações fornecidas por esta técnica. Deslocamentos destas bandas em cerca de 2 cm^{-1} são importantes nesses estudos e são detectados facilmente com a utilização de FTIR.

1.2.8. Análises Térmicas

A análise térmica é definida como um grupo de métodos pelos quais as propriedades físicas ou químicas de uma substância, uma mistura ou um grupo reativo, são medidas como funções de temperatura ou tempo, enquanto a amostra está sujeita a um programa de temperatura controlada. O programa pode consistir em aquecer ou resfriar (dinâmico), ou manter a temperatura constante (isotérmica) ou qualquer sequência destes.

Os métodos térmicos são técnicas de multicomponentes e incluem termogravimétrica, análise diferencial térmica e calorimetria diferencial de varredura. Estes métodos são de grande utilidade para o controle da qualidade e aplicações de investigação sobre produtos industriais como polímeros, farmacêuticos, metais e ligas.

As vantagens do uso de análises térmicas em relação aos demais métodos analíticos são: i) a amostra pode ser estudada em uma larga faixa de temperatura; ii) diversos tipos de amostra (sólidos, líquidos ou na forma gel) podem ser acondicionados usando uma variedade de recipientes; iii) são requeridas pequenas quantias de amostra (0,1 µg - 10 mg); iv) a atmosfera na vizinhança da amostra pode ser padronizada; v) o tempo requerido para completar uma análise pode ser estipulado desde alguns minutos ou algumas horas ^[58,59].

As principais técnicas de análise térmica são a Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC), Análise Termogravimétrica (TGA), Análise Termomecânica (TMA) e Análise Dinâmico Mecânica (DMA).

1.2.8.1. Calorimetria Diferencial de Varredura, (DSC).

Um calorímetro diferencial de varredura (DSC) mede o calor transferido, a pressão constante de uma amostra ou para uma amostra durante um processo químico ou físico. O termo “*diferencial*” traduz o fato que o comportamento da amostra é comparado com o de um material de referência, que não sofre uma variação física ou química durante a análise. O termo “*varredura*” indica que as temperaturas da amostra e do material de referência são aumentadas, ou “*varridas*”, sistematicamente, durante a análise.

Um calorímetro diferencial de varredura consiste de um recipiente (que não reaja com o material de análise) com a amostra é colocada no centro de um forno

sobre uma plataforma de aquecimento, ao lado de outro recipiente vazio. Este é chamado de recipiente de referência (o material do qual é feito o recipiente, não deve apresentar transição térmica na faixa de temperatura estipulada para estudar a amostra). O material do qual estes recipientes são fabricados, geralmente são de ouro, prata, cobre ou alumínio^[60].

Ambos os recipientes são submetidos a taxas de aquecimento programado, juntamente com um conjunto de termopares fixados ao forno da seguinte forma: i) na base do recipiente com a amostra e na base do recipiente da referência; ii) na placa e sob o recipiente da amostra. Através deste conjunto de termopares, é possível registrar as variações de fluxo de calor na placa. Sempre que a amostra passar por uma transição de fase exotérmica ou endotérmica, a energia será emitida ou absorvida pela amostra, alterando o fluxo de calor através da placa sob a amostra.

Desta forma, curvas de dH/dt em função do tempo são registradas pelo aparelho e transições de fase como transição vítrea (T_g), cristalização (T_c), fusão (T_m), perda de solvente, entre outras, podem ser observadas.

A transição vítrea (T_g) corresponde a uma transição de segunda ordem. É a propriedade do material onde podemos obter a temperatura da passagem do estado vítreo para um estado “maleável”, sem ocorrência de uma mudança estrutural. A parte amorfa do material (parte onde as cadeias moleculares estão desordenadas) é a responsável pela presença da temperatura de transição vítrea. Abaixo da T_g , o material não tem energia interna suficiente para permitir deslocamento de uma cadeia com relação à outra por mudanças conformacionais. Portanto, quanto mais cristalino for o material, menor será a representatividade da transição vítrea.

A determinação da temperatura de transição vítrea (T_g) é uma das técnicas mais comumente usada e amplamente aceita como critério de avaliação da miscibilidade polímero-polímero. A existência de uma única T_g em uma blenda caracteriza-a como miscível. A T_g é um parâmetro relativamente fácil de ser determinado quando se trata de sistemas total ou preferencialmente amorfos. Porém em sistemas cristalinos o uso dessa técnica é limitado. Outra limitação na técnica, na avaliação de miscibilidade de polímero-polímero, baseia na medida de T_g em blends onde seus componentes puros possuem valores de T_g iguais ou muito próximos. Quando a diferença nos valores de T_g s dos componentes puros é menor que 20°C a técnica não deve ser utilizada para este fim.

1.2.8.2. Análises Termogravimétricas, (TGA).

É uma técnica utilizada para determinar a estabilidade térmica do material, obtendo-se a temperatura na qual este perde ou ganha um determinado percentual de massa. As curvas de TG são registradas através de uma termobalança composta por uma microbalança eletrônica, um forno, um programador de temperatura e um instrumento para registrar simultaneamente esses dados.

Uma curva de TG de um material polimérico compreende as seguintes etapas de perda de massa: 1) voláteis (solventes e/ou monômeros residuais); 2) decomposição polimérica; mudança de atmosfera; 3) pirólise do carbono (negro de fumo ou fibra de carbono) e 4) resíduos ^[58].

Dentre as técnicas de análise térmica, a termogravimétrica (TG), provavelmente é a que apresenta maior número de variáveis, devido à natureza dinâmica da variação de massa da amostra ^[61].

Os fatores instrumentais (da termobalança) são devidos a: i) razão de aquecimento; ii) a atmosfera do forno, iii) composição do porta-amostra e iv) a geometria do porta-amostra e do forno. As características da amostra são devidas à quantidade de amostra, solubilidade dos gases libertados na amostra, natureza da amostra e condutividade térmica.

Dos fatores acima, o efeito da razão de aquecimento nas curvas TG é o mais amplamente estudado. Geralmente, à medida que se aumenta a velocidade de aquecimento, há um deslocamento da temperatura de decomposição para valores mais elevados. A detecção de compostos intermediários a partir das curvas TG também depende da velocidade de aquecimento, bem como a natureza da amostra ^[62].

1.2.9. Microscopia

O crédito pela invenção do microscópio é dado ao holandês Zacharias Jansen, por volta do ano de 1595. O século XVIII foi uma época de melhorias nas lentes e microscópios: maior estabilidade, precisão de foco e facilidades de uso. No século XIX, os fabricantes de microscópios desenvolveram novas técnicas para fabricação de lentes. Finalmente, por volta de 1880, os chamados microscópios ópticos atingiram a resolução de 0,2 micrômetros. Atualmente, os microscópios e as técnicas de observação estão bastante avançados ^[63].

Os métodos microscópicos são muitos utilizados para o estudo da morfologia em blendas poliméricas para analisar a presença de uma ou duas fases em uma blenda. Os métodos microscópicos são divididos em três categorias diferentes; microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura (SEM), utilizado para observação de superfície e microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para a observação de cortes ultrafinos.

1.2.9.1. Microscopia Eletrônica de Varredura

Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil e usado rotineiramente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação. É uma das técnicas mais utilizadas no estudo morfológico de materiais poliméricos.

Historicamente, a microscopia eletrônica de varredura teve seu início com o trabalho de M. Knoll (1935), descrevendo a concepção do MEV.

Em 1938 von Ardenne construiu o primeiro microscópio eletrônico de transmissão de varredura adaptando bobinas de varredura ao microscópio eletrônico de transmissão. Neste caso as amostras não podiam ser amostras espessas, pois se tratava de um microscópio de transmissão, e o tempo para obter uma foto era de cerca de 20 min.

Em 1965 foi então construído o primeiro MEV comercial pela Cambridge Scientific Instrument. Desde então, muitos avanços têm sido feitos, principalmente em relação às fontes de elétrons, a parte eletrônica e computacional. A substituição do sistema analógico pelo digital permite que as imagens sejam armazenadas e processadas facilmente. O advento dos microcomputadores e o desenvolvimento de programas específicos para operação e análise dos resultados facilitaram ainda mais a utilização do MEV.

O princípio da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) ^[64] é que um feixe de elétrons emitidos de um filamento é acelerado por uma voltagem, comumente na faixa de 1-30 kV, e direcionado a uma coluna ótica eletrônica, consistindo de duas ou três lentes magnéticas. Essas lentes produzem um feixe fino de elétrons e os dirigem sobre a superfície da amostra. Dois pares de placas de deflexão, colocados

antes das lentes finais, fazem com que o feixe de elétrons colimado percorra toda a superfície da amostra.

Este feixe produz na amostra vários fenômenos, dos quais a emissão de elétrons secundários é o mais comumente usado. O sinal de um detector de elétrons secundários modula a área formadora da imagem na tela de um tubo de raios catódicos, o qual é varrido em sincronização com o feixe de elétrons colimado. Cada ponto da área formadora da imagem sobre o tubo de raios catódicos corresponde a um ponto sobre a superfície da amostra, e o brilho da imagem em cada ponto varia de acordo com a intensidade de produção de elétrons secundários a partir do correspondente ponto sobre a superfície.

Este tipo de investigação morfológica é utilizada para obter informações diretas sobre o formato das partículas, morfologia e textura do material ^[65].

1.2.9.2. Microscopia de Energia Dispersiva (EDS)

Em 1913 Moseley observou que a frequência de emissão dos raios-X característicos é função do número atômico dos elementos presentes na amostra. Esta descoberta deu origem à técnica de análise espectroquímica, na qual os elementos presentes numa amostra podem ser identificados através do espectro de raios-X emitido pela amostra.

A microanálise é um dos mais importantes instrumentos para a análise química de materiais orgânicos e inorgânicos. Através da identificação dos raios-X emitidos pela amostra, quando da interação com o feixe eletrônico, é possível determinar a composição de regiões.

A detecção dos raios-X emitidos pela amostra pode ser realizada tanto pela medida de sua energia (EDS) como do seu comprimento de onda (WDS). Os detectores baseados na medida de energia são os mais usados, cuja grande vantagem é a rapidez na avaliação dos elementos e ainda permite obter resultados quantitativos bastante precisos além de ser uma técnica não destrutiva.

Uma outra característica importante da microanálise é a possibilidade de se obter o mapa composicional da região em observação, permitindo que se correlacione a metalografia ótica ou eletrônica com informações microcomposicional detalhada.

Em 1956, Cosslet e Duncumb, projetaram e construíram a primeira microsonda de varredura nos laboratórios Cavendish em Cambridge. Ao contrário das microsondas anteriores, cujo feixe era estático, o feixe poderia ser varrido sobre a amostra, como é feito com os microscópios de varredura. Apesar do conceito da análise química localizada ser um grande incentivo para o uso da microanálise, somente com a introdução da varredura é que a microanálise realmente começou a ser bastante utilizada e tem se popularizado cada vez mais com o uso dos espectrômetros por energia dispersiva.

O desenvolvimento dos espectrômetros por energia dispersiva usando o detector de Si (Fitzgerald, 1968), revolucionou a microanálise e é atualmente o sistema mais encontrado nos microscópios eletrônicos de varredura para medida dos raios-X emitidos.

Desde o desenvolvimento dos primeiros aparelhos de microanálise eletrônica, muitos avanços têm sido feitos em relação aos materiais, principalmente usados para captar a radiação e com o advento do computador tem facilitado muito a análise dos resultados.

O princípio da técnica é que o feixe de elétrons com a amostra, raios-X podem ser gerados de duas maneiras:

- excitação de raios-X Bremsstrahlung ou raios-X contínuos;
- ionização de camadas internas, dando origem à emissão dos raios-X característicos.

Estas radiações dão origem a dois diferentes componentes do espectro de raios-X: um componente característico que identifica o átomo ou átomos presentes no volume de interação, e o componente contínuo, não específico e que forma o background.

Durante a interação inelástica do feixe de elétrons com a amostra, raios-X podem ser gerados de duas maneiras:

- excitação de raios-X Bremsstrahlung ou raios-X contínuos;
- ionização de camadas internas, dando origem a emissão dos raios-X característicos.

Estas radiações dão origem a dois diferentes componentes do espectro de raios-X: um componente característico, que identifica o átomo ou átomos presentes no volume de interação, e o componente contínuo, não específico e que forma o background.

O detector de energia dispersiva é um dispositivo de estado sólido usado para detectar os raios-X e converter sua energia em cargas elétricas. Essas cargas serão o sinal e que quando processadas identificam a energia dos raios-X e consequentemente seus elementos.

Os raios-X em sua interação com o sólido perdem sua energia dando origem a cargas elétricas, que são coletadas pelo detector de estado sólido. Uma das propriedades deste semicondutor é que o mesmo deve coletar tanto as cargas positivas como as negativas.

Logo, coletando e medindo as cargas, a energia dos raios-X pode ser determinada. A carga é coletada eletrostaticamente para os terminais através da aplicação de uma voltagem de 500 a 1000 volts em frente ao detector. Como o sinal é formado de cargas em movimento, qualquer ruído eletrônico deve ser minimizado. Um semicondutor produz uma corrente térmica que deve ser reduzida diminuindo a temperatura do detector.

A carga de cada raio-X que penetra no detector deve ser processada e armazenada na memória de modo a formar o espectro da amostra. Basicamente o processo ocorre da seguinte maneira. A carga coletada pelo detector é amplificada por um pré-amplificador. Para que o ruído eletrônico seja minimizado, o pré-amplificador é posicionado logo atrás do detector e é também resfriado com nitrogênio líquido. O pré-amplificador converte o sinal de carga num sinal eletrônico.

Em seguida o sinal é processado num amplificador, cuja função é amplificar o sinal para uma faixa de 0-10 volt, filtrar o sinal retirando o ruído ainda existente e detectar as adições que se sobrepuseram uma a outra, para que não se tenha informação errônea. Para que o sistema de análise por energia dispersiva tenha a máxima resolução possível, o amplificador principal deve ter tempo suficiente para processar o pulso. É claro que se o tempo para processar o sinal for grande, aumentam as chances de que um segundo pulso chegue ao amplificador principal sem que o primeiro tenha sido processado completamente. Para que se possam detectar os pulsos sobrepostos um segundo amplificador é colocado somente para detectar as emissões de raios-X. Este detector é chamado de canal de inspeção. Este canal de inspeção detecta quando os sinais são sobrepostos, rejeitando-os.

O sinal processado é digitalizado usando um conversor de sinal análogo para digital. Este dispositivo mede a voltagem de cada sinal e o armazena em um

multicanal. A partir deste espectro digitalizado, a intensidade dos raios X de cada elemento pode ser obtida.

1.2.10. Espectroscopia Fotoacústica

1.2.10.1. Mecanismo de Geração Fotoacústica

A espectroscopia fotoacústica em geral conhecida pela sigla PAS: **P**hoto **A**coustic **S**pectroscopy é uma aplicação técnica antiga do efeito fototérmico que foi descoberto por Alexandre Graham Bell em 1880 ^[66,67].

A espectroscopia fotoacústica é um método que permite a obtenção de espectros de absorção ótica de sólidos, semi-sólidos, líquidos e gases. É uma técnica versátil, que permite a análise de amostras tanto opacamente opacas quanto transparentes. Por outro lado, esta técnica, na maioria dos casos, não exige uma preparação rigorosa da amostra. Mais ainda: por ser uma técnica não destrutiva que permite o acompanhamento da mesma amostra quando submetida a diversos tratamentos químicos, térmicos, físicos e etc.

O espectro de absorção fornece elementos importantes no estudo das bandas de energia de um dado elemento, uma vez que permite a atribuição das transições óticas envolvidas. Ademais, podem oferecer algumas informações acerca do estado de coordenação de um dado íon alojado em uma matriz bem como de seu estado de oxidação.

Entre outras aplicações, a PAS é empregada também na caracterização térmica da matéria, particularmente o da medida de difusividade térmica, efusividade térmica e do tempo de relaxação não radiativo. A difusividade (bem como a efusividade) térmica é um parâmetro que dá uma medida de como o calor se propaga na amostra e tem um valor característico para cada material.

O efeito fotoacústico é verificado quando uma luz modulada incide numa amostra dentro de uma célula fechada contendo um gás (geralmente o ar). Essa radiação incidente não é totalmente absorvida pela amostra e parte dessa radiação não absorvida interagirá com o meio circunvizinho e é refletida de forma especular. Da parte que é absorvida, uma fração interage imediatamente com as moléculas da superfície do material e o restante é absorvido gradativamente, interagindo com as camadas cada vez mais profundas, à medida que penetra na amostra provocando

uma diminuição na intensidade luminosa. Esse enfraquecimento do feixe obedece a uma lei exponencial (Lei de Beer) e a distância de penetração do feixe na amostra até que sua intensidade se reduza ao valor de $1/e$, caracteriza a “absorção óptica do material”. O caráter óptico da amostra é especificado pelo parâmetro que mede essa absorção óptica β e é denominado de “comprimento de absorção óptica l_β ” [68].

Do ponto de vista microscópico, a parte da radiação eletromagnética que é absorvida, excita um estado eletrônico da molécula (no caso da luz visível ou ultravioleta), ou vibracional (no caso da luz infravermelha). O elétron excitado é promovido a níveis mais elevados de energia, excitando assim, toda a molécula. Os estados excitados de um átomo são estados excitados com tempo de vida curto, fazendo com que os elétrons retornem rapidamente ao estado fundamental, ocorrendo então a desexcitação da molécula ou átomo como um todo, liberando energia absorvida. O processo de decaimento térmico, onde uma grande parcela da energia absorvida é transferida para estados vibracionais das moléculas, eleva a temperatura em um ponto da amostra, a não ser que ocorra um processo não térmico, radiação fotoquímica estimulada, ou um novo fóton seja emitido (luminescência).

Ocorrem então em cada ponto da amostra dois processos de transferência da energia térmica. Primeiramente a difusão térmica, ou seja, a transmissão dissipativa de calor para o resto do material por condução térmica. As ondas acústicas, produzidas através de pulsos de calor ocorrido na amostra, são geradas por basicamente três diferentes mecanismos.

a) Difusão térmica

A incidência de uma radiação modulada na amostra produz o calor periódico local, que se difunde através do material gerando uma onda térmica e se propaga até atingir a interface amostra-gás, Figura 1.6. A fina camada de gás que está em contato com a amostra se aquecerá, e passará a se expandir e contrair periodicamente gerando uma onda de pressão no interior de uma câmara fechada. O sinal fotoacústico resultará da variação de pressão detectada por um microfone acoplado ao sistema.

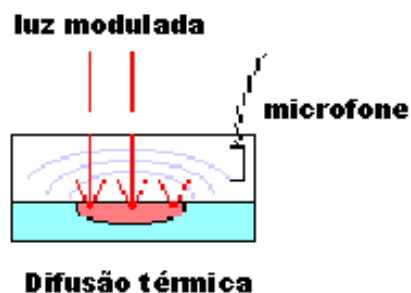


Figura 1.6: Difusão térmica

b) Expansão térmica

O aquecimento causado pela incidência de luz modulada, neste mecanismo, faz com que a amostra funcione como um pistão vibratório, iniciando ela mesmo um processo de expansão e contração e originando a onda acústica no gás, Figura 1.7.

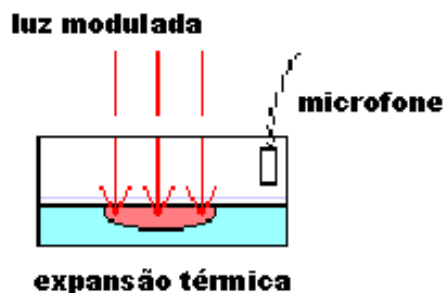


Figura 1.7: Expansão térmica

c) Flexão termoelástica

Quando a absorção de radiação na amostra gera um gradiente de temperatura perpendicular a seu plano ocorre este tipo de mecanismo. Já que a intensidade da radiação decresce exponencialmente com a profundidade de penetração no material, a absorção de radiação será maior na superfície. Ocorrendo, então, um gradiente de temperatura, fazendo com que os planos de diferentes profundidades, sofram diferentes dilatações térmicas. A superfície da amostra irá flexionar periodicamente, uma vez que suas bordas estão fixas gerando uma onda de pressão no gás e conseqüentemente o sinal fotoacústico, Figura 1.8.

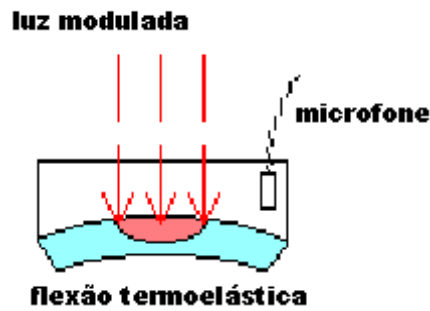


Figura 1.8: Flexão termoelástica

1.2.10.2. Célula Fotoacústica para Espectroscopia

Como vimos o sinal fotoacústico pode ser gerado por vários mecanismos (difusão e expansão térmica, flexão termoplástica, difusão de massa, etc.). A principal base de geração do sinal fotoacústico é a expansão e contração da estreita camada de gás adjacente à superfície aquecida da amostra, quando esta absorve luz modulada.

Essa camada fronteira do gás se expande e se contrai periodicamente com o calor, provocando ondas de pressão (ondas acústicas) que se propagam pelo gás até atingirem um microfone sensível localizado em uma das paredes laterais da célula, convertendo as variações de pressão em sinal fotoacústico. Devido ao seu caráter modulado, essa variação de pressão é encarada como um pistão vibratório. O esquema de uma célula fotoacústica convencional está apresentado na Figura 1.9.

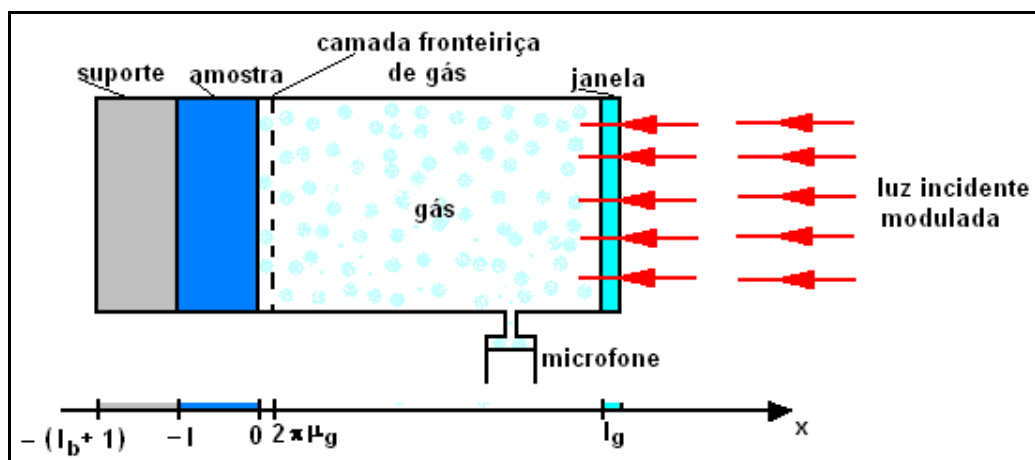


Figura 1.9. Esquema da célula fotoacústica convencional

Esse modelo padrão que procura descrever quantitativamente o sinal PA (modelo RG), em amostras sólidas, foi inicialmente proposto por Rosencwaig e Gersho^[69,70] é conhecido por “modelo de pistão térmico”. Ele consiste de uma amostra sólida colocada dentro de uma pequena célula cheia de gás (ar) a uma distância “ l_g ” de uma janela de vedação transparente, por onde se incide um feixe de luz modulada. Admite-se que o gás não absorve energia da radiação que emerge da janela e que atinge a amostra. Nas paredes laterais da célula é inserido um microfone capacitivo que capta as conseqüentes flutuações de pressão no gás.

Com o aumento da frequência de modulação a intensidade do sinal fotoacústico decresce, dificultando a espectroscopia em alta frequência. No entanto pode se trabalhar em frequências típicas em que ocorre ressonância do som (ressonância de Helmholtz) dentro do volume do gás contido na célula, amplificando muito a intensidade do sinal fotoacústico.

1.3. Objetivos

Os objetivos desse trabalho são:

- i) dopar filmes de blendas de poli (carbonato bisfenol A) (PC) e poli(metacrilato de metila) (PMMA) com metais de terra rara do tipo acetilacetonato de érbio (III), acetilacetonato de térbio (III) e tenoiltrifluoroacetate de európio(III).
- ii) caracterizar as blendas dopadas utilizando calorimetria diferencial de varredura (DSC), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS), espectroscopia fotoacústica (PAS) e espectroscopia de emissão de luminescência.

CAPÍTULO 2

2.1. Materiais e Métodos

2.1.1. Materiais

2.1.1.1. Polímeros

Os polímeros utilizados para a obtenção das blendas foram o poli (carbonato bisfenol A), (PC) com $M_w = 64.000 \text{ g/mol}$ e o poli (metacrilato de metila) (PMMA) com $M_w = 120.000 \text{ g/mol}$, obtidos da Aldrich. As unidades monoméricas repetitivas dos polímeros estão apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

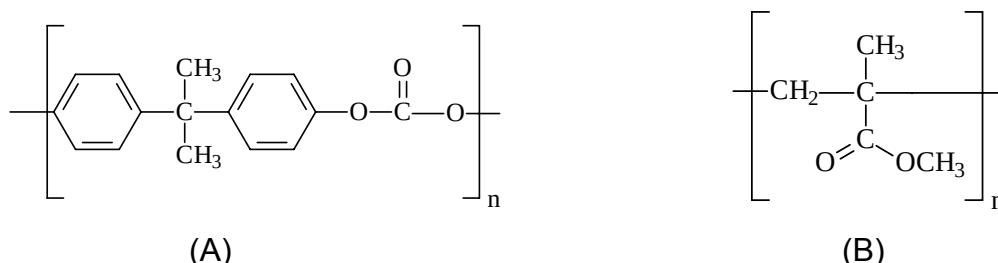


Figura 2.1. Unidades monoméricas do (A) poli (carbonato bisfenol A) e (B) poli(metacrilato de meila)

2.1.1.2. Complexo de terra rara utilizado

Os complexos de terra rara utilizados foram o acetilacetonato de érbio (III), $[(\text{Er}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3)]$ (Figura 2.2.A), e acetilacetonato de térbio (III) $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_3]$ (Figura 2.2.B) obtidos da Aldrich e o tenoiltrifluoroacetato de európio (III), $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Figura 2.2.C) cedido pelo professor Dr. Sidney J. L. Ribeiro do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

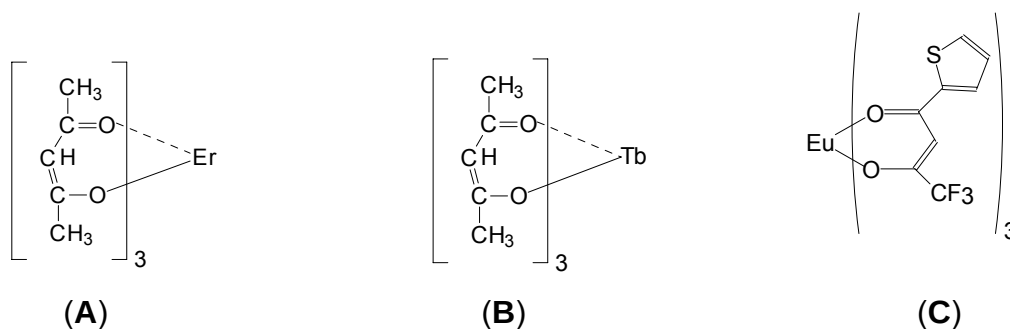


Figura 2.2. Estrutura do Acetilacetonato de érbio (III) (A), Acetilacetonato de Térbio (III) (B) e tenoiltrifluoroacetato de európio (III) (C)

2.1.1.3. Reagentes

Os solventes utilizados foram o tetrahidrofurano (THF) (Nuclear) e Hexano (Chemco).

2. 1.2. Métodos de preparação.

2.1.2.1. Preparação das blendas

As blendas dopadas foram feitas pelo método descrito por Bonzanini, R., et al ^[27] onde se adicionou uma mistura dos polímeros em THF, com concentração de 2%(g/mL) sob agitação durante 24 horas. Após esse tempo foi adicionado a essa solução quantidades de 0, 5, 1, 2, 4, 8,16 e 20% (m/m) do complexo sob agitação durante 24 horas. Após a homogeneização a solução foi gotejada lentamente em 50mL de hexano sob agitação. O precipitado obtido foi filtrado lavado com hexano e em seguida foi seco em estufa à 85°C por 48 horas.

2.1.2.2. Preparação dos filmes das blendas puras e dopadas

Após a obtenção das blendas, filmes transparentes de 500 µm de espessura foram obtidos inserindo uma quantidade do pó das blendas numa lâmina de metal com, perfurações de 8 mm de diâmetro. Em seguida este material foi prensado a 155°C por 15 min.

2. 1.3. Métodos de Caracterização.

2.1.3.1. Espectroscopia do Infravermelho, FTIR

Amostras dos polímeros, dos complexos e das blendas puras e dopadas na foram realizadas na forma de pó através de espectroscopia na região do infravermelho na região de 4000 e 400 cm⁻¹ em um espectrofotômetro Bomem, modelo MB 100, em modalidade de fotoacústica.

2.1.3.2 Análise Termogravimétrica, TGA

As estabilidades térmicas de filmes de PC, PMMA e das blendas puras e dopadas obtidas foram avaliadas através da medida de perda de massa em função da temperatura. As análises termogravimétricas foram feitas num equipamento Shimadzu, modelo TGA-50, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{mim}$, desde a temperatura ambiente até 1000°C , suporte de amostra de platina, sob fluxo de nitrogênio gasoso de $20\text{mL}/\text{mim}$.

2.1.3.3. Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC

Para a determinação das temperaturas de transição vítrea de amostras de filmes de PC, PMMA das blendas puras e dopadas foram feitas análises de calorimetria diferencial de varredura em um calorímetro Shimadzu, modelo DSC-50, com taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{mim}$, sob fluxo de nitrogênio gasoso de $20\text{mL}/\text{mim}$.

As amostras com aproximadamente 6mg foram colocadas em placas de alumínio e depois de fechadas foram submetidas aos seguintes processos de aquecimento. Primeiramente a amostra foi aquecida da temperatura ambiente até 180°C , e em seguida a amostra foi resfriada rapidamente em nitrogênio líquido e então novamente aquecida até 300°C .

2.1.3.4. Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no microscópio Shimadzu, modelo SS-550. As amostras foram inicialmente fraturadas em nitrogênio líquido e fixadas em um porta amostra com auxílio de fita adesiva de carbono dupla face (material condutor). Uma vez que a amostra não é condutora, se faz necessário o recobrimento da mesma com uma fina camada condutora de ouro. O recobrimento metálico tem a função de evitar o acúmulo de elétrons sobre a superfície da amostra, sem prejudicar a imagem. A tensão de aceleração utilizada foi de $15,0\text{ kV}$.

2.1.3.5. Análise de Espectroscopia de Energia Dispersiva, EDS

As amostras também foram analisadas num microscópio eletrônico de varredura com fonte termiônica (SEM) modelo Jeol JSM - 6360 LV operando a 20 kV. Este microscópio foi equipado com um espectrômetro de energia dispersiva (EDS) da Noran System Six, que permitiu a análise química numa certa região da amostra. Os filmes foram preparados em porta amostra de carbono e recobertos com uma fina camada de ouro utilizando um metalizador modelo BAL-TEC MED 020.

As análises de EDS, na linha L do íon (Er^{+3} , Tb^{+3} e Eu^{+3}) a 20 keV, foram realizadas no Instituto de Química da UNICAMP.

2.1.3.6. Espectroscopia Fotoacústica, (PAS)

A espectroscopia fotoacústica ^[71] é empregada com o intuito de analisar as propriedades óptica e térmica. As análises de espectroscopia de fotoacústica foram realizadas no Laboratório de Fototérmica do Departamento de Física da UEM.

Na Figura 2.3 pode ser visualizada a montagem experimental utilizada para a realização das medidas espectroscópicas. Uma lâmpada de 1000 Watts de arco de alta pressão Xenônio da Oriel Corporation modelo 68820 foi utilizada como fonte de radiação. A luz emitida passa por um modulador “chopper” modelo SR 540 da Stanford Research Systems, que por sua vez gera um sinal de referência da frequência de modulação através de uma pá giratória estável. Este sinal é fornecido ao canal de referência do amplificador sintonizado. A luz modulada é então difratada em um comprimento de onda selecionado por um monocromador de varredura modelo 77250 da Oriel Instruments que possui uma grade modelo Oriel 77296 para o visível (região de estudo) o que permite varrer uma região de 180 a 880 nm. A luz passa, então, por uma fenda de 3 mm de espessura chegando até a amostra, dentro da câmara fotoacústica.

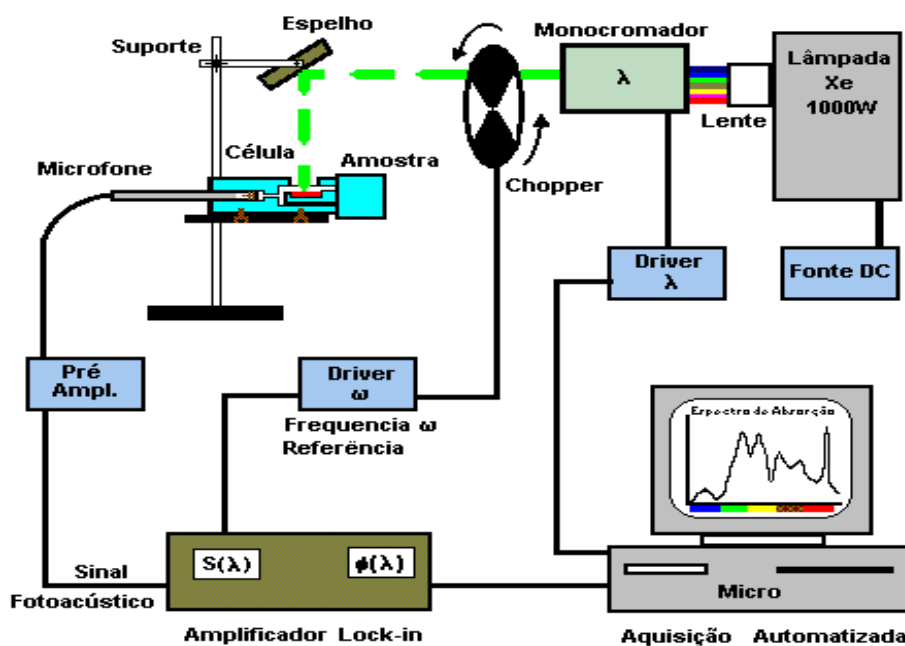


Figura 2.3. Espectrômetro fotoacústico

O aparecimento das ordens superiores de difração é eliminado usando filtros de banda que cortam os picos de segunda ordem. O feixe de luz é colimado por meio de duas lentes de quartzo $f_1 = 100 \text{ mm}$ e $f_2 = 150 \text{ mm}$, sendo direcionado a passar por uma janela de quartzo, presente na célula fotoacústica, atingindo a amostra na câmara. Acoplado a célula fotoacústica há um microfone da Brüel e Kjaer, modelo BK 2669 que também está acoplado ao pré-amplificador Lock in modelo 5110 da EG & G Instruments.

Os espectros fotoacústicos necessitam ser normalizados pelo espectro de emissão da lâmpada, uma vez que a mesma não emite igualmente em todos os comprimentos de onda. Pode-se armazenar este espectro a partir do sinal fotoacústico de uma amostra que absorve toda radiação incidente dentro do comprimento de difusão térmica ($l_\beta < \mu_s < l$), na faixa de comprimento de onda de interesse. Na Figura 2.4 estão apresentados os espectros de emissão utilizados para normalização, a amostra utilizada é um carvão puro especial.

Através de um microcomputador, que controla toda instrumentação, os espectros de interesse são obtidos automaticamente. A aquisição dos dados para os espectros fotoacústicos foi feita na frequência de 20 Hz, com a potência incidente de 800 watts.

Para as medidas de espectroscopia fotoacústica foram realizadas em temperatura ambiente, as amostras foram feitas em forma de discos com diâmetro de 5 mm, adequado para a célula fotoacústica (Figura 2.5), tendo espessura de aproximadamente de 0,5 mm.

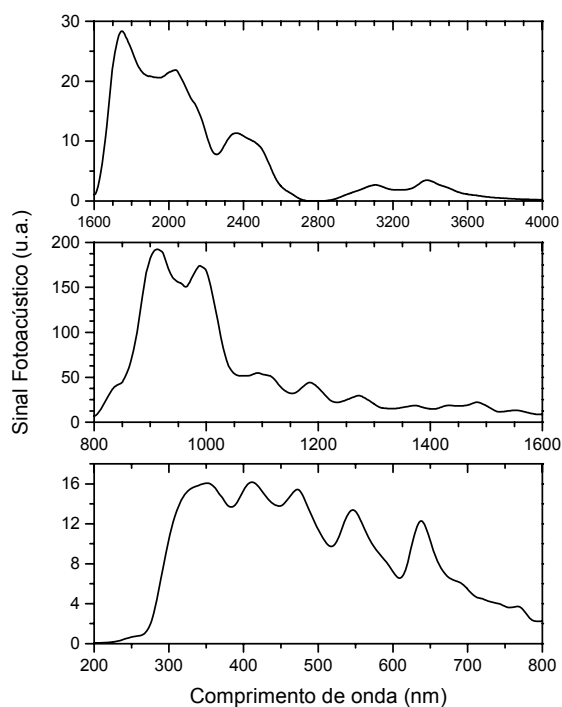


Figura 2.4. Espectro de emissão da lâmpada de Xenônio, 1000 Watts, 20 Hz, fenda 3 mm.

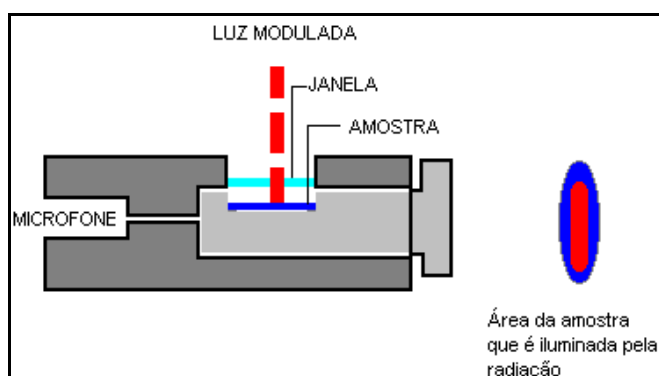


Figura 2.5. Célula fotoacústica

2.1.3.7. Espectroscopia de Emissão de Luminescência

As medidas de emissão de luminescência foram feitas com intuito de analisar a incorporação dos íons de terras raras nas blendas poliméricas. As medidas de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ foram realizadas no Instituto de Física da USP de São Carlos e as medidas de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram feitas no Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

Espectros de emissão e excitação foram obtidos a temperatura ambiente em um espectrômetro de fluorescência SPEX, Fluorolog F212I, utilizando uma lâmpada de Xenônio de 450 W e monocromador duplo para excitação e emissão modelo 1680, uma fotomultiplicadora R928 Hamamatsu. A Figura 2.6 mostra o esquema para a montagem das medidas de luminescência ^[72].

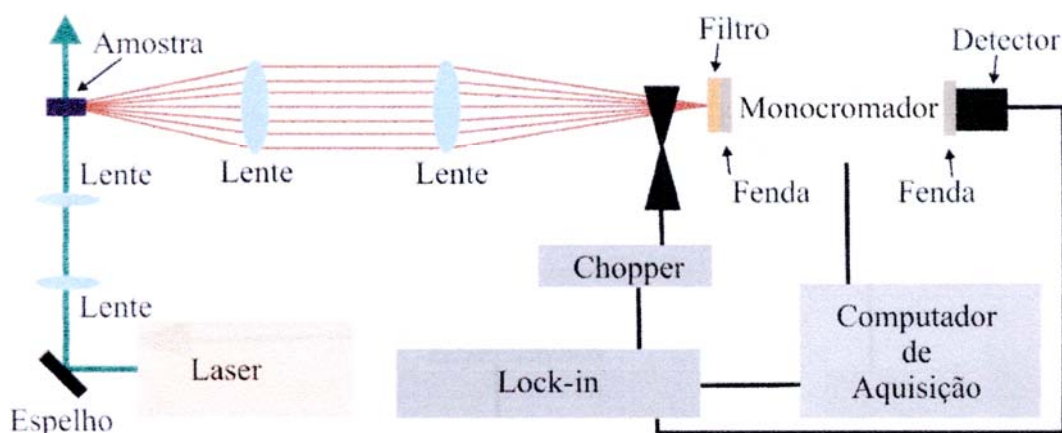


Figura 2. 6. Arranjo experimental utilizado para as medidas de fotoluminescência

O feixe de luz emitido pelo laser atravessa a lente que está focando a amostra. A amostra, após absorver a radiação, luminesce e a luz é então colimada através da lente L2, atravessando o *chopper* e chegando à fenda do monocromador. O *chopper* envia um sinal de referência ao *Lock in*. Com auxílio de um motor de passo, o monocromador seleciona a região espectral da luz de interesse. Após passar pelo detector a intensidade da luz é enviada como sinal elétrico ao *Lock in*. Os dados são adquiridos e analisados no computador.

2.1.3.8. Medidas de Tempo de vida

Na Figura 2.7 temos o arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida. Neste experimento o modulador mecânico é utilizado para modular o feixe de bombeio de modo a produzir um perfil de onda quadrado. O modulador mecânico é posicionado entre duas lentes, no foco, de modo a minimizar o atraso na interrupção do feixe. O sinal de fotoluminescência da amostra é coletado pela lateral da mesma. Com o auxílio de lentes o sinal de referência do modulador mecânico e o sinal do detector são enviados a um osciloscópio, e então transferido para um micro-computador para análise.

As medidas de tempo de vida foram realizadas no Instituto de Química da UNESP de Araraquara

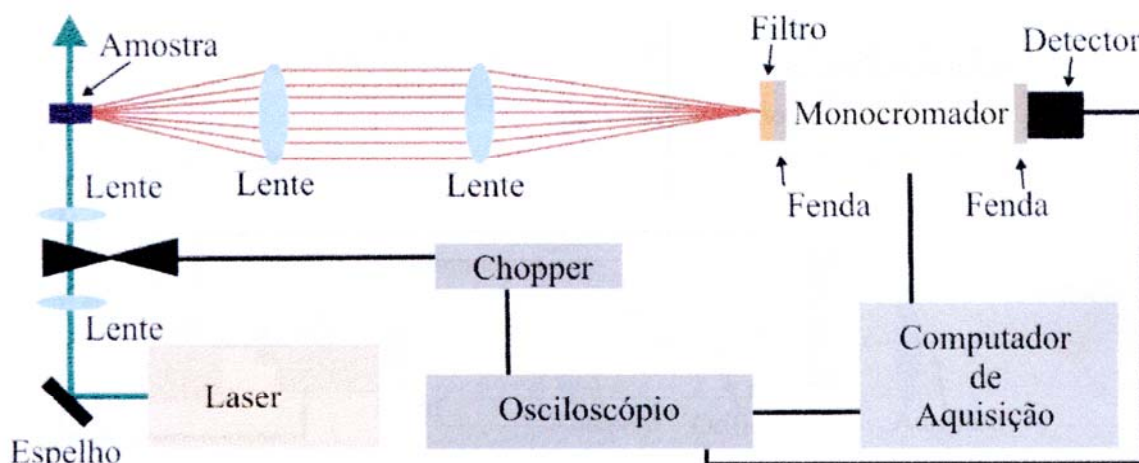


Figura 2. 7. Arranjo experimental utilizado para as medidas de tempo de vida

2.1.3.9. Medidas de Eficiência Quântica

As medidas de eficiência quântica para as amostras dopadas com európio foram realizadas da seguinte forma. No espectro de emissão de compostos com Eu(III), observa-se aproximadamente 5 bandas que são relacionadas ao decaimento radiativo do nível $^5D_0$ para os níveis ^7F_J , ($J= 0$ a 4), como ilustrado na Figura 2.8 representada abaixo.

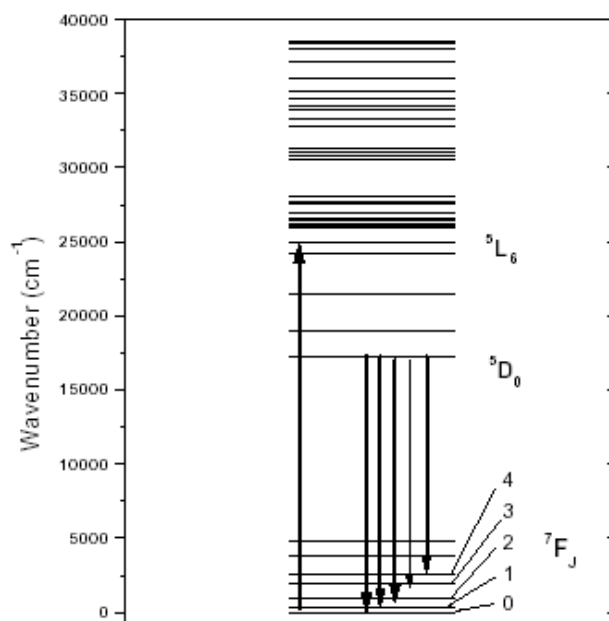


Figura 2.8. Espectro de emissão esquematizado para o Eu (III)

Então as bandas 1 a 5 são relativas aos decaimentos $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^7F_1$, $^7F_2$, $^7F_3$, $^7F_4$, respectivamente. Destas, apenas a banda 2 ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$) ocorre por mecanismo de dipolo magnético e, portanto sua intensidade não depende do campo cristalino (é aproximadamente constante e independente da matriz). As demais bandas ocorrem por mecanismos de dipolo elétrico e dependem, portanto, do campo cristalino. Este fato (exclusivo do európio) permite que se obtenha o coeficiente de emissão espontânea e os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt a partir do espectro de emissão. A banda 2 no espectro abaixo é tomada como referência.

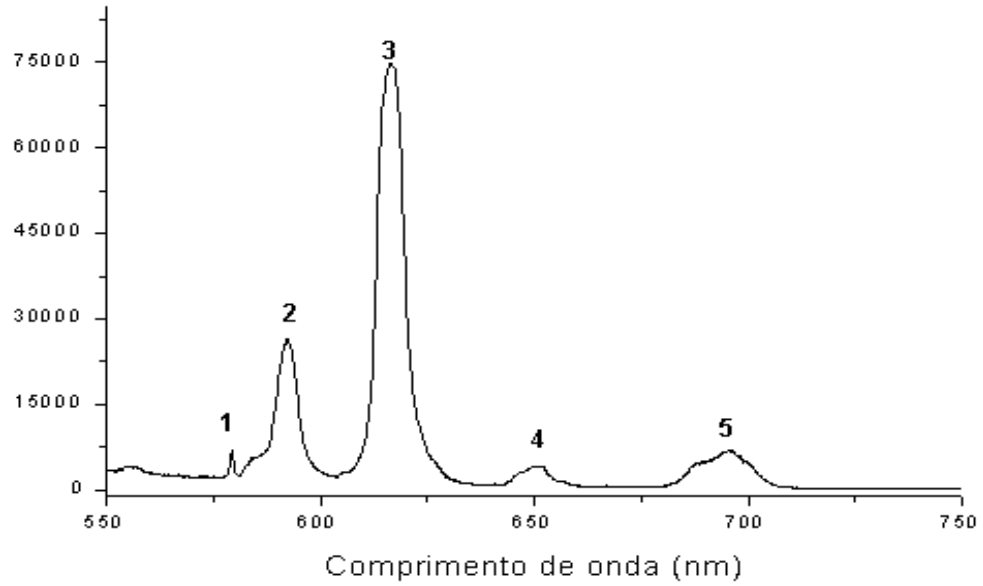


Figura 2. 9. Modelo esquemático de espectro de absorção do európio

A intensidade de cada banda (dada pela área S sob a banda) num espectro de emissão é dada por:

$$I = h\nu A_{0-J} \approx S$$

Onde, I é a intensidade da banda, A_{0-J} é o coeficiente de emissão espontânea e S é a área da banda. Assim para cada transição nós teremos:

$$I_{0-0} = h\nu A_{0-0} \text{ (banda 1),}$$

$$I_{0-1} = h\nu A_{0-1} \text{ (banda 2),}$$

$$I_{0-2} = h\nu A_{0-2} \text{ (banda 3),}$$

$$I_{0-3} = h\nu A_{0-3} \text{ (banda 4),}$$

$$I_{0-4} = h\nu A_{0-4} \text{ (banda 5).}$$

Os coeficientes de emissão espontânea podem ser obtidos da relação de áreas entre as bandas num espectro de emissão. Por exemplo, para A_{02} teremos:

$$\frac{S_{02}}{S_{01}} = \frac{h\nu_{02} A_{02}}{h\nu_{01} A_{01}} \quad A_{02} = \frac{S_{02}}{S_{01}} \frac{h\nu_{02} A_{01}}{h\nu_{01}},$$

Onde, A_{02} é o Coef. de emissão espontânea para a banda 3, S são as áreas, ν é o baricentro da banda desejada em (cm^{-1}) e $A_{01} \approx 15 \cdot n^3$ (n = índice de refração que para as blendas 20/80 e 60/40 são $n_{20/80} = 1.547$ e $n_{60/40} = 1.508$), respectivamente.

De posse de todos os A_{0j} podemos então calcular o coeficiente de emissão espontânea total para o nível $^5D_0$, que será dado por:

$$A_T = \sum A_{0j} = A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04}$$

(como não observamos experimentalmente as bandas referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{5,6}$ podemos considerar os valores de A_{05} e A_{06} muito pequenos).

A partir daí, podemos calcular o tempo de vida radiativo (teórico):

$$\tau_{RAD} = \frac{1}{A_{Total}}$$

A eficiência quântica para o composto é a razão entre o tempo de vida experimental e o tempo de vida teórico.

$$\eta = \frac{\tau_{exp}}{\tau_{Rad}}$$

Capítulo 3

3.1. Resultados e discussão das blendas de PC/PMMA (20/80 e 60/40) dopadas com $[\text{Er}(\text{acac})_3]$

Na Figura 3.1 são apresentadas fotografias de amostras de blendas PC/PMMA (20/80) pura e dopada com 16%(m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$, onde podemos observar que tanto a blenda pura quanto a blenda dopada são transparentes.

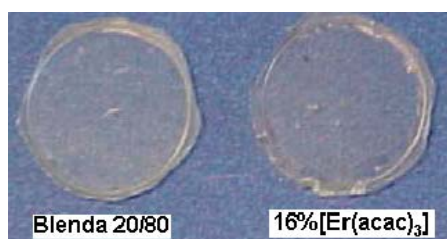


Figura 3.1. Imagens de filmes de blendas PC/PMMA(20/80) pura e dopada com 16%(mm) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$

3.1.1. Análise por espectroscopia na região do infravermelho

Os espectros de FTIR para o PC ^[24] e PMMA são apresentados nas Figura 3.2 e Figura 3.3, e as atribuições das bandas dos polímeros são mostradas nas Tabelas 3.1 e 3.2.

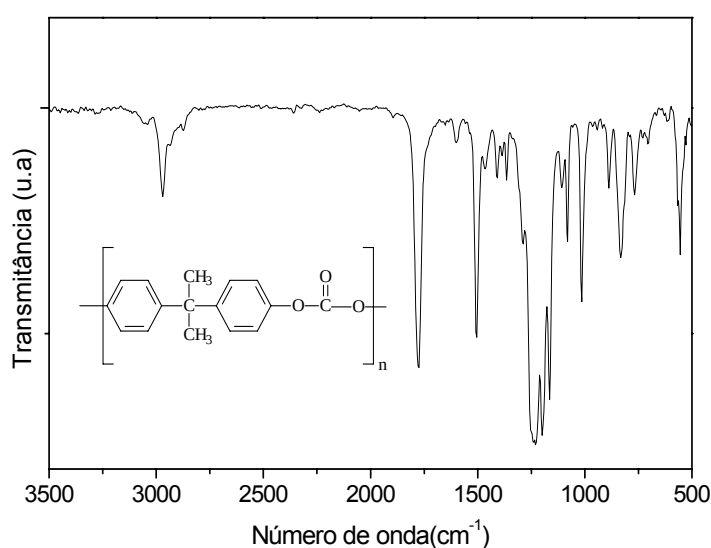
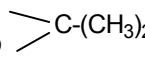
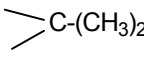
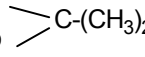
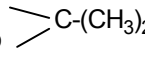


Figura 3.2. Espectro de FTIR para o policarbonato

Tabela 3.1. Atribuições das bandas de absorção do PC

Absorções (cm ⁻¹)	Atribuições
3066	est. =C-H anel aromático
3041	est. =C-H anel aromático
2969	est. asm. C-H do CH ₃
2874	est. sim. CH do CH ₃
1776	est. C=O
1600	est. no plano grupo fenileno
1505	def. axial -C=C- anel aromático
1409	def. C-H anel aromático
1365	oscilação C-C do 
1235	def. axial C-C(=O)-O
1194	est. C-C do 
1164	oscilação C-C do 
1104	def. no plano =C-H
1081	def. no plano =C-H
1015	oscilação C-C do 
886	vib. C-H fora plano do anel aromático
832	vib. C-H fora plano do anel aromático
558	vib. C-H dentro plano do anel aromático

est.: estiramento; def.: deformação; sim.: simétrica; asm.: assimétrica e vib.: vibração.

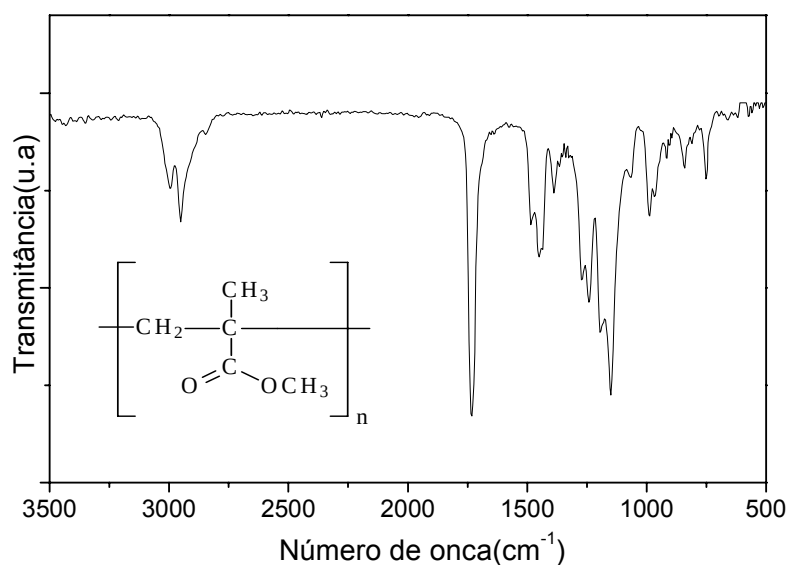
**Figura 3.3.** Espectro de FTIR para o poli (metacrilato de metila)

Tabela 3.2. Atribuições das bandas de absorção do PMMA

Absorções (cm ⁻¹)	Atribuições
2995	est. C-H
2951	est. C-H
2845	est. C-H
1731	est. C=O
1483	def. C-H
1448	dubleto média intensidade
1386	def. C-H
1270	est. C-O
1191	característico PMMA
1149	esqueleto cadeia
1065	est. C-O
842	característico PMMA

est.: estiramento; def.: deformação.

Na Figura 3.4 podem ser visualizados os espectros de FTIR dos polímeros PC (Figura 3.4. (a)) e PMMA (Figura 3.4.(b)) puros e dopados com 8% de [Er(acac)₃]. Por meio dos espectros verificamos que o PMMA dopado apresentou um aumento de intensidade na região de 1598 cm⁻¹ que é atribuído à presença do complexo no material, pois o ligante possui um pico característico na região de 1596 cm⁻¹ que corresponde à deformação do grupamento C=O presente no ligante acetilacetato. Essa interação entre o PMMA e o Er⁺³ ocorre, visto que, o átomo de oxigênio do PMMA é muito básico e o Er⁺³ é muito ácido o que facilita a coordenação do C=O (do PMMA) com o Er⁺³ [18]. Para o policarbonato esse aumento de intensidade já não foi tão bem observado, sendo que o pico que aparece no PC é devido ao estiramento do grupo estireno presente no PC.

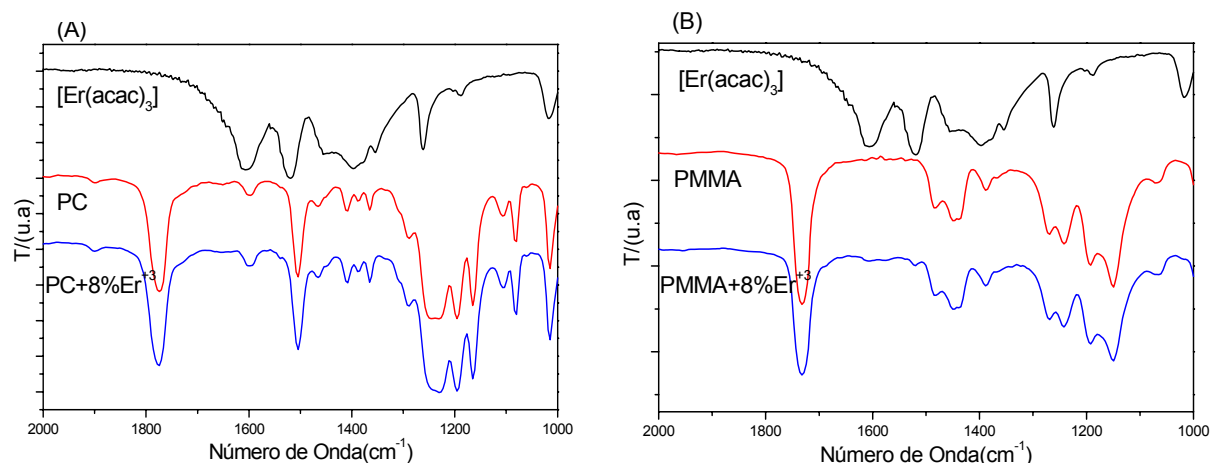


Figura 3.4. Espectro de FTIR do PC (A) e PMMA (B) puros e dopados com 8%(m/m) de [Er(acac)₃]

Nas Figura 3.5 e Figura 3.6 são mostrados os espectros de FTIR de amostras das blendas PC/PMMA 20/80 e 60/40. Para uma melhor visualização, os espectros foram ampliados na região de 2000-1200 cm⁻¹ [Figura 3.5 (B) e Figura 3.6(B)] É possível verificar uma mudança na banda em 1598 cm⁻¹ das blendas dopadas em relação às blendas puras, que é atribuída à presença do complexo de érbio nas blendas, pois o ligante acetilacetato possui um pico característico na região de 1596 cm⁻¹ referente à deformação do grupamento C=O presente no ligante.

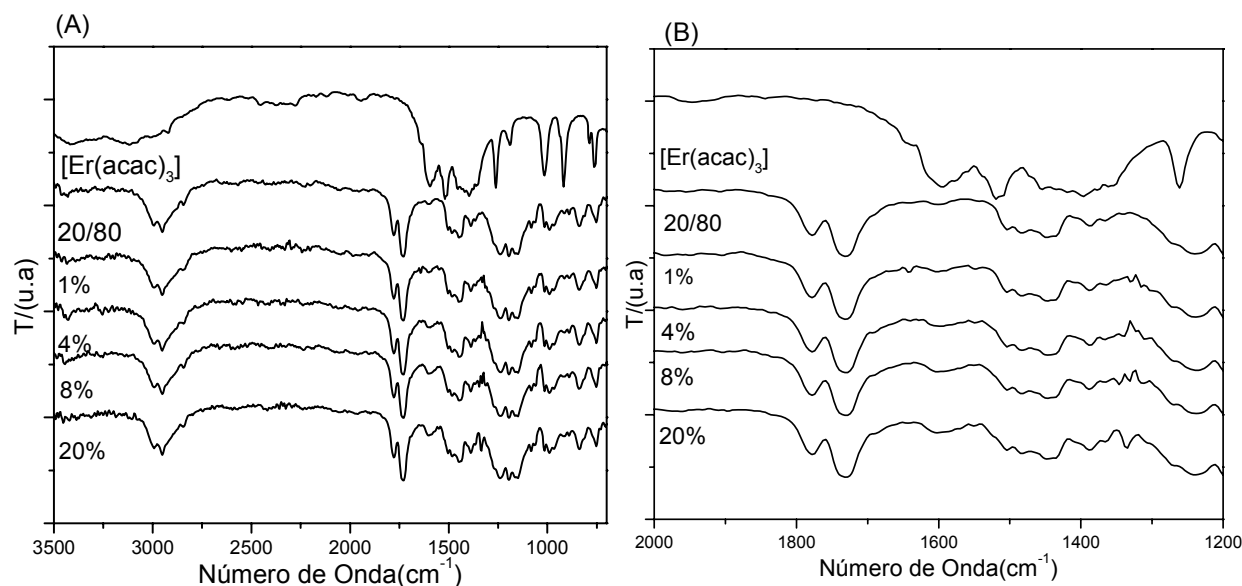


Figura 3.5: Espectro de FTIR para o acetilacetato de érbio (III) [Er(acac)₃] e para as blendas (A) PC/PMMA (20/80) puras e dopadas com 1-20%(m/m) de [Er(acac)₃]; (B) Ampliação da região entre 2000– 1200cm⁻¹.

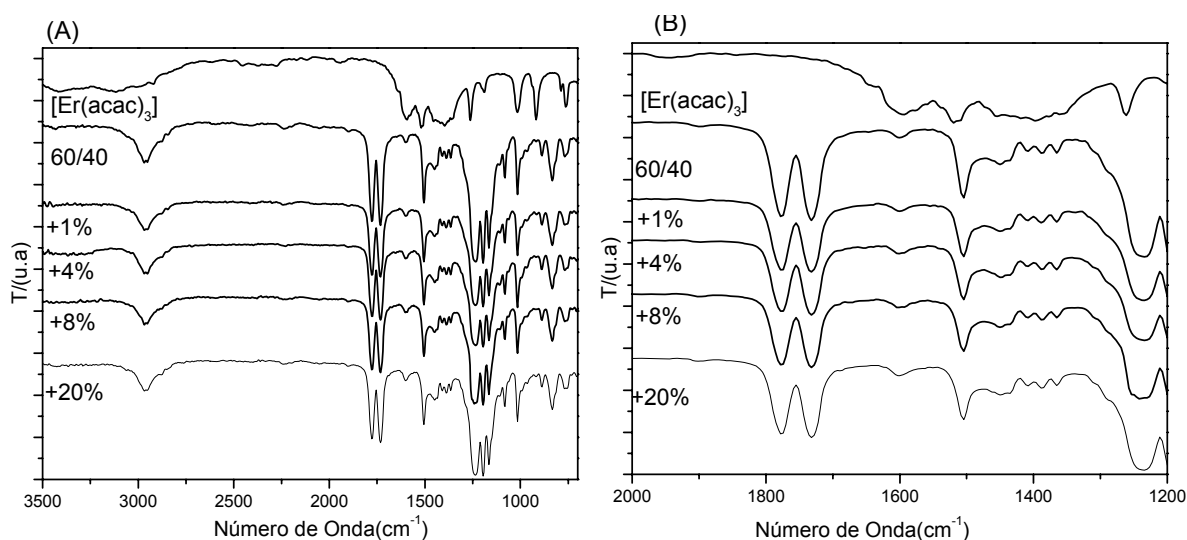


Figura 3.6. Espectro de FTIR para o acetilacetonato de érbio (III) $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ e para as blends (A) PC/PMMA (20/80) puras e dopadas com 1-20%(m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$; (B) Ampliação da região entre 2000 – 1200 cm^{-1}

Para uma análise mais detalhada da incorporação do acetilacetonato de érbio utilizando FTIR, foram preparadas blends de PC/PMMA 20/80 dopadas com 50% (m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ (Figura 3.7). Através dessas figuras podemos verificar um aumento da intensidade do pico na região de 1598 cm^{-1} característico do ligante acetilacetonato.

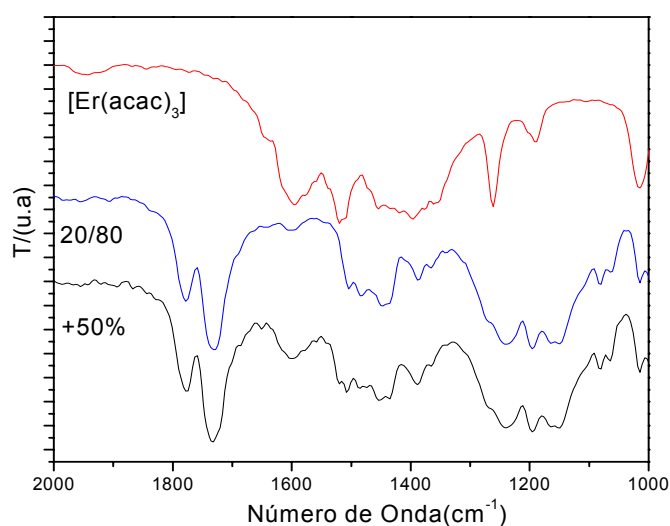


Figura 3.7. Espectro de FTIR do complexo de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ blends de PC/PMMA (20/80) pura e dopada com 50%(m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$

3.1.2. Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC

As curvas de DSC para os polímeros PC e PMMA puros e dopados com 8%(m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ são apresentadas na Figura 3.8. Comparando a temperatura de transição vítrea (T_g) dos polímeros puros e dopados, podemos verificar que o valor da T_g do policarbonato dopado (Figura 3.8(A)), sofreu uma pequena diminuição em relação ao polímero puro e o PMMA dopado (Figura 3.8(B)) apresentou um valor de T_g maior do que o PMMA puro.

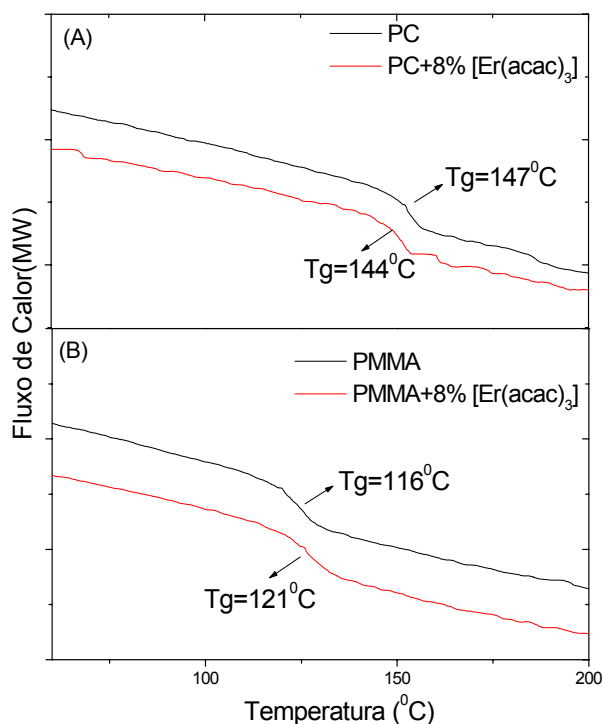


Figura 3.8. Curva de DSC dos filmes de PC (A) e PMMA (B) puros e dopadas com 8%(mm) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min

Pode-se analisar através das curvas de DSC (Figura 3.9) que as blendas PC/PMMA (20/80 e 60/40) mostraram uma única T_g , de valor intermediário entre os polímeros puros, indicando que as blendas, podem apresentar uma miscibilidade ou parcial miscibilidade, sendo que a presença do complexo nas blendas não afetou essa miscibilidade.

Na Figura 3.9 são apresentadas também as curvas de DSC para as blendas 60/40 (Figura 3.9 (A)) e 20/80 (Figura 3.9 (B)) dopadas com 8% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$, pode ser observado, que a presença do complexo, provoca uma diminuição da T_g nas blendas 60/40, no entanto, para as blendas 20/80, foi observado um aumento na T_g das blendas dopadas em relação à blenda pura. Através disso podemos dizer que o

acetilacetato de érbio(III) está atuando como plastificante no PC puro e nas blenda com maior quantidade de PC[blenda PC/PMMA(60/40)].

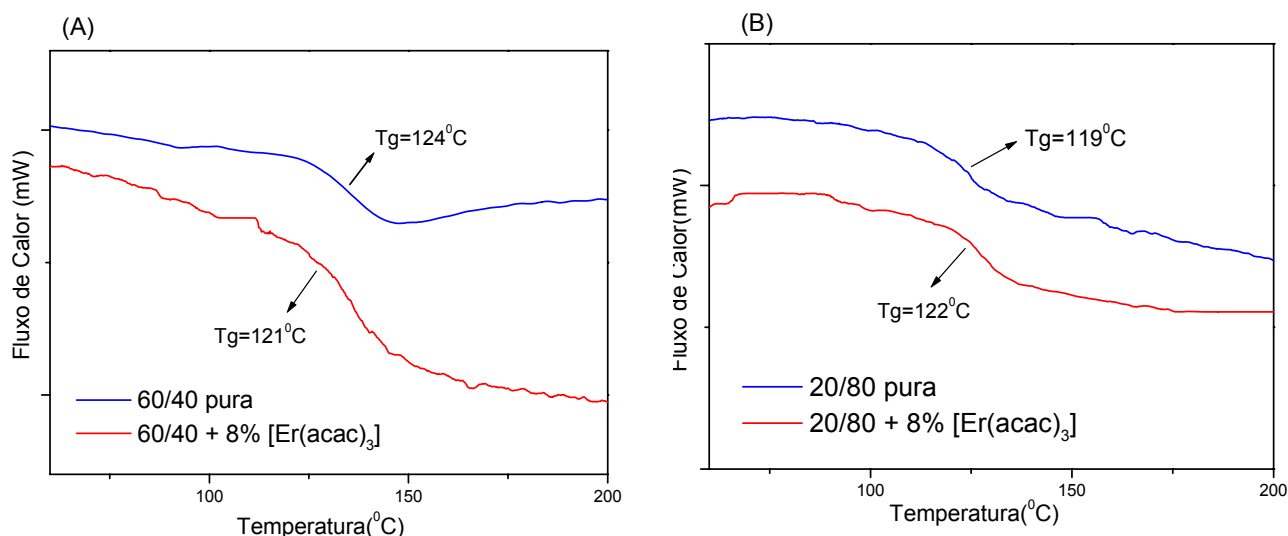


Figura 3.9. Curva de DSC dos filmes para as blendas 60/40 e 20/80 puras e dopadas com 8%(mm) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

3.1.3. Análise Térmica, TGA

As estabilidades térmicas das blendas puras e dopadas foram comparadas por análises termogravimétricas. Na Figura 3.10 esta representada a perda de massa para o complexo acetilacetato de érbio (III). Através da análise dos dados da figura pode-se observar que o intervalo de temperatura entre $70\text{--}161^\circ\text{C}$ com perda de massa de 13% corresponde à perda das três moléculas de água presente no complexo. No intervalo de $165\text{--}848^\circ\text{C}$ temos a perda de massa das três moléculas de acetilacetato referente à perda de massa de 54% e a massa restante (33%) refere-se ao composto inorgânico de érbio.

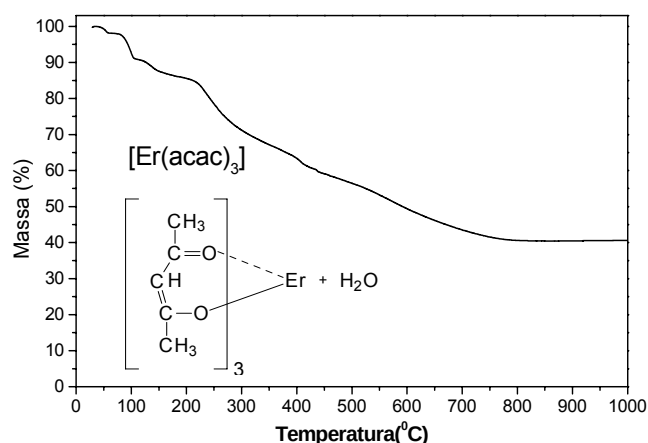


Figura 3.10. Curva de perda de massa do acetilacetato de érbio (III). Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Na Figura 3.11 estão apresentadas as curvas de TGA para as blendas PC/PMMA (20/80) pura e dopadas com diferentes teores de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$. Pode ser observado que a blenda pura possui uma estabilidade térmica inferior às blendas dopadas.

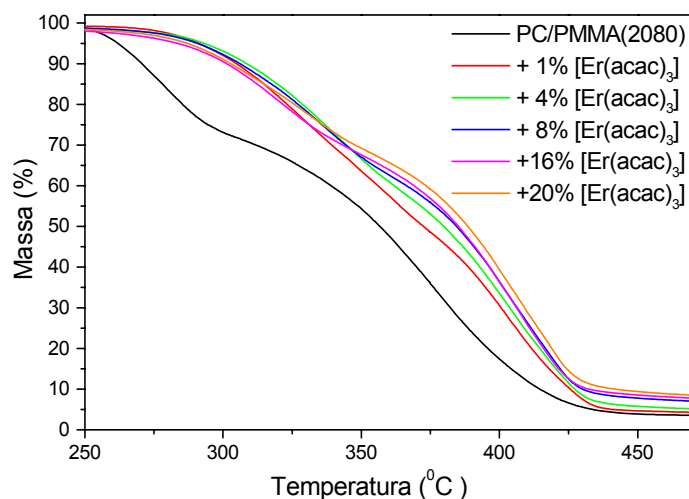


Figura 3.11. Curvas de perda de massa em função da temperatura para as blendas PC/PMMA 20/80 dopadas com diferentes quantidades de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

As curvas de decomposição térmica para as blendas 60/40 podem ser visualizadas na Figura 3.12. É possível verificar que a blenda pura apresenta uma estabilidade térmica superior à das blendas dopadas.

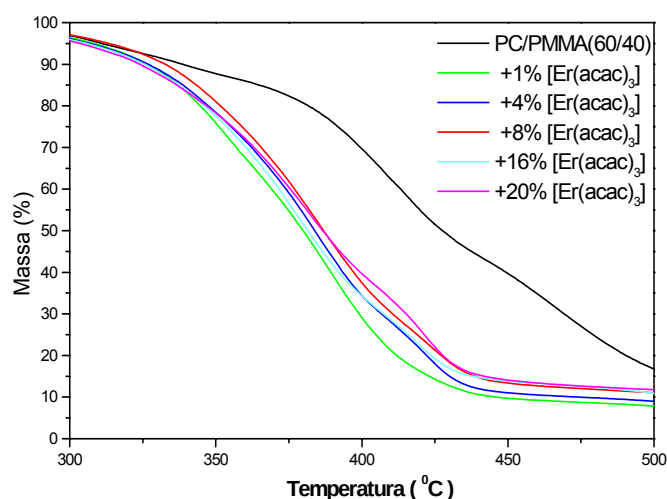


Figura 3.12. Curvas de perda de massa em função da temperatura para as blendas PC/PMMA 60/40 dopadas com diferentes quantidades de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Na Figura 3.13 são apresentadas as curvas de decomposição do PMMA e blenda 20/80(Figura 3.13(A)) e do PC e blendas 60/40(Figura 3.13.(B)) puros e dopados com 8%(m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$. As análises do comportamento térmico das amostras,mostraram que, o policarbonato (PC) dopado apresentou uma estabilidade inferior ao polímero puro, no caso do PMMA, o polímero dopado apresentou uma estabilidade maior que o PMMA puro.

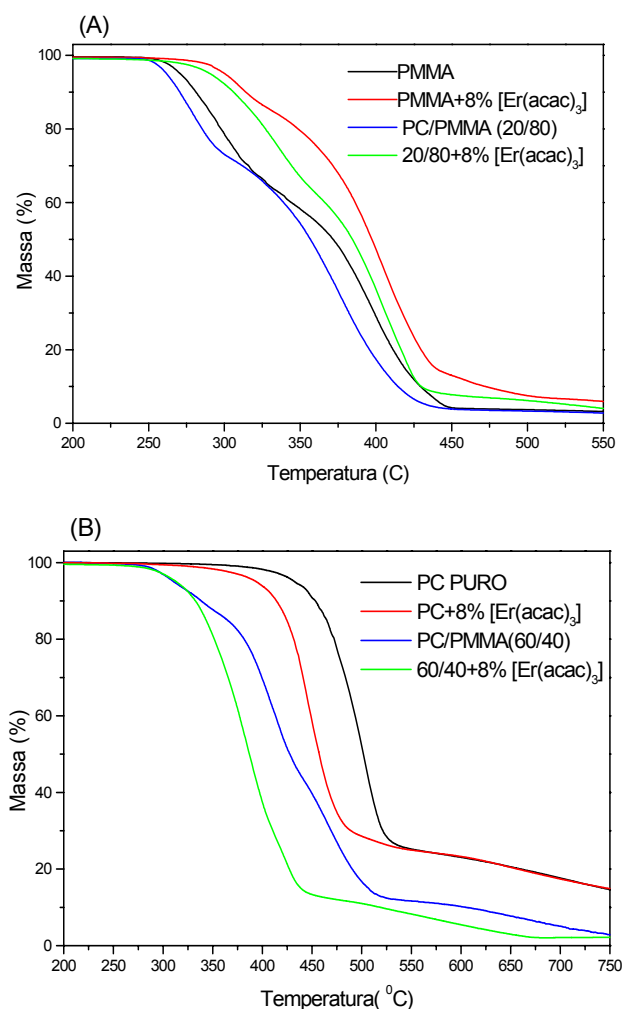


Figura 3.13. Curva de perda de massa em função da temperatura para os polímeros PC, PMMA e blendas PC/PMMA (60/40 e 20/80) que foram dopadas com 8%(m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

As perdas de massa das blendas PC/PMMA dopadas, foram calculadas por meio da soma das temperaturas de perda de massa dos polímeros puros PC, PMMA e do acetilacetato de érbio (III) puro considerando as respectivas razões mássicas (valores teóricos). As curvas de perda de massa experimental e calculada para os polímeros puros e dopados com 8% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ estão apresentas na Figura 3.14.

Observamos por meio das curvas de perda de massa calculadas teoricamente que para o PC (Figura 3.14.(A)), que as temperaturas de perda de massa são maiores do que os valores de temperaturas de perda de massa obtidos experimentalmente, enquanto que para o PMMA (Figura 3.14.(B)) as curvas de perda de massa adquiridas experimentalmente apresentaram valores superiores a da curva calculada.

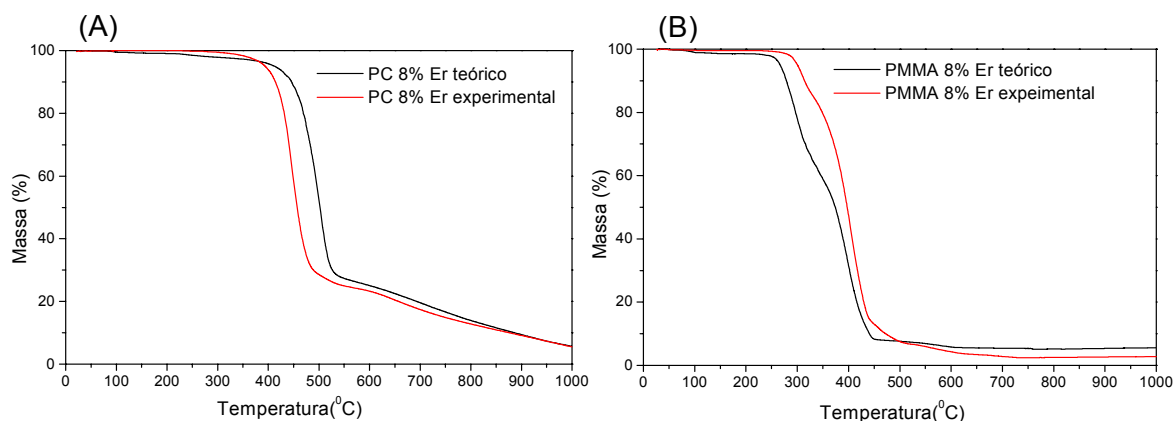


Figura 3.14. Curva de perda de massa experimental e teórica para o PC (a) e PMMA (b) e dopado com 8% de [Er(acac)₃]

Na Figura 3.15 observamos as perdas de massa teórica e experimental de blendas 60/40 (Figura 3.15.A) e 20/80 (Figura 3.15.B) dopadas com 8%(m/m) de [Er(acac)₃]. deve-se verificar que os valores de decomposição térmica obtidos experimentalmente para blenda 60/40 pura são superiores aos valores obtidos por meio de cálculos teóricos. No caso da blenda 20/80 pura os valores de perda de massa obtidos experimentalmente são inferiores aos valores para a curva calculada.

Também observamos que os valores de perda de massa obtidos experimentalmente tanto para a blenda 60/40 quanto para a blenda 20/80 dopadas com 8% (m/m) de [Er(acac)₃] apresentaram valores superiores aos valores obtidos através de cálculos teóricos.

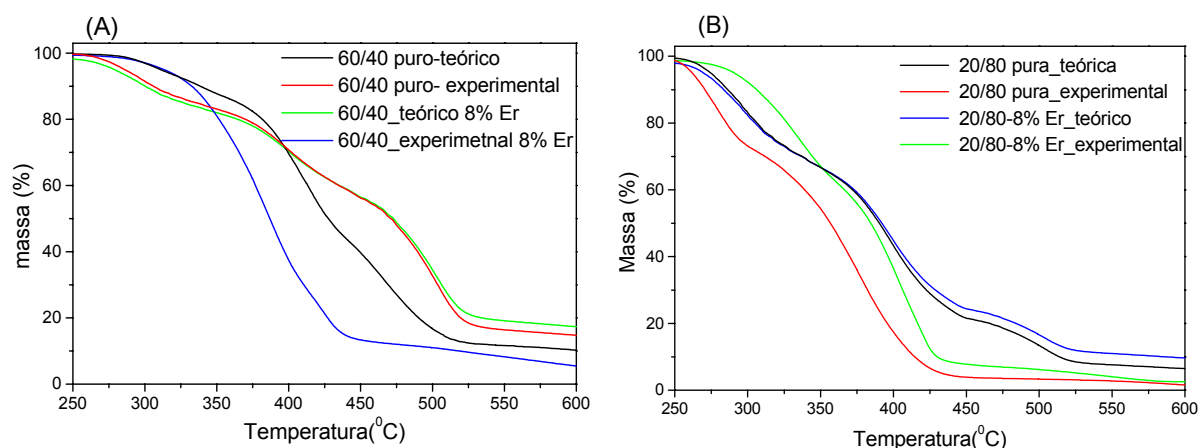


Figura 3.15. Curva de perda de massa experimental e teórica de blendas 60/40 e 20/80 puras e dopadas com 8%(m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ calculadas teóricas e experimentalmente.

Na Tabela 3.3 temos a temperatura de perda de massa para os polímeros puros e blendas 20/80, 40/60, 50/50, 60/40 e 80/20 puras e dopadas com 8%(m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$. Pelos dados da tabela foi construído um gráfico (Figura 3.16) que mostra a temperatura de perda de massa de 10% pela porcentagem de policarbonato.

Tabela 3.3. Temperatura de decomposição para blendas puras e dopadas com 8%(m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ em perda de massa de 10%, 40% e 60% de massa.

Amostras	Temperatura (°C) 10% de perda de massa	Temperatura (°C) 40% de perda de massa	Temperatura (°C) 60% de perda de massa
PMMA	281	344	386
20/80	270	339	370
40/60	281	366	394
50/50	310	393	421
60/40	344	415	455
80/20	352	435	462
PC	474	493	509
PMMA-8% $[\text{Er}(\text{acac})_3]$	314	386	407
20/80-8% $[\text{Er}(\text{acac})_3]$	306	366	396
40/60-8% $[\text{Er}(\text{acac})_3]$	313	367	404
50/50-8% $[\text{Er}(\text{acac})_3]$	318	371	404
60/40-8% $[\text{Er}(\text{acac})_3]$	332	377	397
80/20-8% $[\text{Er}(\text{acac})_3]$	340	388	408
PC - 8% $[\text{Er}(\text{acac})_3]$	453	448	467

Podemos observar na Figura 3.16 que abaixo de 50% de PC as blendas puras apresentaram estabilidade térmica inferior a das blendas dopadas, enquanto que para valores acima de 50% de PC as blendas puras apresentaram estabilidade superior ao das blendas dopadas.

Estes dados estão em boa concordância com os dados de estabilidade térmica dos polímeros puros e dopados com o $[\text{Er}(\text{acac})_3]$. Foi verificado que o dopante induz uma queda na estabilidade térmica do PC, mostrando a preferencial localização do dopante no PC. Dessa forma, a distribuição do PC na blenda é mais homogênea com conseqüente aumento na estabilidade térmica da blenda dopada até concentrações de PC da ordem de 40%. Acima deste percentual a dopagem já não tem efeito significativo na estabilidade térmica. Dados da literatura ^[26,28] mostram o mesmo tipo de comportamento. Em altas concentrações de PC este efeito é minimizado e não se observa diferença significativa de estabilidade térmica entre blendas dopadas e puras.

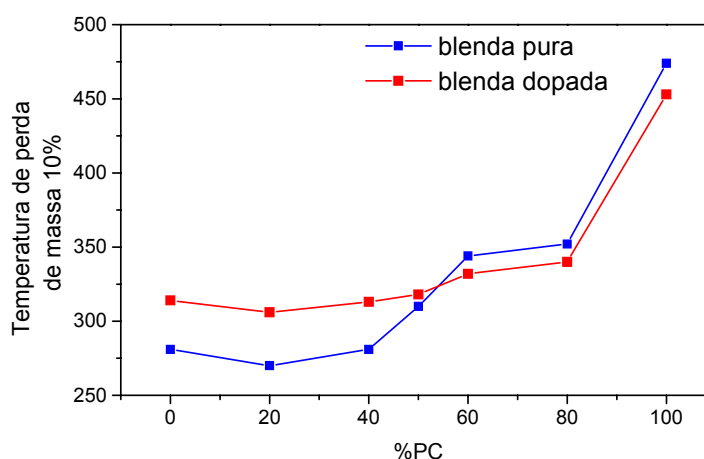


Figura 3.16. Temperatura de perda de massa 10% para blendas com diferentes quantidades de PC pura e dopadas com 8% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$

3.1.4. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV

Nas Figura 3.17 e Figura 3.18 podem ser visualizadas as micrografias de fraturas para o PMMA e PC puros e dopados com 8% (m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$. Pode ser verificado que a presença do complexo em ambos os polímeros provoca uma mudança na morfologia do material sendo que a morfologia do PMMA dopado parece ser mais uniforme do que a morfologia do PMMA puro. A presença do

complexo no PC fez com que ocorresse uma diminuição dos orifícios presentes na superfície do polímero puro.

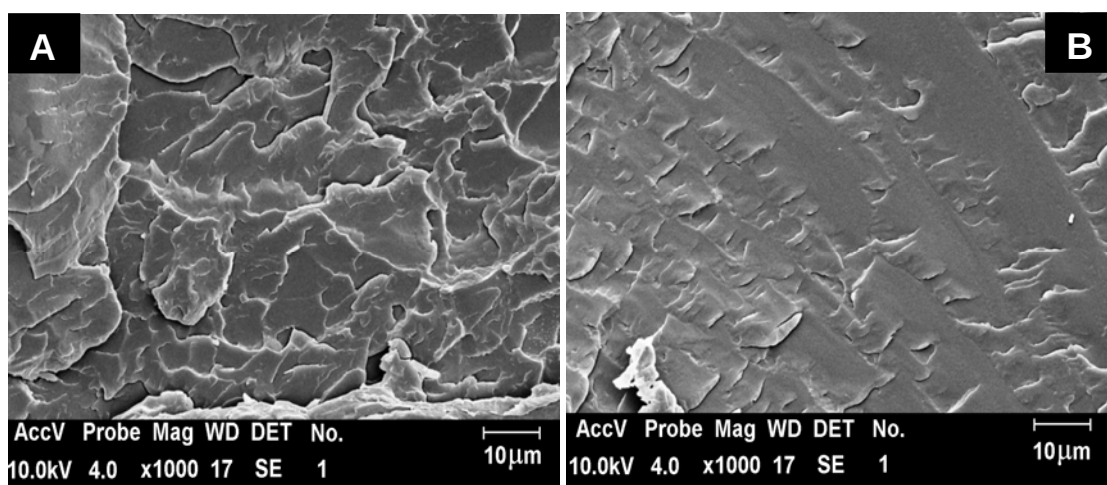


Figura 3.17. Micrografias eletrônicas de varredura do (A) PMMA e (B) PMMA + 8% de [Er(acac)₃]

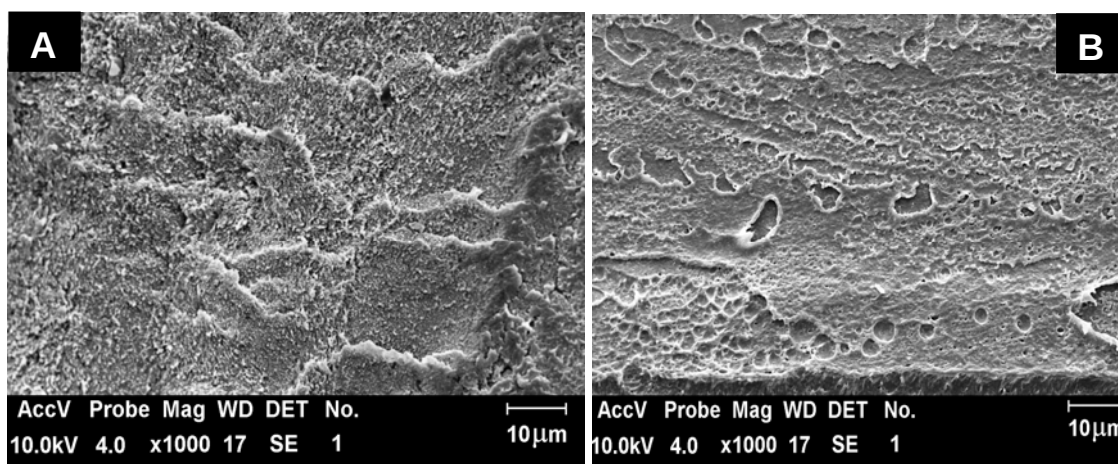


Figura 3.18. Micrografias eletrônicas de varredura do (A) PC e (B) PC + 8% de [Er(acac)₃]

As micrografias de fraturas das blendas PC/PMMA (20/80) puras e dopadas com diferentes quantidades de Er^{+3} (Figura 3.19) mostraram que a morfologia das blendas PC/PMMA (20/80) é semelhante à micrografia do PMMA puro. Observamos também, que a adição de 1% (m/m) e 8% (m/m) do complexo na blenda, faz com que a morfologia do material, se torne mais uniforme, o que nos leva a sugerir que o acetilacetato de érbio (III) está atuando como compatibilizante. A adição de 16%(m/m) de [Er(acac)₃] fez com que a morfologia da blenda dopada, apresentasse uma maior diferença de fase do que as outras blendas. Este fato pode indicar que

esteja ocorrendo uma saturação do complexo nas blendas resultando em uma homogeneidade menor do que as blendas dopadas com menor teor do complexo.

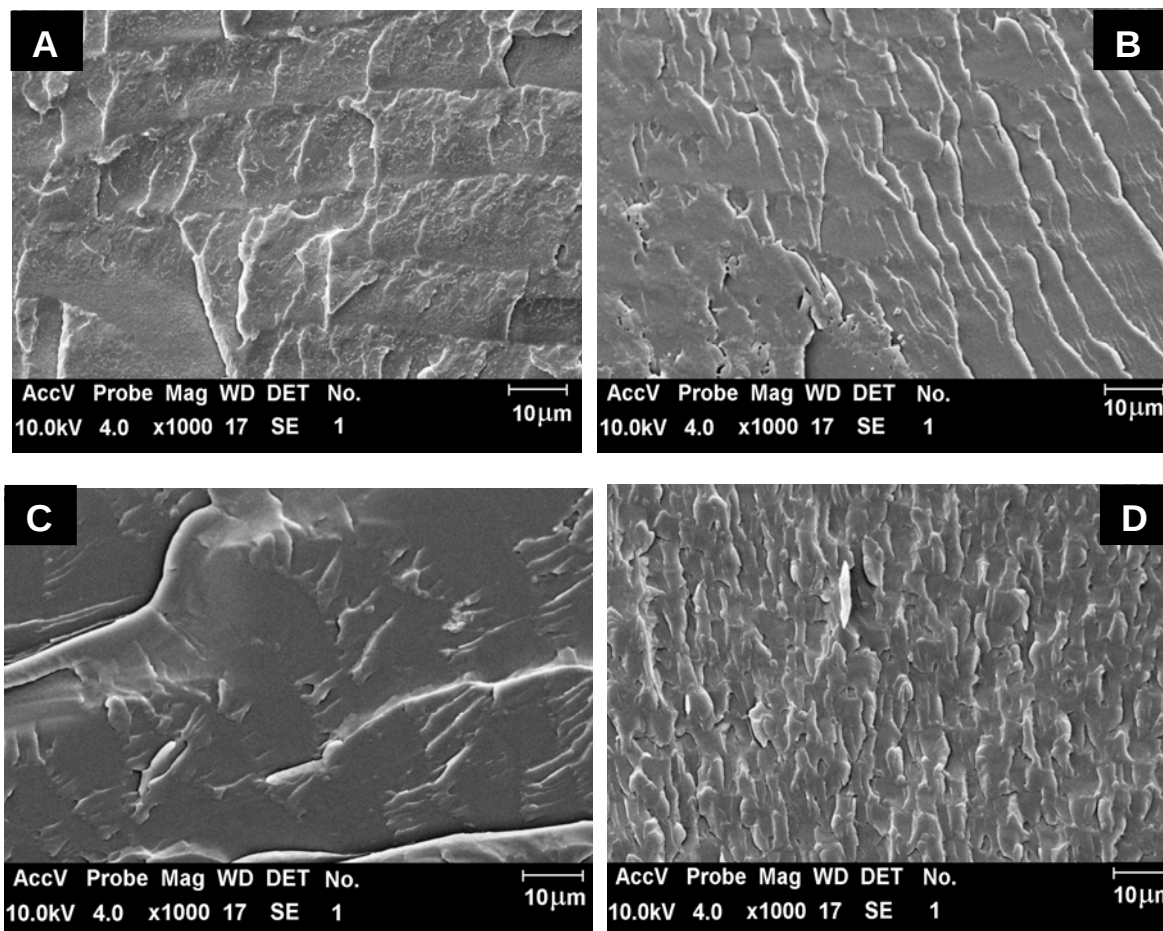


Figura 3.19. Micrografias Eletrônicas de varredura de blendas 20/80 (A) pura; (B) dopada com 1%; (C) 8% e (D) 16% de [Er(acac)₃]

Micrografias eletrônicas de varredura para blendas de PC/PMMA (60/40) pura e dopadas com 1%, 8% e 16% (m/m) de [Er(acac)₃] são apresentadas na Figura 3.20. Pode-se verificar por meio das micrografias de fraturas, que as blendas 60/40 apresentaram uma morfologia com maior diferença de fase que as blendas 20/80, o que está relacionado a uma maior quantidade de PC no material. Observamos também, a presença de pequenos orifícios, semelhantes aos observado para o PC puro (Figura 3.18). A adição de 1% e 8% do complexo nas blendas 60/40 acarreta uma diminuição na separação de fases do material, sendo que a morfologia da blenda 60/40 dopada com 8% é mais homogênea que as demais. A adição de 16% de acetilacetato de érbio (III) nas blendas faz com que a morfologia, apresente novamente um aumento na diferença de fases como observado para as blendas 20/80.

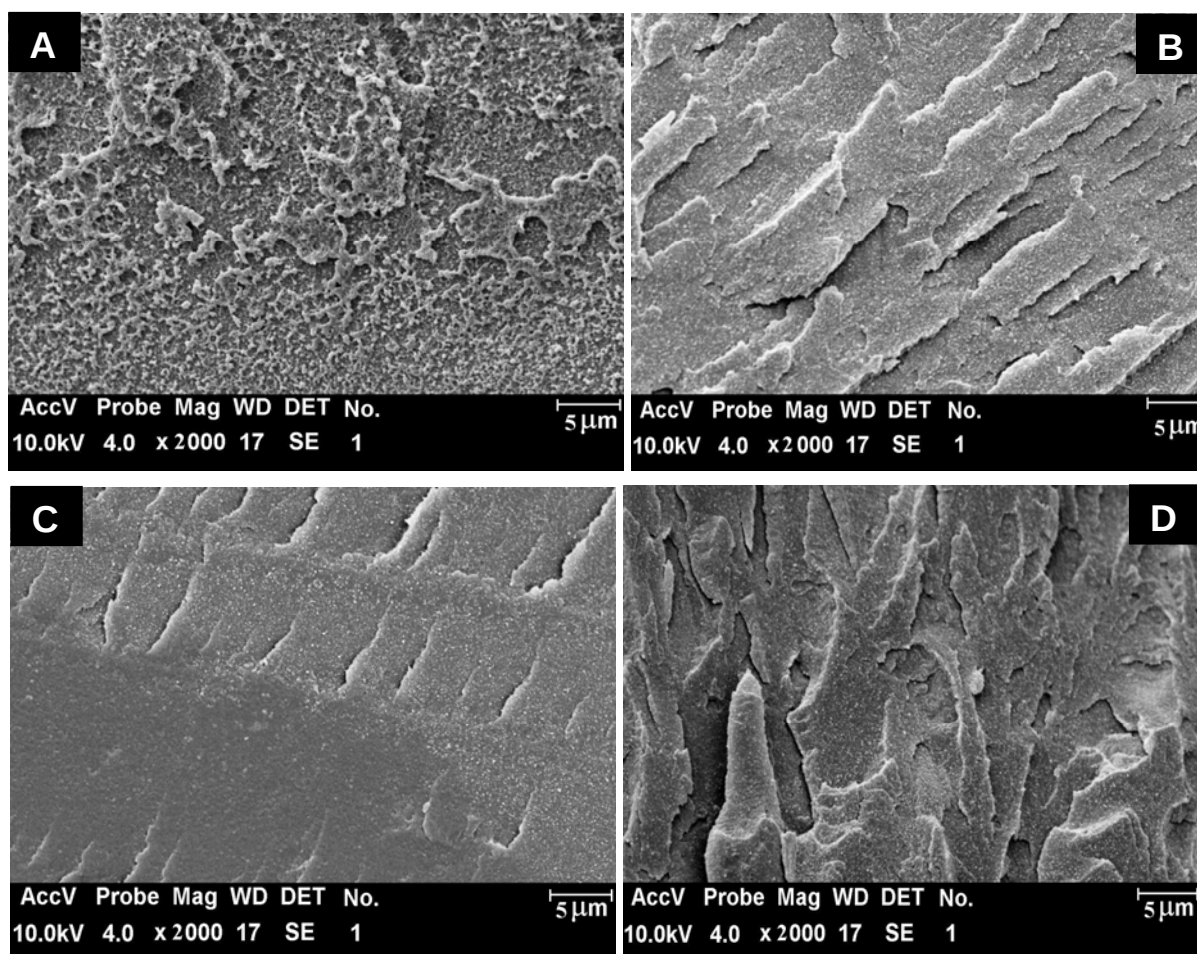


Figura 3.20. Micrografias eletrônicas de varredura das blendas 60/40 pura(A); dopada com 1%(B), 8%(C) e 16%(D) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$

3.1.5. Espectroscopia de EDS

Na Figura 3.21 é mostrado o espectro de EDS de fratura de blenda PC/PMMA 60/40, dopada com 4% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$.

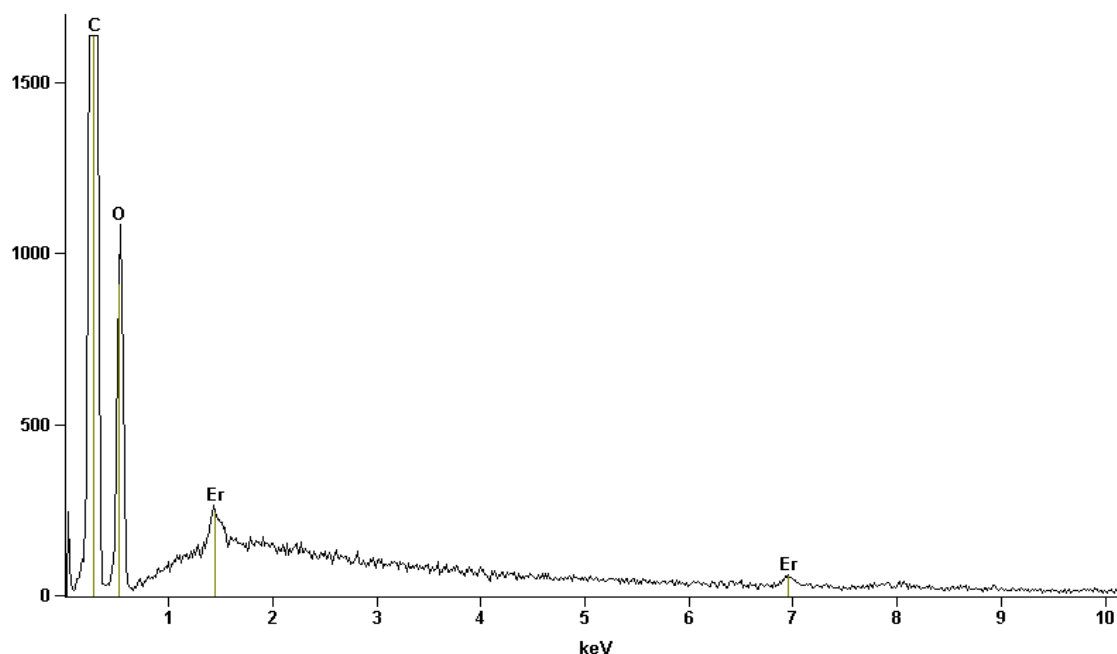


Figura 3.21. Espectro de EDS para o filme da blenda 60/40 dopada com 4% $[\text{Er}(\text{acac})_3]$

Os mapeamentos do érbio nas blendas 60/40 dopadas com 1% e 4% de acetilaceonato de érbio (III), estão representados nas Figura 3.22 e Figura 3.23, respectivamente. Podemos observar, que o érbio está distribuído de forma homogênea em toda a superfície da blenda dopada com 1% e 4% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$.

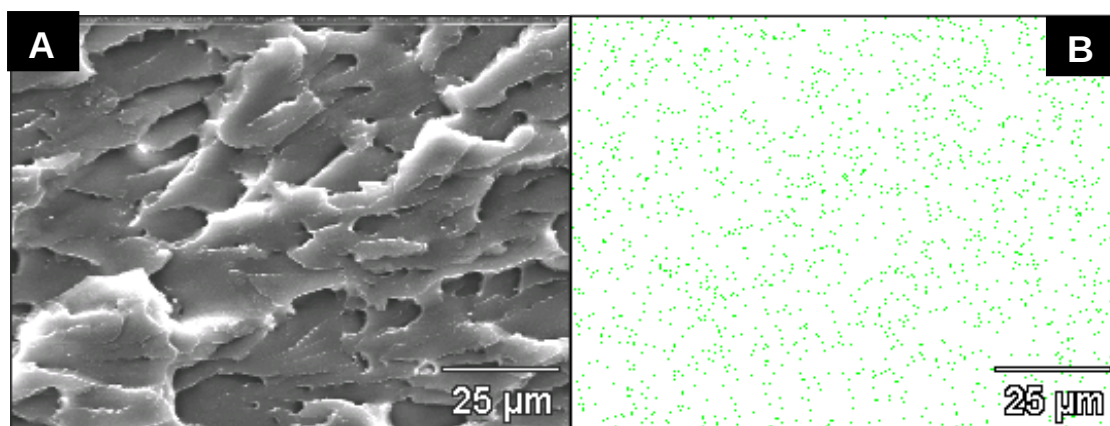


Figura 3.22. Micrografia eletrônica de varredura (A) e mapeamento de érbio(B) para a blenda 60/40 com 1% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$

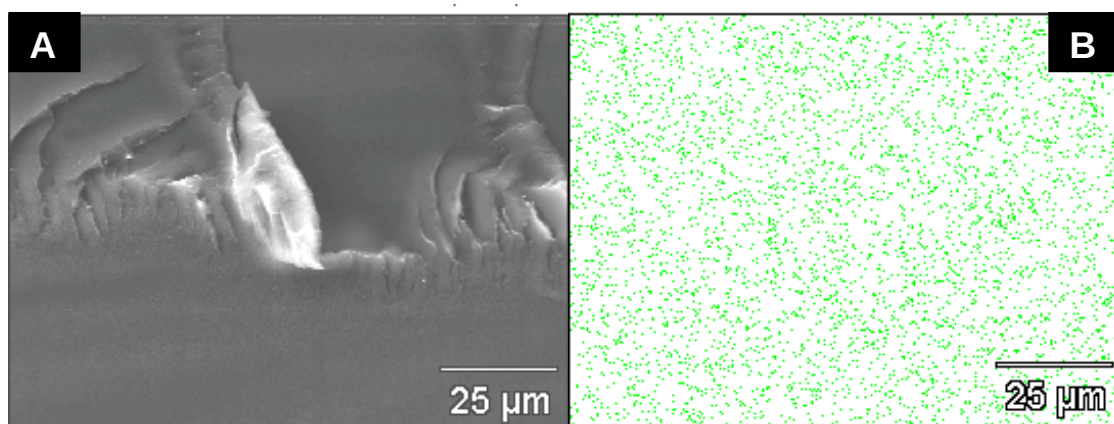


Figura 3.23. Micrografia eletrônica de varredura, (A) e mapeamento de érbio(B) para a blenda 60/40 dopada com 4% $[\text{Er}(\text{acac})_3]$

As Figura 3.24 e Figura 3.25 representam os mapeamentos de érbio para as blendas 20/80 dopadas com 1% e 4% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$. Também podemos verificar uma distribuição homogênea de érbio na superfície da amostra.

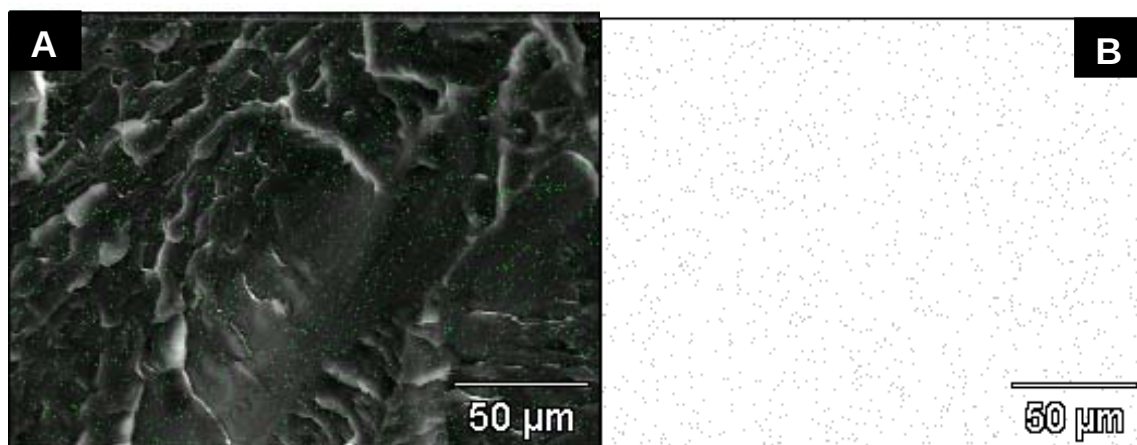


Figura 3.24. Micrografia eletrônica de varredura (A) e mapeamento de érbio(B) para as blenda 20/80 com 1% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$

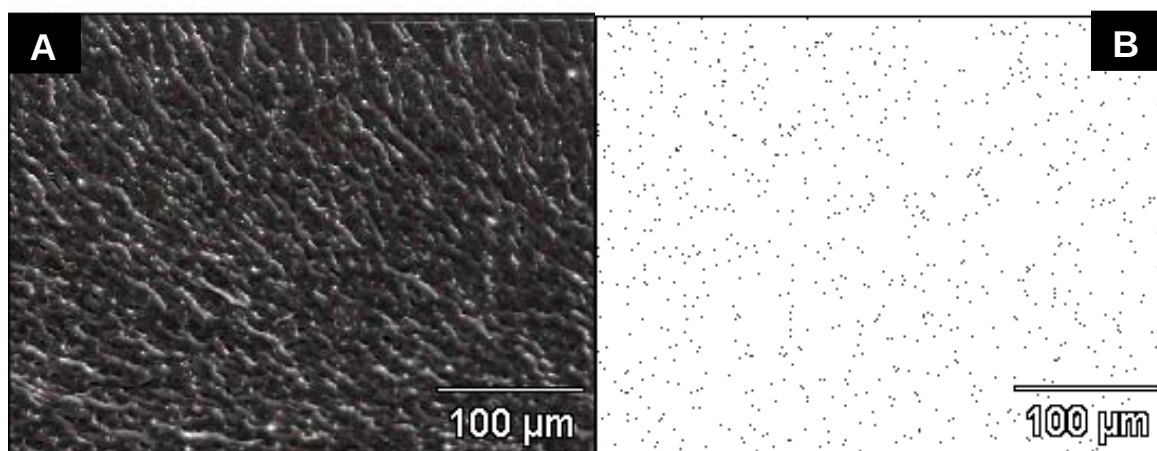


Figura 3.25. Micrografia eletrônica de varredura (A) e mapeamento de érbio (B) para a blenda 20/80 com 4% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$

Por meio das espectroscopias de EDS realizadas para as blendas 60/40 e 20/80 dopadas com 1% e 4% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ é possível verificar que o érbio está distribuído uniformemente em todas as blendas.

Através dos EDS foi possível determinar a composição atômica de carbono, oxigênio e érbio para as blendas 60/40 e 20/80 dopada com 1% e 4% (Tabela 3.4). Podemos observar que tanto para a blenda de 60/40 como para blenda de 20/80 a composição atômica aumenta com a quantidade de érbio na amostra.

Tabela 3.4. Concentração atômica de blendas 20/80 e 60/40 dopadas com 1% e 4% (m/m) $[\text{Er}(\text{acac})_3]$, obtida por EDS

Amostras	Concentração Atômica %		
	C	O	Er^{+3}
Blenda 20/80-1% $[\text{Er}(\text{acac})_3]$	74,7	23,0	0,07
Blenda 20/80-4% $[\text{Er}(\text{acac})_3]$	73,5	26,3	0,14
Blenda 60/40-1% $[\text{Er}(\text{acac})_3]$	81,6	18,2	0,09
Blenda 60/40-4% $[\text{Er}(\text{acac})_3]$	82,5	17,3	0.18

3.1.6. Análise por Espectroscopia Fotoacústica, PAS

Na Figura 3.26(A) são mostrados os espectros fotoacústicos na região UV-VIS (200-800 nm) para as blendas PC/PMMA (60/40) pura e dopadas com 1% - 20% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$. O espectro fotoacústico foi normalizado em 230nm e subtraído do espectro base (Figura 3.26.(B)).

Pode-se verificar que os espectros de PAS para as blendas 60/40 apresentam um máximo de absorção na região de 230-330nm e picos na região de 450, 525, e 625-675 nm, referentes às transições do Er^{+3} do estado $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow (^4\text{F}_{3/2}, ^2\text{H}_{11/2} \text{ e } ^4\text{F}_{9/2})$ o que indica que o acetilacetonato de érbio(III) está interagindo com a blenda.

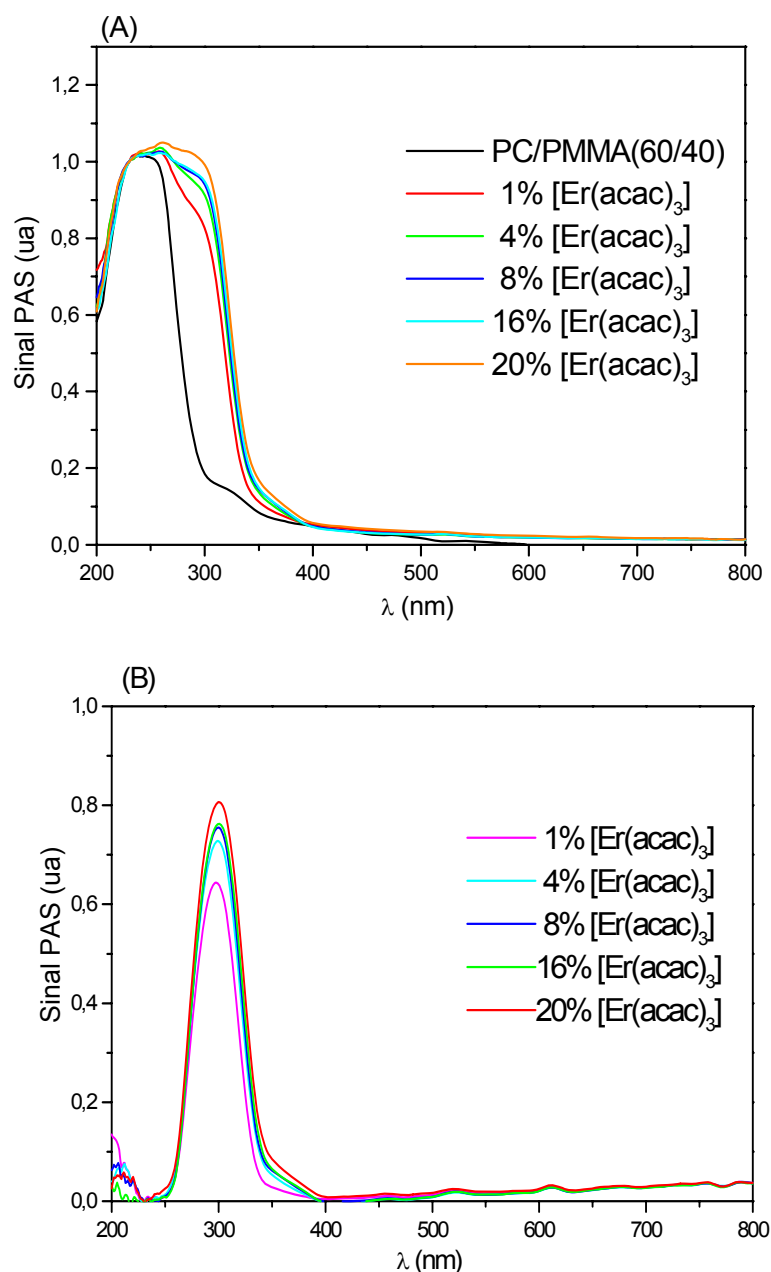


Figura 3.26. Sinal fotoacústico para as blendas 60/40 dopadas com 1%-20% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ (A) e sinal fotoacústico normalizado em 230nm e subtraído do espectro da base(B).

Os espectros fotoacústicos para as blendas 20/80 puras e dopadas com 1-20% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ estão apresentados na Figura 3.27.(A). Os espectros fotoacústicos normalizados em 220nm e subtraídos do espectro base (Figura 3.27.(B)) mostraram um máximo de absorção na região de 250-320nm e bandas em 525, 485 e 650nm correspondente às transições do estado $^4\text{I}_{15/2} \rightarrow (^4\text{F}_{3/2}, ^2\text{F}_{7/2} \text{ e } ^4\text{F}_{9/2})$ referente ao íon do érbio. Observamos que o sinal fotoacústico aumenta com grau

de dopagem do $[\text{Er}(\text{acac})_3]$, sendo que podemos notar uma saturação do sinal acima de 4% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$.

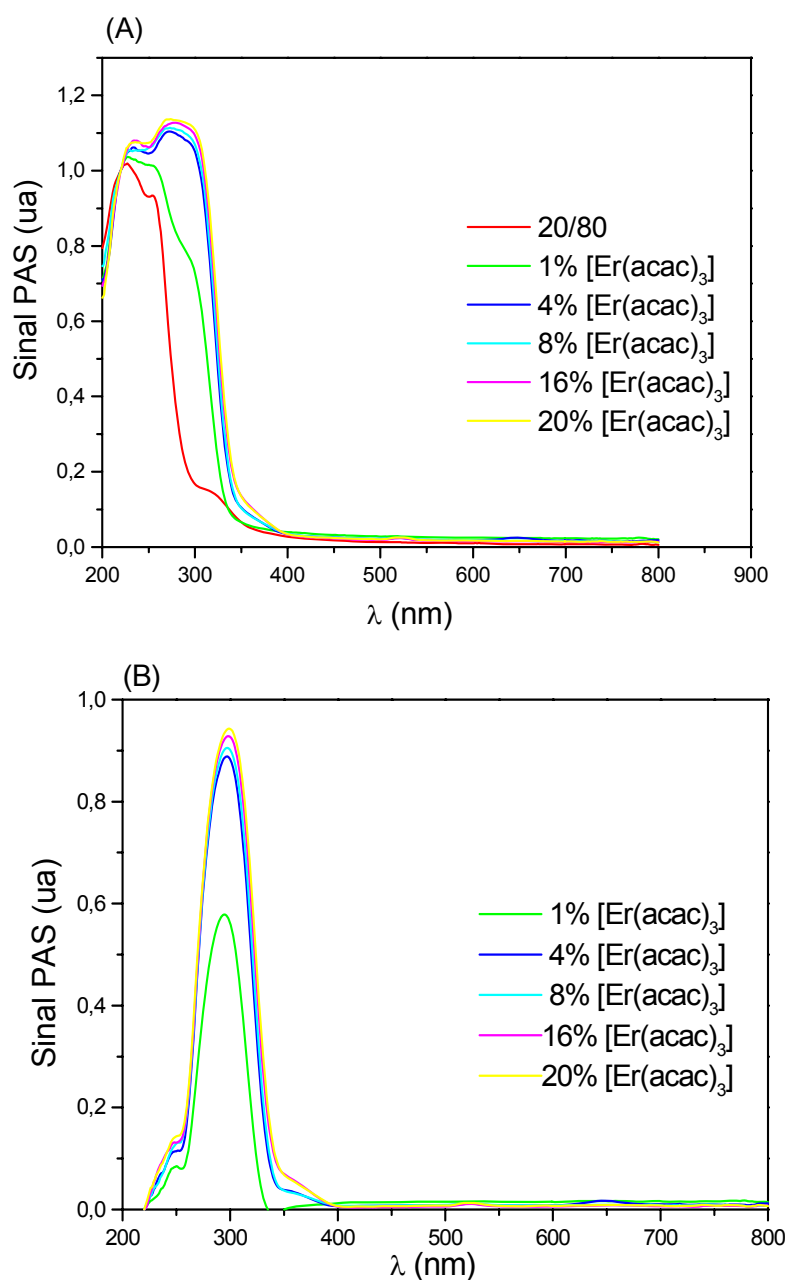


Figura 3.27. Sinal fotoacústico para as blendas 20/80 dopadas com 1%-20% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ (A) e sinal fotoacústico normalizado em 220nm e subtraído do espectro da base(B)

Por meio dos espectros normalizados apresentados nas Figura 3.26.(B) e Figura 3.27.(B) é possível verificar uma tendência do sinal fotoacústico em função da porcentagem de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ (Figura 3.28). Pode-se verificar que as blendas 60/40 (Figura 3.28.(A)) apresentaram uma saturação do sinal do íon na matriz a partir de

4%(m/m) do $[\text{Er}(\text{acac})_3]$. Para as blendas 20/80 (Figura 3.28.(B)) pode-se observar um aumento do sinal até 4%(m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ e uma saturação acima desse valor como descrito anteriormente.

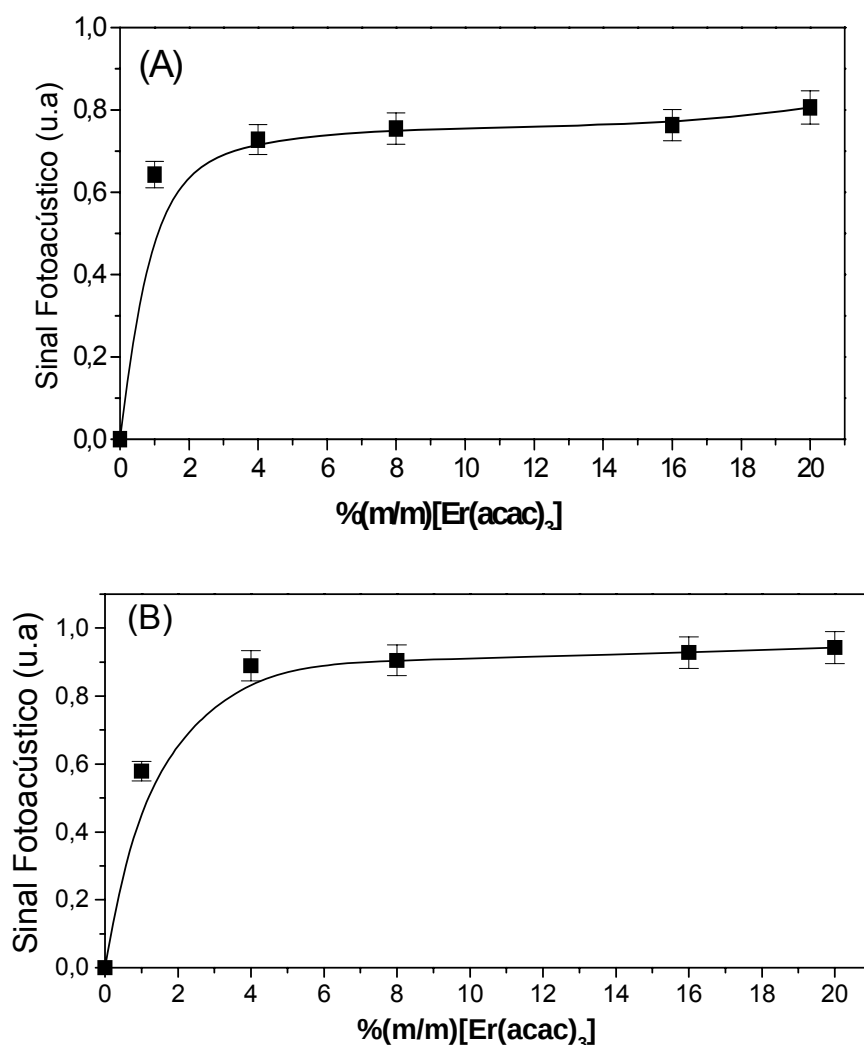


Figura 3.28. Intensidade máxima do sinal fotoacústico em função da concentração de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ para as blendas: (A) 60/40; (B) 20/80

Comparando o valor do sinal fotoacústico representado na Figura 3.29 podemos observar que as blendas 20/80 e 60/40 apresentam valores de sinal fotoacústico equivalente até 2%(m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ e acima desse valor as blendas 20/80 apresentam valores de sinais superiores aos valores observados para as blendas 60/40.

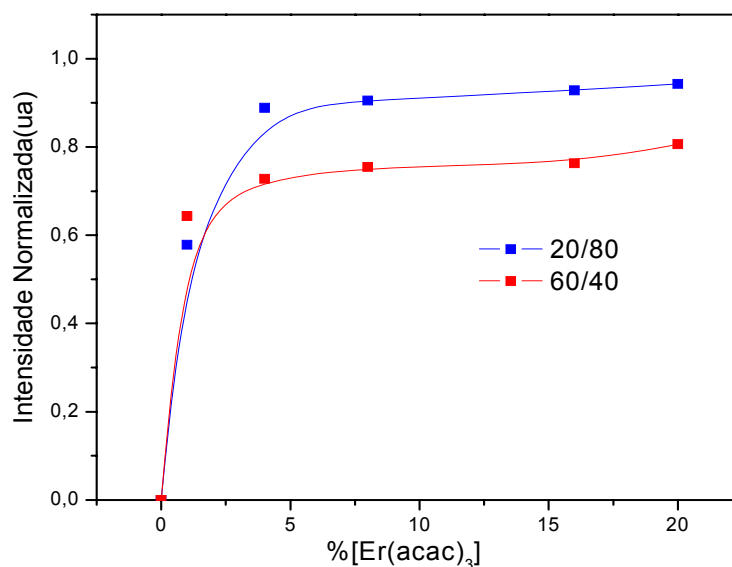


Figura 3.29. Comparação do valor da intensidade máxima do sinal fotoacústico em função da concentração de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ para as blendas 60/40 e 20/80

Através da Figura 3.29 pode-se observar que as blendas PC/PMMA(20/80) apresentaram sinal fotoacústico superior as blendas PC/PMMA(60/40). Isto está relacionado, ao fato, do complexo de terra rara apresentar uma interação mais favorável com a matriz do PC, fazendo com que ocorra uma diminuição da intensidade do sinal nas blendas 60/40 em relação às blendas 20/80 com o aumento da %(m/m) do complexo.

Isso pode estar relacionado, ao fato do complexo estar distribuído de maneira mais homogênea na blenda 20/80, o que faz a absorção do ligante ser mais eficiente. A mesma relação foi observado para as blendas 20/80 e 60/40 dopadas com $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$ e estudadas por Bonzanini, R.et al^[29], que observaram que o complexo de Eu está localizado preferencialmente na fase do policarbonato.

3.1.7. Análise por Espectroscopia de Emissão de Luminescência

Os espectros de emissão das blendas PC/PMMA (60/40) dopadas com 8%-20% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ e blendas PC/PMMA (20/80) dopadas com 1-20%(m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ estão apresentados nas Figura 3.30.(A) e Figura 3.30.(B). Os espectros foram realizados a temperatura ambiente e registrados no intervalo de 800-1700nm. Na Figura 3.30.(A) observamos banda na região de 1550nm que são bandas características do Er^{+3} e correspondem às transições de $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Este

comprimento de onda é o padrão para a aplicação em lasers. Podemos verificar também a presença de bandas na região de 980nm que correspondem às bandas de emissão da matriz polimérica juntamente com a banda de emissão característica da transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ do érbio. O sinal do pico na região de 980nm referente da matriz diminui com aumento da concentração de érbio nas blendas dopadas, o mesmo comportamento pode ser observado para o pico de emissão em 1300nm da blenda pura em relação às blendas dopadas.

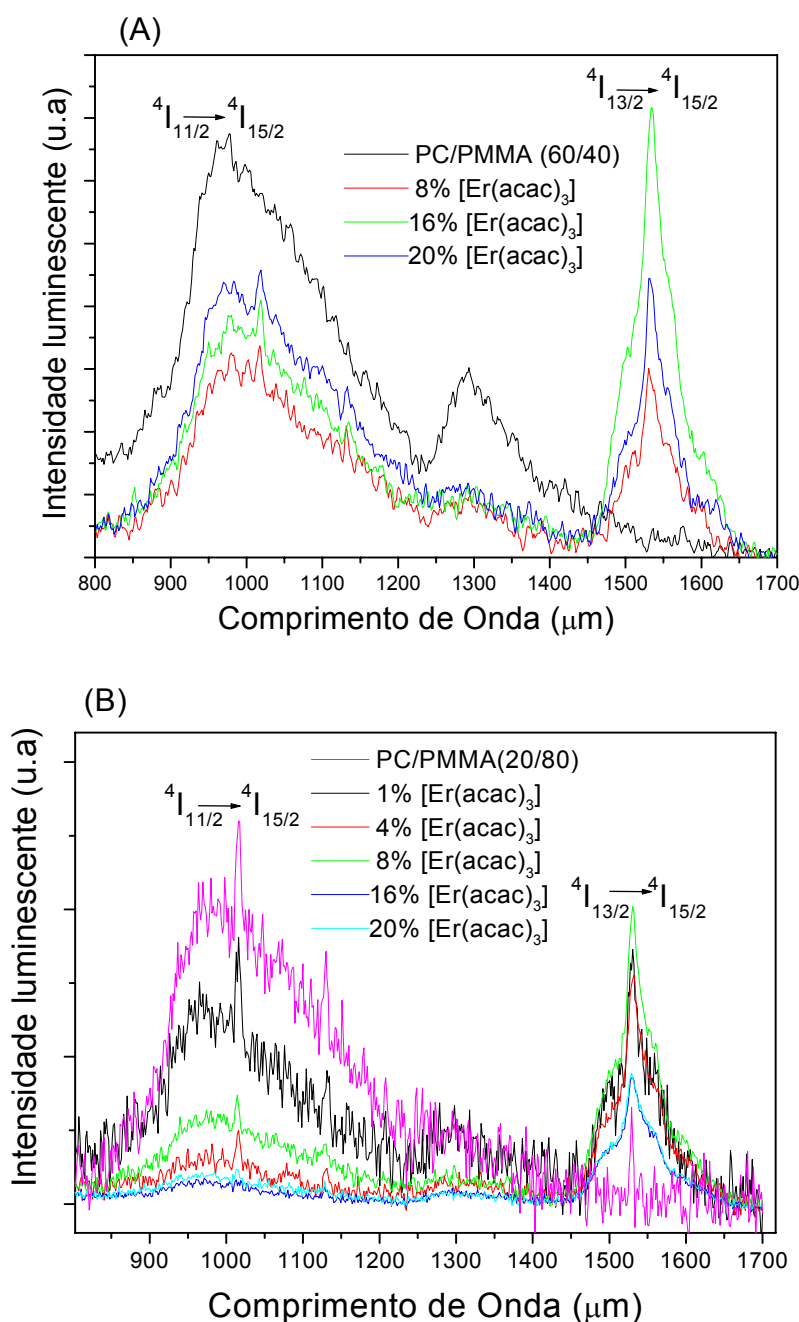


Figura 3.30. Espectro de emissão para as blendas 60/40 dopadas com 8-20% de [Er(acac)₃](A) e blendas 20/80 dopadas com 1-20% de [Er(acac)₃] (B)

Nas Figura 3.31 e Figura 3.32 são apresentadas os espectros de absorção das blendas 60/40 e 20/80 puras e dopadas com 8, 16 e 20%(m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$. Por meio das Figuras observam-se bandas marcadas de 1 a 7 que indicam absorções referentes ao espectro do érbio correspondentes as transições do estado $^4\text{I}_{15/2}$ para os estados $^1\text{F}_{7/2}$, $^4\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$, $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{9/2}$, $^4\text{I}_{11/2}$, e $^4\text{I}_{13/2}$, respectivamente conforme mostrado na Figura 1.1 [73]. Os picos não demarcados correspondem à absorção da matriz, onde se pode observar que as blendas puras não apresentaram os picos referentes às transições do érbio, o que indica a interação do complexo na matriz polimérica.

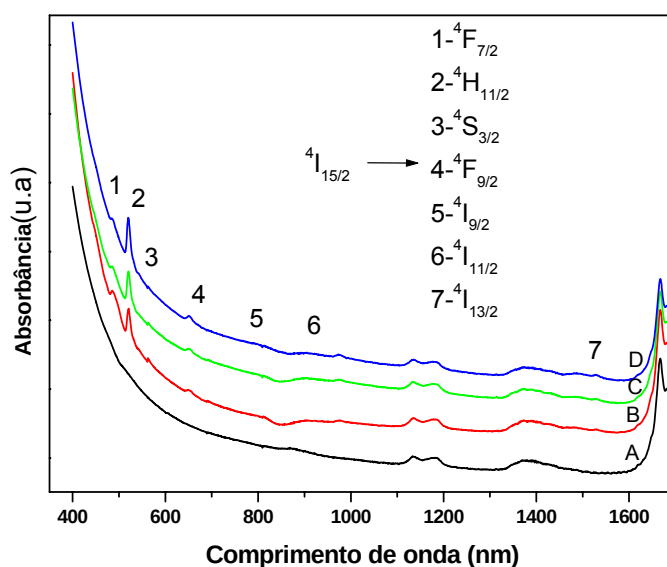


Figura 3.31. Espectros de absorção para as amostras de blendas 60/40: (A) pura e dopadas com, (B) 8% (C) 16% e (D) 20% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$

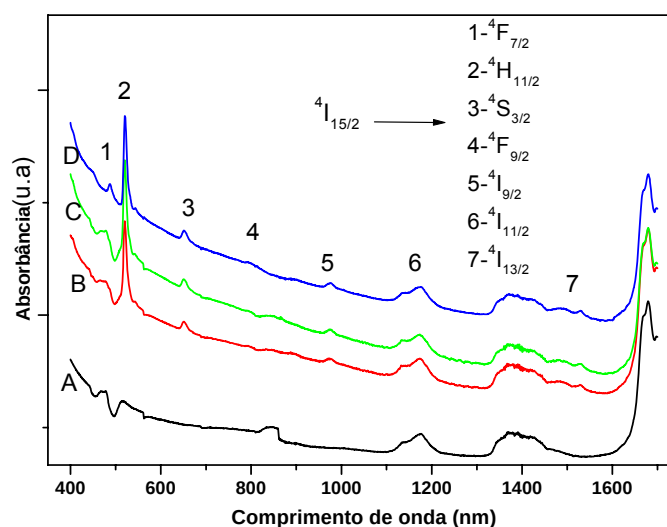


Figura 3.32. Espectros de absorção para amostras de blendas 20/80: (A) pura e dopadas com (B) 8% (C) 16% e (D) 20% de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$

3.2. Resultados e discussão das blendas de PC/PMMA(20/80 e 60/40) dopadas com $[Tb(acac)_3]$

Na Figura 3.33, pode ser visualizado amostras de blendas 20/80 pura (A) e dopada com 20%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ (B), foi verificado, que tanto as blendas puras como as dopadas eram transparentes .

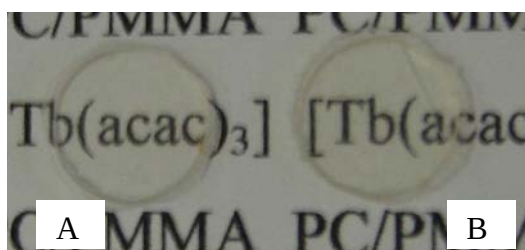


Figura 3.33: Fotos de amostras de blendas PC/PMMA (20/80) pura (A) e dopada com 20%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ (B)

3.2.1. Análise por espectroscopia na região do infravermelho

Espectros na região do infravermelho dos polímeros PC e PMMA puros e dopados com 8%(m/m) de acetilacetato de térbio(III) são apresentados nas Figura 3.34(A) e Figura 3.34(B). Foi possível observar no espectro do PMMA uma pequena alteração na região de $1580 - 1630\text{cm}^{-1}$ referente ao acetilacetato, conforme foi observado para as blendas dopadas com érbio(III). Para o PC não foi possível observar diferença dos espectros do polímero dopado em relação ao do polímero puro.

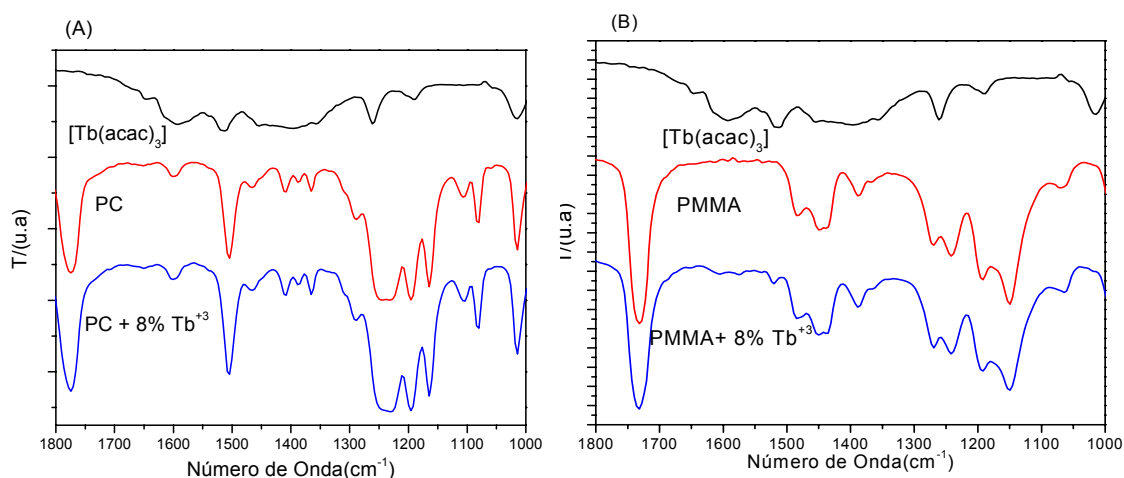


Figura 3.34: Espectros de FTIR do PC (A) e PMMA(B) puros e dopados com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$

Espectros na região do infravermelho (FTIR) das blendas 20/80 e 60/40 puras e dopadas com diferentes quantidades de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ são apresentados nas Figura 3.35 e Figura 3.36, respectivamente. Os espectros foram ampliados na região de $2000\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ (Figura 3.35.(B) e Figura 3.36.(B)). Conforme já observado para as amostras com érbio (III), pode ser verificado, um aumento de intensidade na região de aproximadamente 1596 cm^{-1} que é atribuído ao grupamento $\text{C}=\text{O}$ do acetilacetonato, indicando a incorporação do complexo nas blendas.

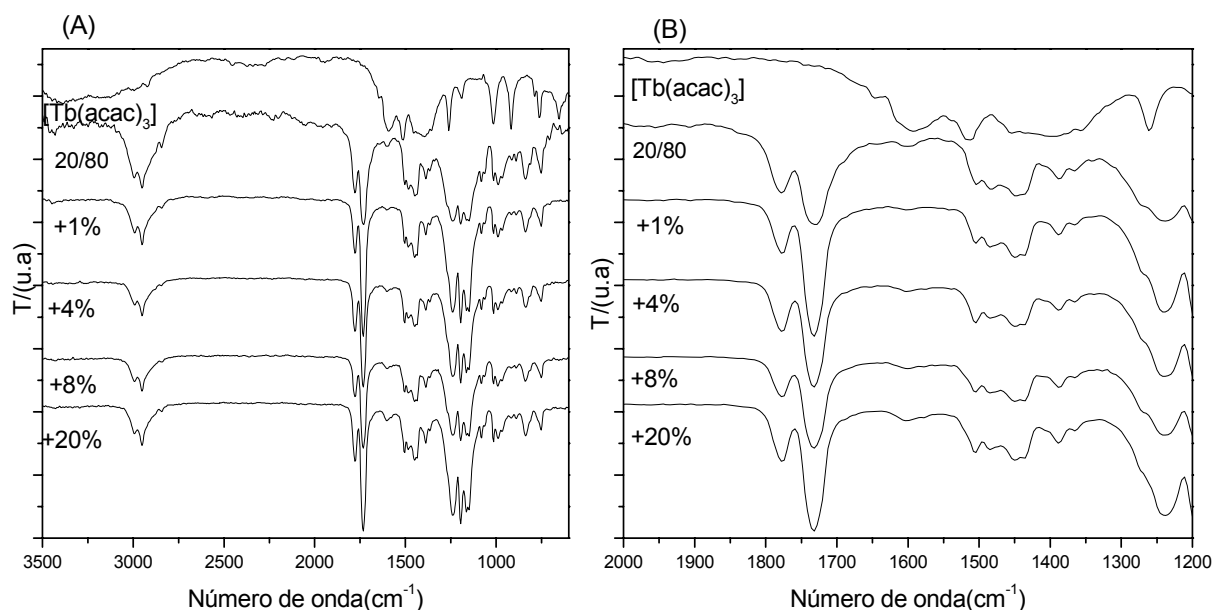


Figura 3.35: Espectro de FTIR das blendas de PC/PMMA (20/80) puras e dopadas com 1-20%(m/m)de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ (A). Ampliação da região entre $2000\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ (B)

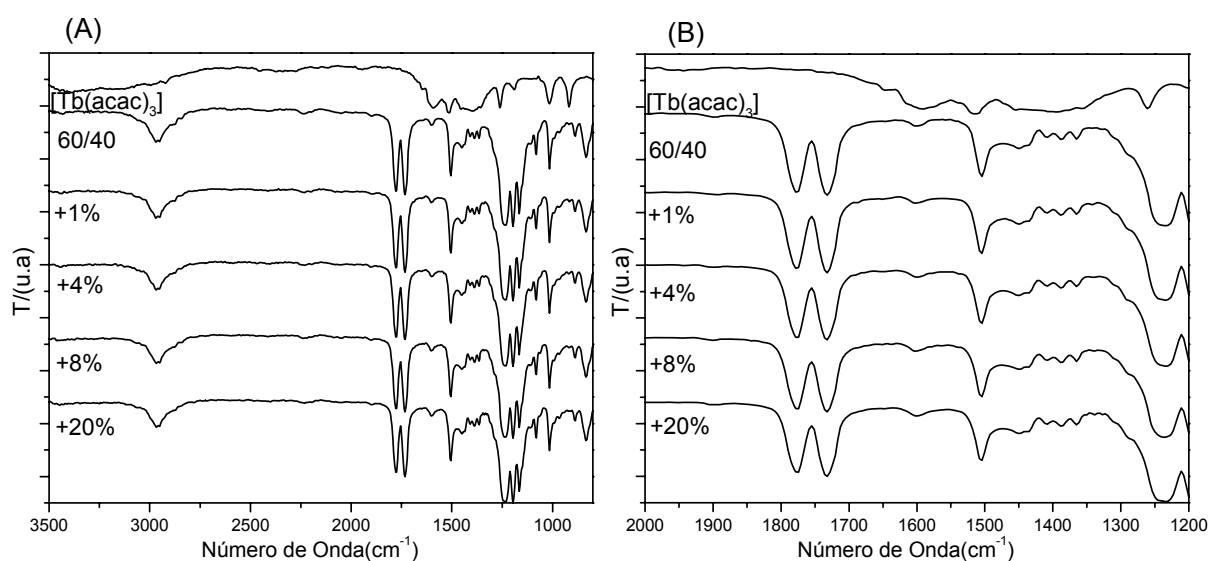


Figura 3.36: Espectro de FTIR das blendas de PC/PMMA (60/40) puras e dopadas com 1-20%(m/m) de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ (A). Ampliação da região entre $2000\text{-}1200\text{cm}^{-1}$ (B)

Na Figura 3.37 são mostrados os espectros do $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ e das blendas PC/PMMA pura e dopada com 50%(m/m) de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$. Através dessas figuras podemos verificar um aumento da intensidade do pico na região de 1598cm^{-1} característico do ligante acetilacetato.

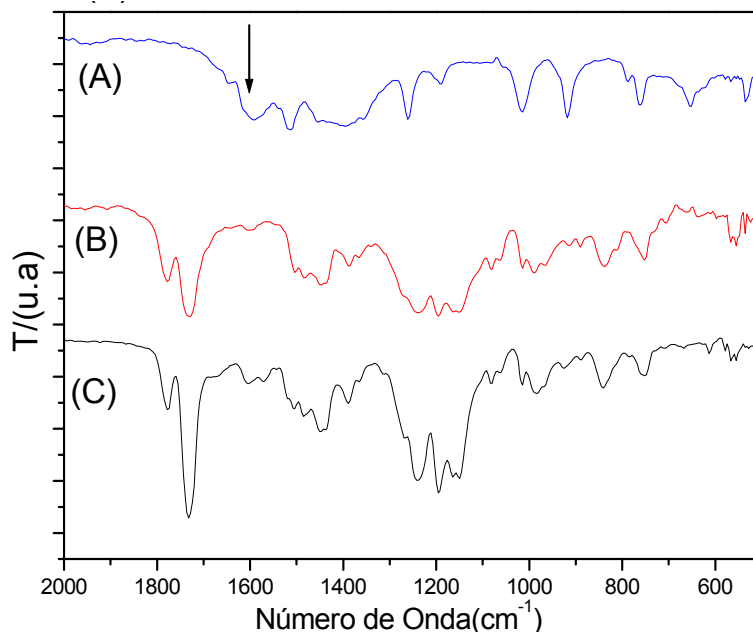


Figura 3.37: Espectros de FTIR de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ de blendas de PC/PMMA (20/80) pura (B) e dopadas com 50%(m/m) de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$. (C)

3.2.2. Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC

Curvas de DSC para os polímeros PC puros e dopados com 8%(m/m) de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ são apresentadas nas Figura 3.38.(A) e Figura 3.38.(B), respectivamente. É possível verificar que a presença do complexo de acetilacetato de térbio(III) proporcionou um aumento na temperatura de transição vítrea (T_g) do PMMA de 3,25%, enquanto que para o PC houve um decréscimo de 4,76%.

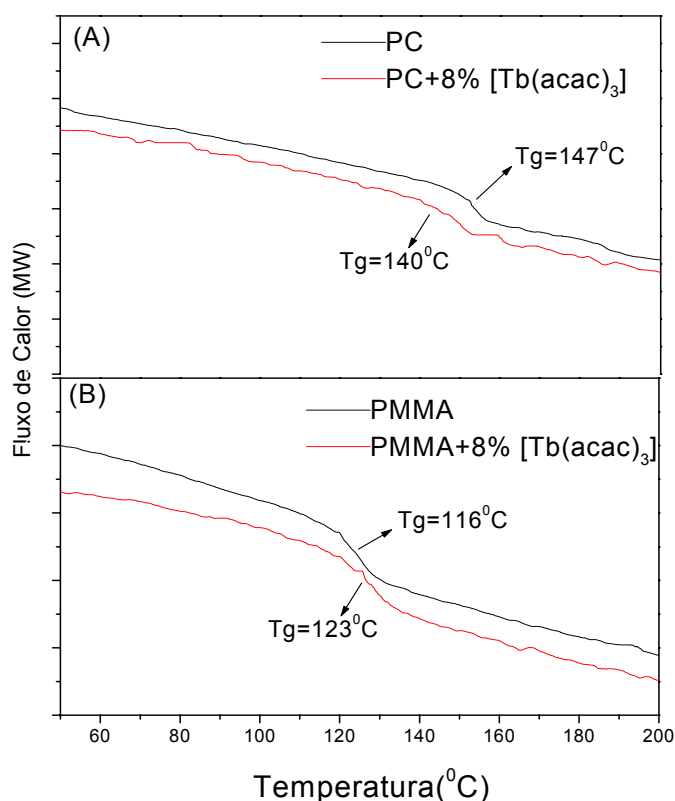


Figura 3.38: Curva de DSC dos filmes de PC (A) e PMMA(B) puros e dopados com 8% de [Tb(acac)₃]. Fluxo de N₂ de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min

Na Figura 3.39 pode se observar que a T_g das blendas com maiores teores de PC (Figura 3.39.(A)) diminui com a adição do complexo ao passo que a T_g das blendas com menor quantidade de PC (Figura 3.39.(B)) aumenta com a adição do acetilacetonato de térbio (III). Esse mesmo efeito foi observado para as blendas dopadas com érbio (III), indicando que o complexo de térbio (III) também está atuando como plastificante para o PC e blendas PC/PMMA (60/40). Pode se observar que as blendas apresentaram apenas uma única T_g com valores intermediários aos polímeros puros indicando que as blendas apresentam miscibilidade.

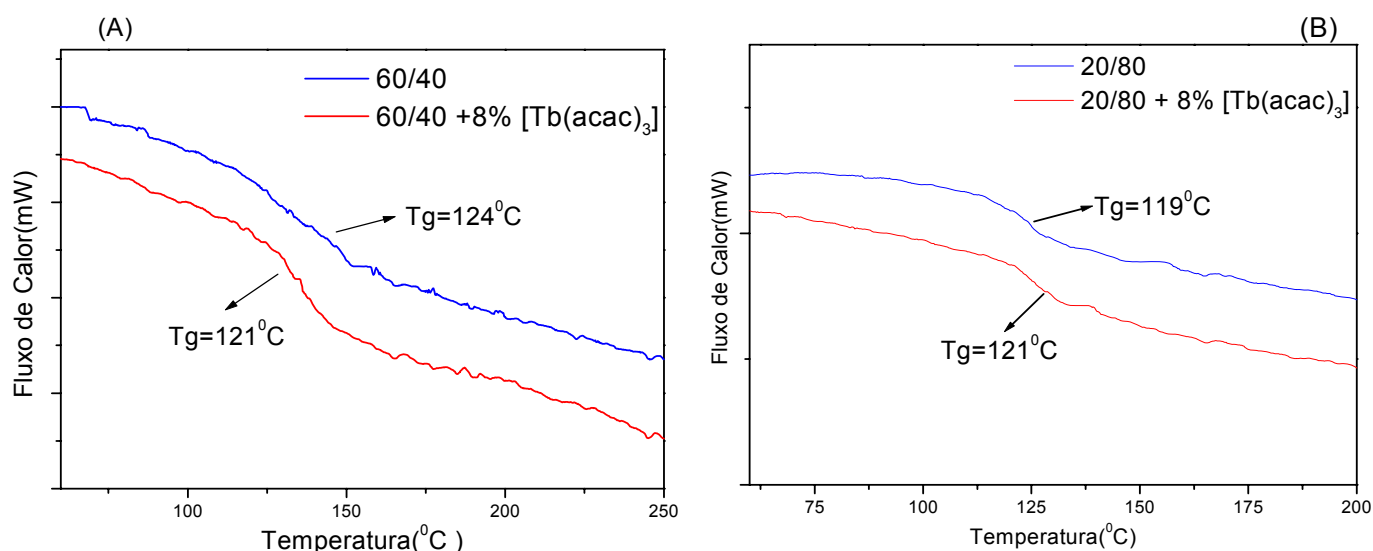


Figura 3.39: Curva de DSC dos filmes para as blendas 60/40(A) e 20/80 (B) puras e dopadas com 8%(mm) de [Tb(acac)₃]. Fluxo de N₂ de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min

3.2.3. Análise Térmica, TGA

A curva de decomposição do acetilacetonato de térbio (III) está representada na Figura 3.40 onde podemos perceber perda de 12% de massa na região de 49-146°C referente à perda de três molécula de água, no intervalo de 199-667°C temos a perda de três moléculas de acetilacetonato referente à perda de 52% de massa e os 36% de massa restante são equivalente ao composto inorgânico de térbio.

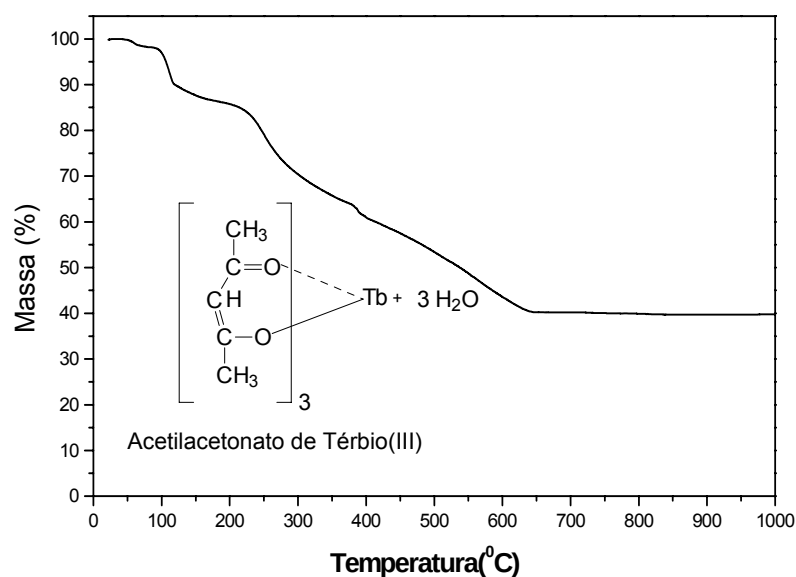


Figura 3.40: Curva de perda de massa do acetilacetonato de térbio (III). Fluxo de N₂ de 20mL/min e taxa de aquecimento de 10°C/min

Na Figura 3.41 estão apresentadas as curvas de perda de massa em função da temperatura para as blendas 20/80 pura e dopadas. A presença do complexo na blenda provoca um aumento de estabilidade da blenda, como mostrado para as blendas dopados com érbio(III), sendo que a blenda com 8% apresentou uma melhor estabilidade em relação às demais.

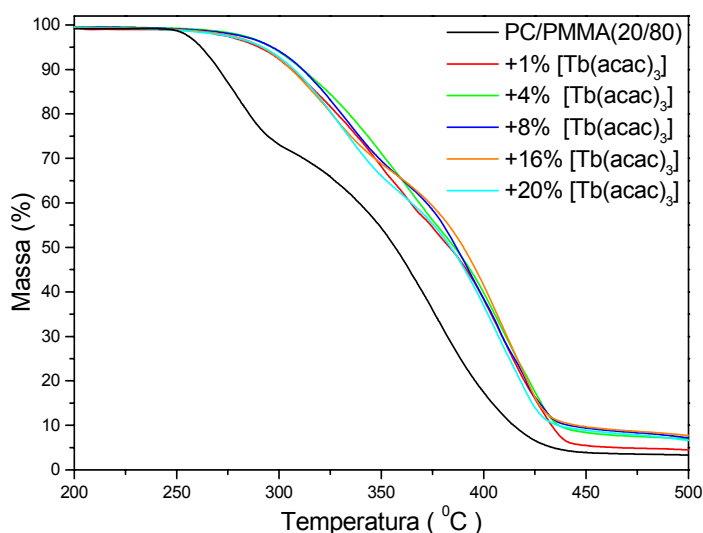


Figura 3.41: Curvas de perda de massa em função da temperatura para as blendas PC/PMMA 20/80 dopadas com diferentes quantidades de $[Tb(acac)_3]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$

Para as blendas 60/40 (Figura 3.42) verificamos que a presença do complexo provoca uma diminuição na estabilidade das blendas, sendo que, a blenda com menor quantidade do complexo (1%) apresentou uma estabilidade térmica superior as das demais blendas dopadas.

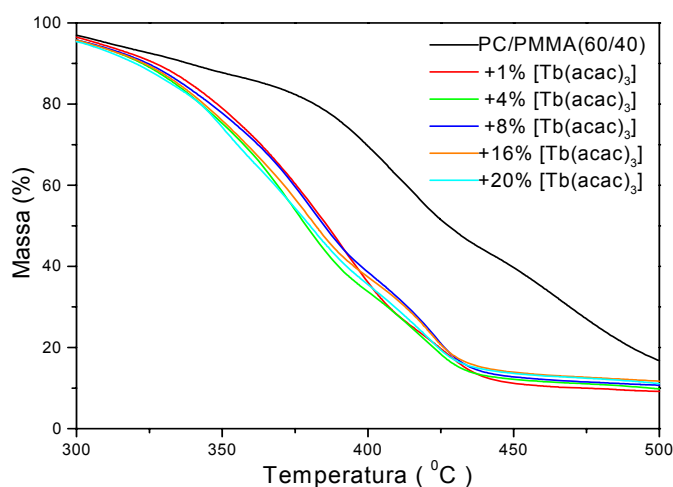


Figura 3.42: Curvas de perda de massa em função da temperatura para as blendas PC/PMMA 60/40 dopadas com diferentes quantidades de $[Tb(acac)_3]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^{\circ}C/min$

As curvas de decomposição térmicas das blendas 20/80 e 60/40 e polímeros dopados com 8% (m/m) de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ são apresentadas na Figura 3.43.

Na Figura 3.43.(A) podemos notar que o PC puro apresentou uma estabilidade térmica superior às demais, sendo que a presença do complexo faz com que ocorra uma diminuição na decomposição térmica dos materiais. Para as blendas com maior quantidades de PC, no caso a blenda 60/40, notamos que a presença do acetilacetonato de térbio(III) provoca uma diminuição na estabilidade da blenda. Para o PMMA (Figura 3.43.(B)) pode ser observado que o polímero dopado apresenta uma temperatura de decomposição mais alta que o polímero puro. A presença do complexo nas blendas com menor quantidade de PMMA (20/80) proporciona um aumento na estabilidade do material.

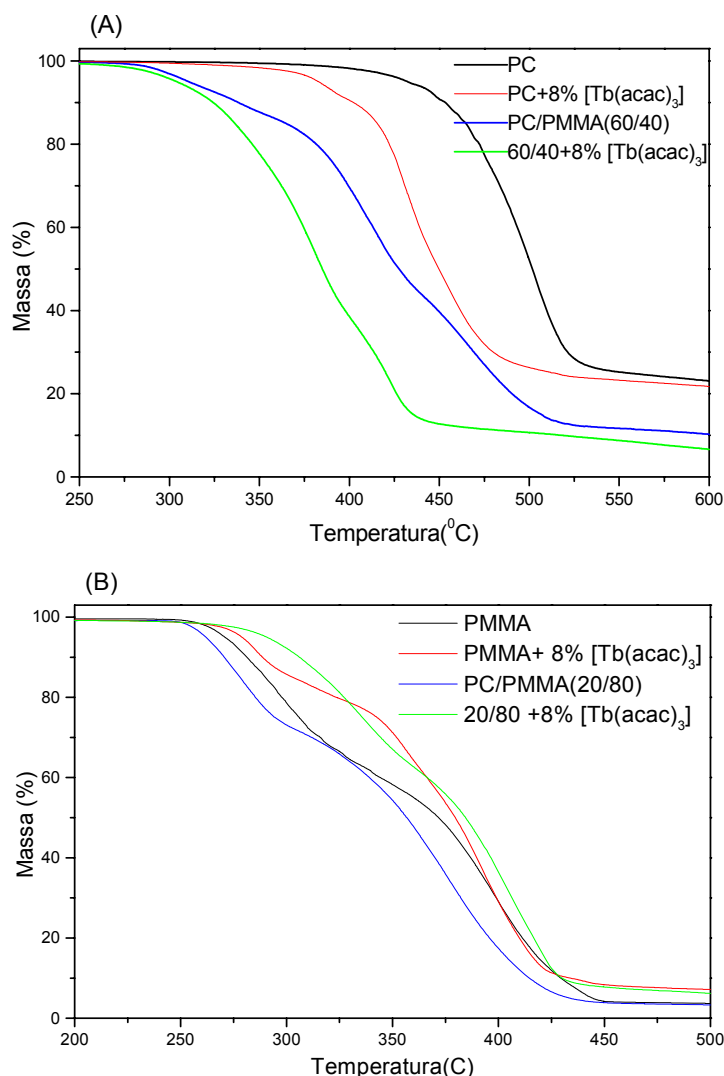


Figura 3.43: Curvas de decomposição térmicas do PC e blenda 60/40 pura e dopados com 8%(m/m) de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ (A); e PMMA e blenda 20/80 pura e dopada com 8%(m/m) de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ (B)

As perdas de massa das blendas PC/PMMA dopadas foram calculadas por meio da soma das temperaturas de perda de massa dos polímeros puros PC, PMMA e do acetilacetato de térbio (III) puro considerando as respectivas razões mássicas (valores teóricos). Curvas de perda de massa experimental e calculada para os polímeros puros e dopados com 8% de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ estão apresentadas na Figura 3.44. Observamos que os valores de perda de massa calculados teoricamente para o PC (Figura 3.44.(A)) são superiores aos valores de perda de massa obtidos experimentalmente, enquanto que, os valores da curvas de perda de massa calculadas para o PMMA (Figura 3.44B) apresentaram valores inferior que as curvas obtidas experimentalmente até 401°C , acima desse valor as curvas calculadas apresentaram resultados superior às curvas obtidas experimentalmente.

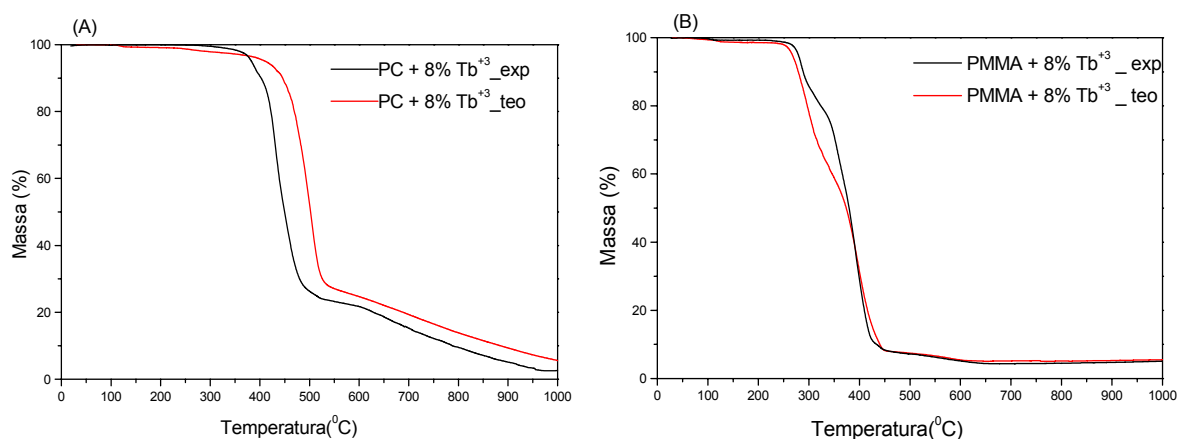


Figura 3.44: Curva de perda de massa experimental(exp) e teórica(teo) para o PC (a) e PMMA (b) e dopado com 8% de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$

Na (Figura 3.45) observamos a perda de massa teórica e experimental de blendas 60/40(Figura 3.45.(A)) e 20/80(Figura 3.45.(B)) dopadas com 8%(m/m) de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$. Pode-se verificar que a curva de perda de massa das blendas 60/40 obtidas teoricamente apresentaram valores superiores às curvas de perda de massa obtida experimentalmente até 27% de perda de massa. Acima desse valor as curvas obtidas experimentalmente apresentaram resultados superiores às curvas calculadas. A blenda 20/80 pura (Figura 3.45.(B)) mostra que a curva de perda de massa calculada apresentaram valores superiores que os valores das curvas experimentais.

As curvas de perda de massa das blendas 60/40 e 20/80 dopadas com 8%(m/m) de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ mostram que a curva de perda de massa realizada experimentalmente para a blenda 60/40 dopada apresentou resultado superior a

curva calculada até a temperatura de 340^oC. Já as blendas 20/80 mostraram que a curva de perda de massa realizada experimentalmente apresentaram valores superior as curvas calculadas até 360^oC.

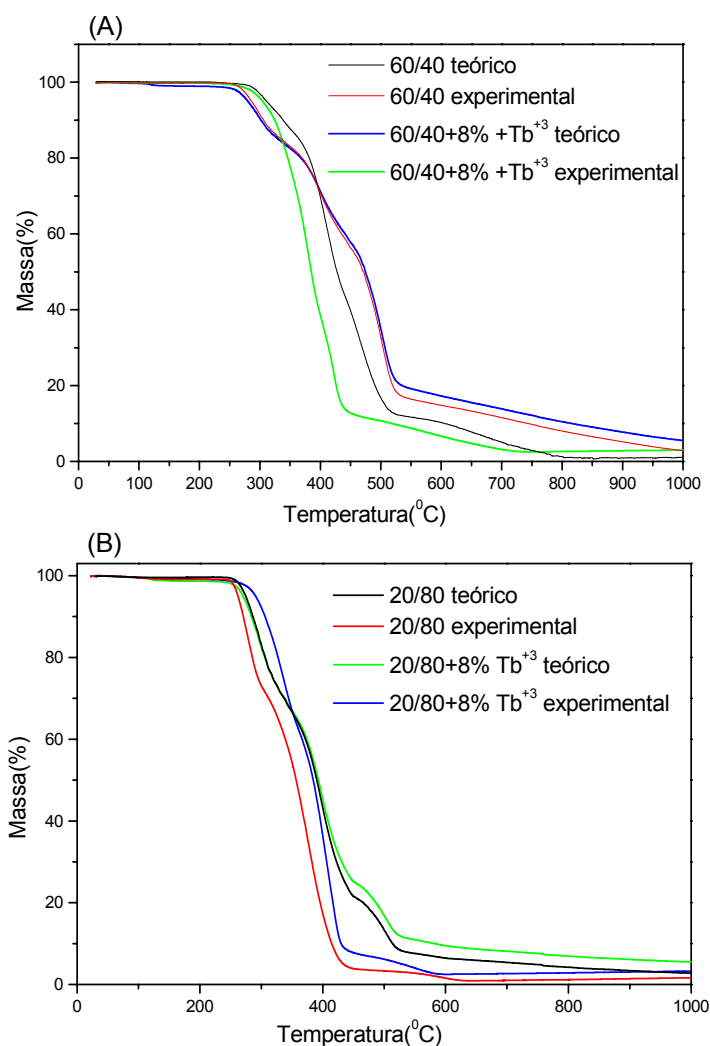


Figura 3.45: Curva de perda de massa experimental e teórica de blendas 60/40 e 20/80 puras e dopadas com 8%(m/m) de [Tb(acac)₃] calculadas teóricas e experimentalmente

Foi construída uma tabela (Tabela 3.5) com a temperatura de decomposição de blendas 20/80, 40/60, 50/50, 60/40 e 80/20 puras e dopadas com 8%(m/m) de [Tb(acac)₃] e também dos respectivos polímeros PC e PMMA puros e dopados nas mesmas quantidades do complexo.

Tabela 3.5: Temperatura de decomposição para blendas puras e dopadas com 8%(m/m) de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ em perda de massa de 10%, 40% e 60% de massa

Amostras	Temperatura (°C) 10% de perda de massa	Temperatura (°C) 40% de perda de massa	Temperatura (°C) 60% de perda de massa
PMMA	281	344	386
20/80	270	339	370
40/60	281	366	394
50/50	310	393	421
60/40	344	415	455
80/20	352	435	462
PC	474	493	509
PMMA-8% $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$	288	366	389
20/80-8% $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$	311	371	398
40/60-8% $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$	306	369	410
50/50-8% $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$	316	361	402
60/40-8% $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$	324	374	397
80/20-8% $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$	322	371	394
PC - 8% $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$	402	439	461

Pelos dados da Tabela 3.5 foi construído um gráfico (Figura 3.46) das temperaturas de perda de massa em 10% em relação a porcentagem de PC na composição das blendas. Por meio da Figura 3.46, observamos um comportamento semelhante às amostras dopadas com érbio(III), onde as blendas puras com quantidades de PC inferior a 50%, apresentaram decomposição térmica menor que as blendas dopadas, ao passo que, as blendas puras com quantidade de policarbonato superior a 50% de massa, mostraram uma temperatura de decomposição maior que as blendas dopadas.

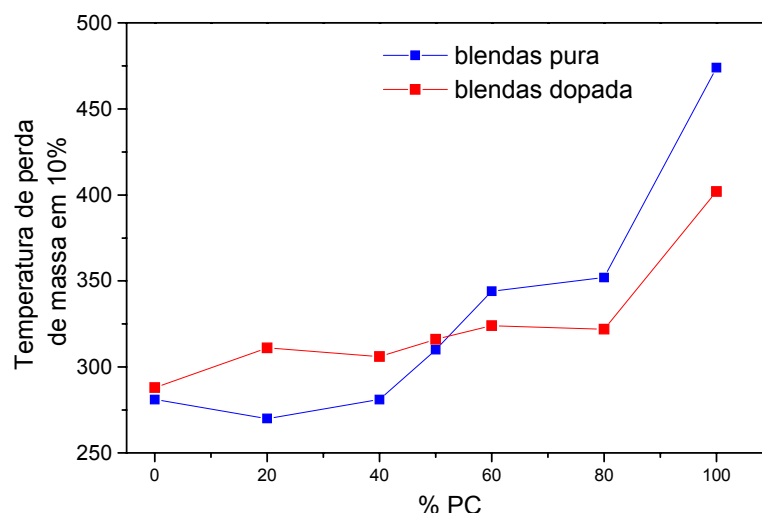


Figura 3.46: Temperatura de perda de massa em 10% para blendas com diferentes quantidades de PC pura e dopadas com 8% de $[Tb(acac)_3]$

Estes dados estão em boa concordância com os dados de estabilidade térmica dos polímeros puros e dopados com o $[Tb(acac)_3]$, da mesma maneira como foi observado para as amostras dopadas com érbio(III). Onde se pode verificar que o dopante acarreta uma queda na estabilidade térmica do PC, mostrando a preferencial localização do dopante no PC.

3.2.4. Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV

As micrografias de fraturas dos polímeros PMMA e PC puros e dopados com 8% (m/m) $[Tb(acac)_3]$ estão representadas nas Figura 3.47 e Figura 3.48. As análises das figuras mostram que a presença do acetilacetonato de térbio (III) faz com que as morfologias dos polímeros se tornem mais homogênea quando comparadas à dos polímeros puros. Para as blendas 20/80 (Figura 3.49) foi possível verificar que à medida que adicionamos o complexo na blenda, a morfologia do material apresenta uma menor separação de fase do que a blenda pura. Se observarmos a blenda 20/80 dopada com 16%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$, podemos notar que a sua morfologia é bem mais uniforme que da blenda pura e também que das blendas dopadas com menor quantidade do complexo. Também podemos dizer que a presença do $[Tb(acac)_3]$ provoca uma melhora bem mais intensa na morfologia das blendas 20/80 do que a presença do complexo de $[Er(acac)_3]$ (Figura 3.19).

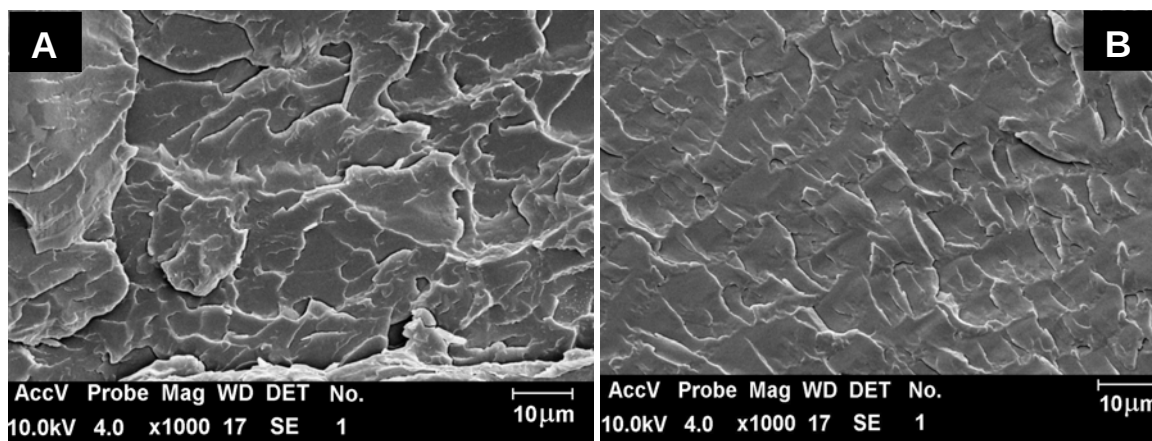


Figura 3.47: Micrografias eletrônicas de varredura do PMMA puro (A) e dopado com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ (B)

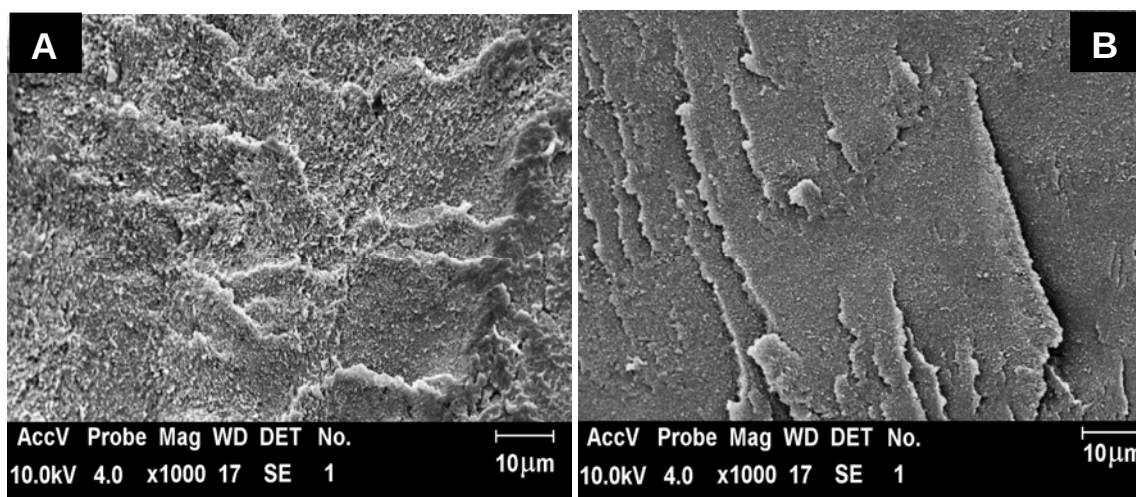


Figura 3.48: Micrografias eletrônicas de varredura do PC puro (A) e dopado com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ (B)

Para as blendas 20/80 (Figura 3.49) foi possível verificar que à medida que adicionamos o complexo na blenda a morfologia do material apresenta uma menor separação de fase do que a blenda pura. Se observarmos a blenda 20/80 dopada com 16%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ podemos notar que a sua morfologia é bem mais homogênea que a blenda pura e dopadas com menor quantidade do complexo. Também podemos dizer que a presença do $[Tb(acac)_3]$ provoca uma melhor homogeneidade na morfologia das blendas 20/80 do que a presença do complexo de $[Er(acac)_3]$ (Figura 3.19).

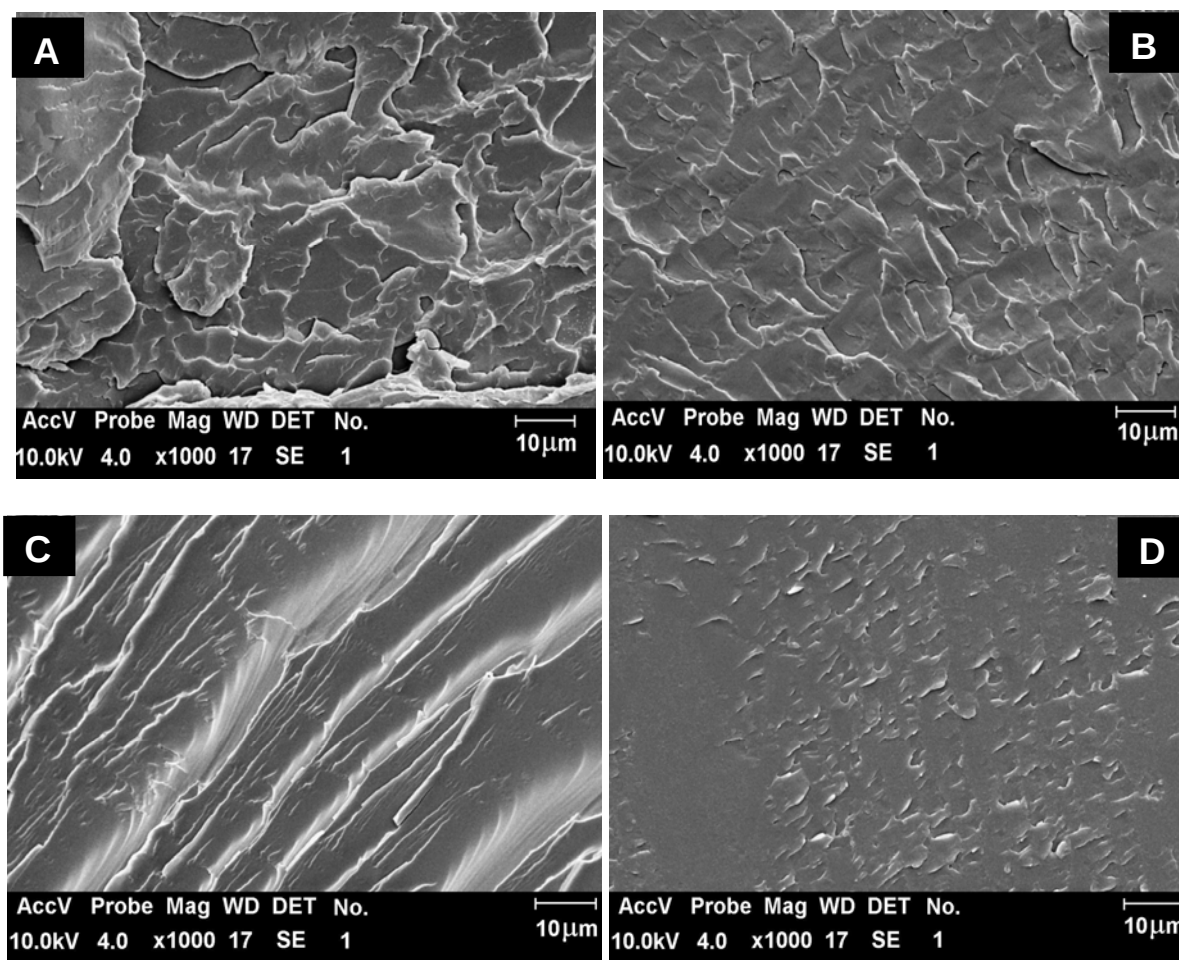


Figura 3.49: Micrografias eletrônicas de varredura de blendas PC/PMMA (20/80) pura (A) e dopadas com 1% (B), 8%(C) e 16% (D) de [Tb(acac)₃]

Na Figura 3.50 estão apresentadas às micrografias de fraturas das amostras de blendas de PC/PMMA (60/40) puras e dopadas com 1%, 8% e 16% de acetilacetato de térbio(III). Pode ser observado que as blendas dopadas, apresentaram uma morfologia mais uniforme do que a blenda pura e das blendas 20/80. A presença do complexo de térbio (III), fez com que a morfologia das blendas 60/40, apresentasse uma melhor uniformidade, quando comparado às blendas 60/40 dopados com o complexo de érbio (III) (Figura 3.20).

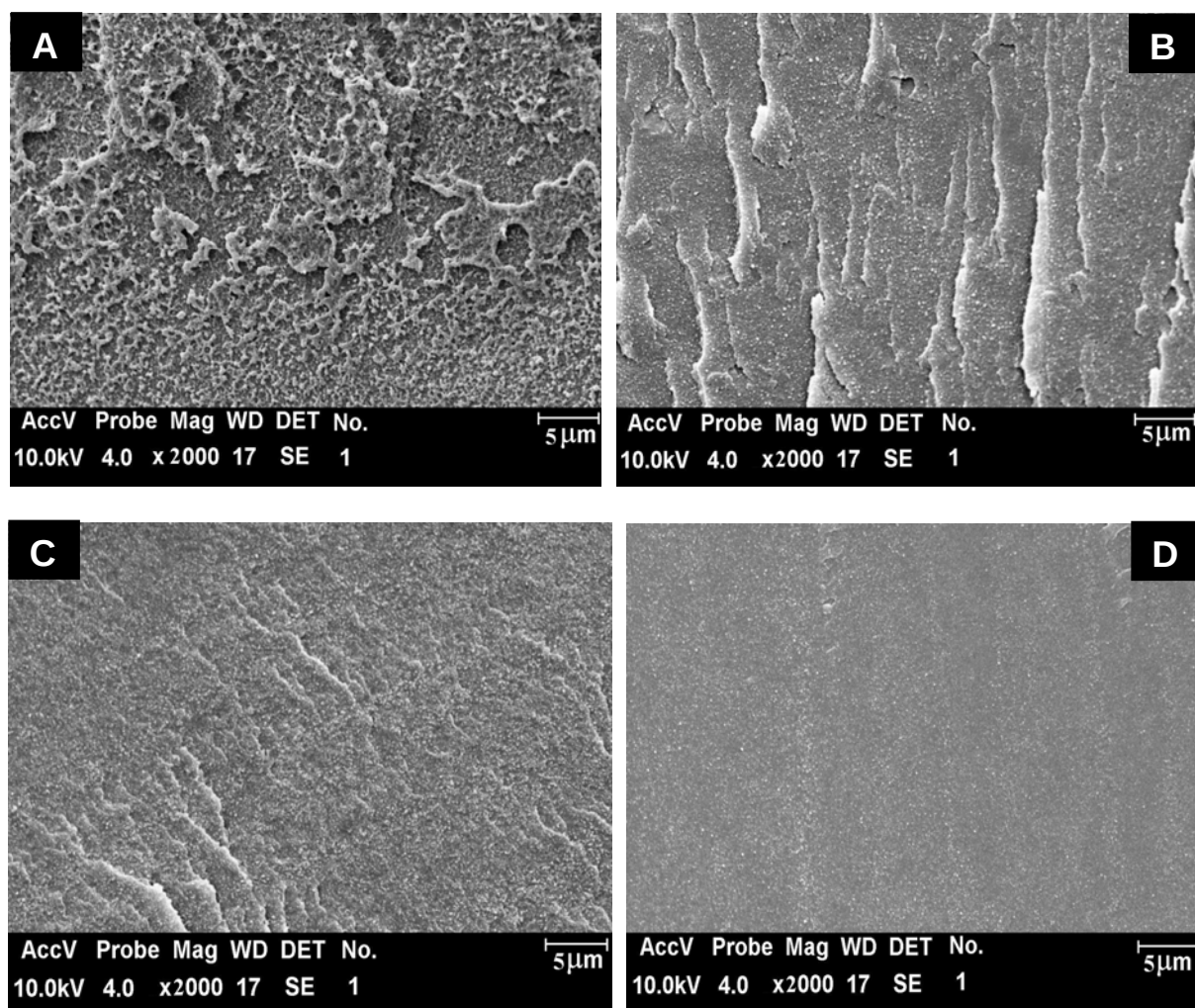


Figura 3.50: Micrografias eletrônicas de varredura de blendas PC/PMMA(60/40) pura(A) e dopadas com 1%(B), 8%(C) e 16% (D) de $[Tb(acac)_3]$

3.2.5. Espectroscopia de EDS

O espectro de EDS da superfície da fratura de blenda PC/PMMA (60/40) dopada com 4% de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ é mostrado na Figura 3.51.

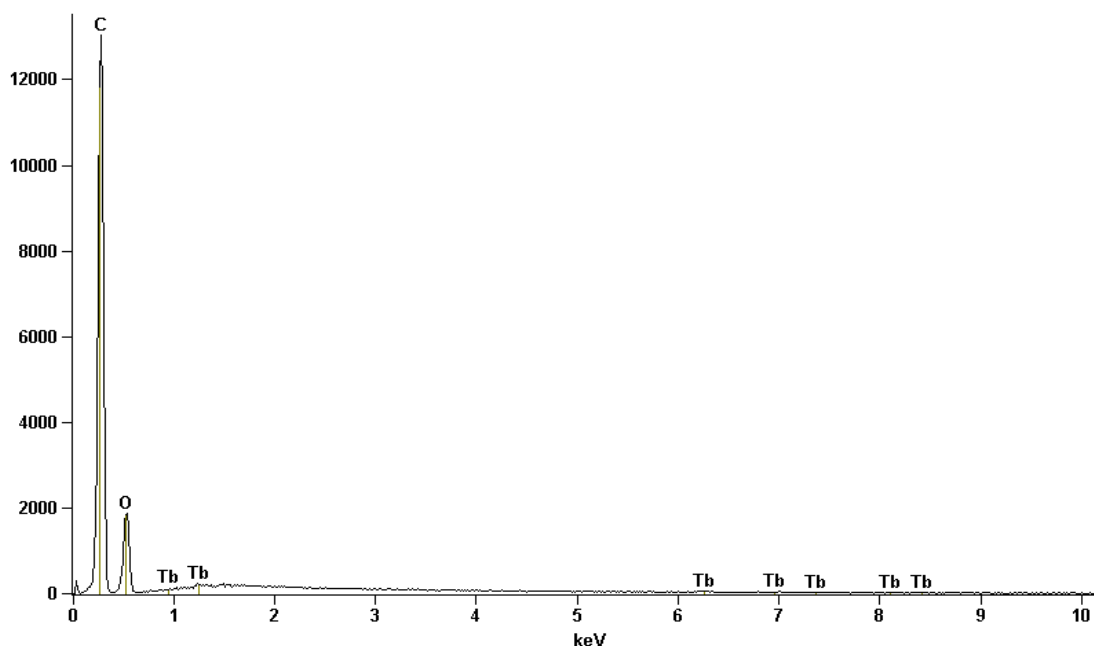


Figura 3.51: Espectro de EDS para o filme da blenda 60/40 dopada com 4% $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$

Através do mapeamento de térbio realizado nas blendas 60/40 dopadas com 1% (Figura 3.52) e 4% (Figura 3.53) e nas blendas 20/80 dopadas com 1% (Figura 3.54) e 4% (Figura 3.55) de acetilacetonato de térbio (III), observou-se que o complexo está distribuído de forma homogênea nas blendas 60/40 e 20/80.

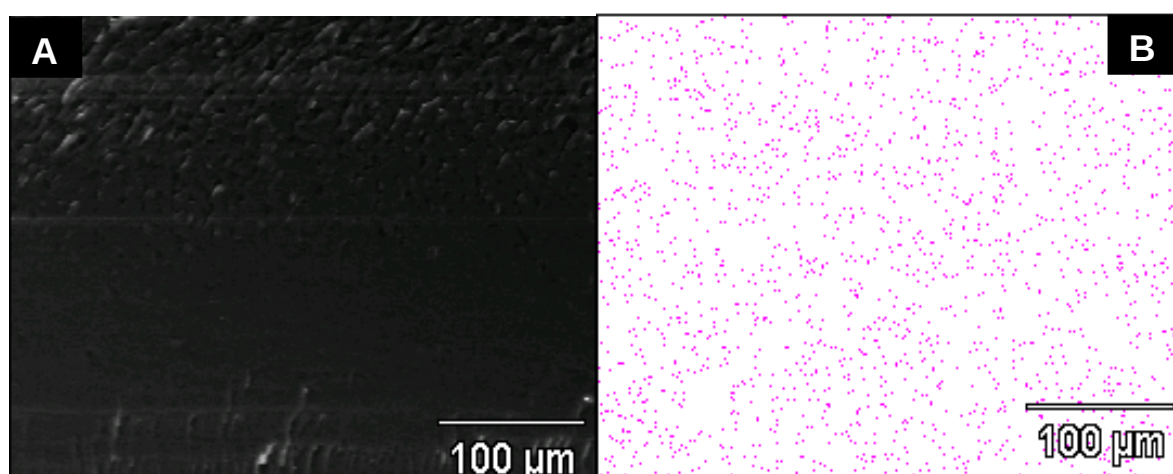


Figura 3.52: Micrografia eletrônica de varredura. (A) e mapeamento de térbio (B) para a blenda 60/40 com 1% de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$

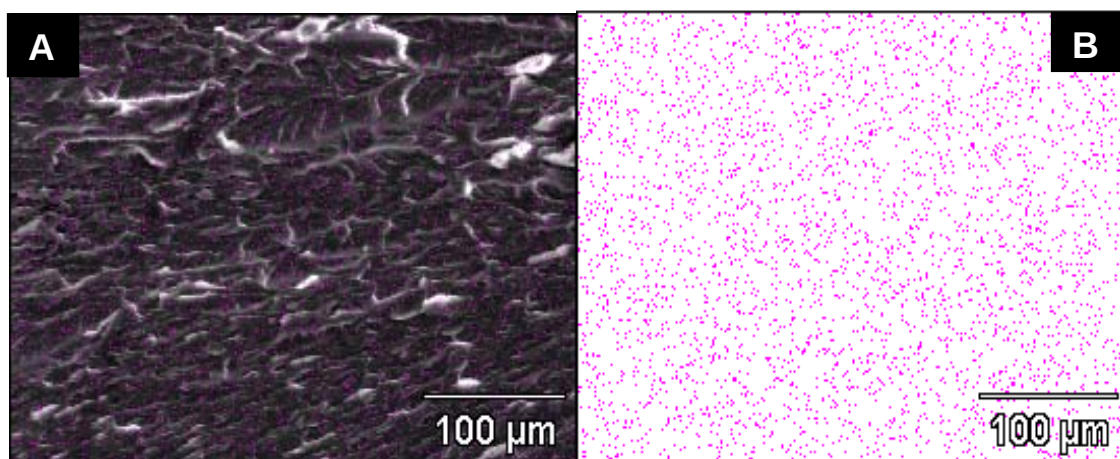


Figura 3.53: Micrografia eletrônica de varredura. (A) e mapeamento de térbio (B) para a blenda 60/40 com 4% de $[Tb(acac)_3]$

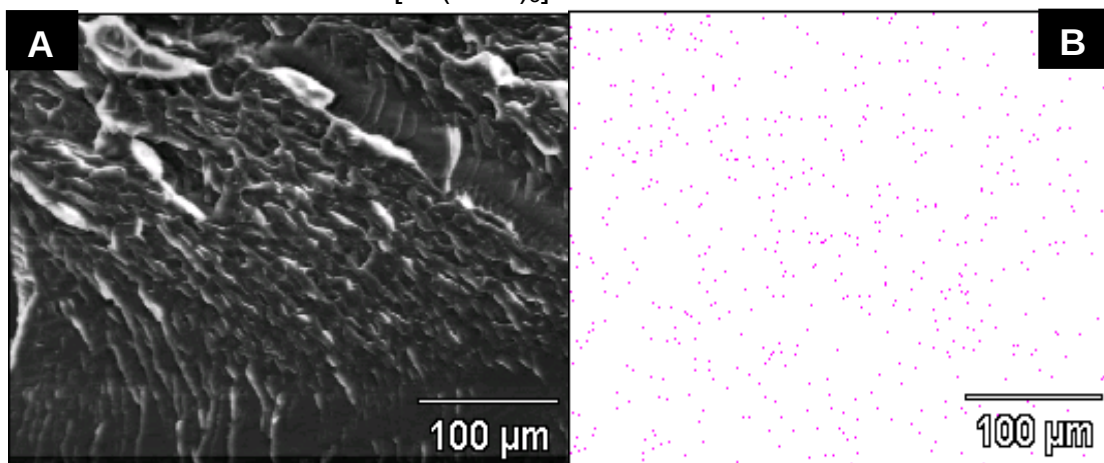


Figura 3.54: Micrografia eletrônica de varredura (A) e mapeamento de térbio (B) para a blenda 20/80 com 1% de $[Tb(acac)_3]$

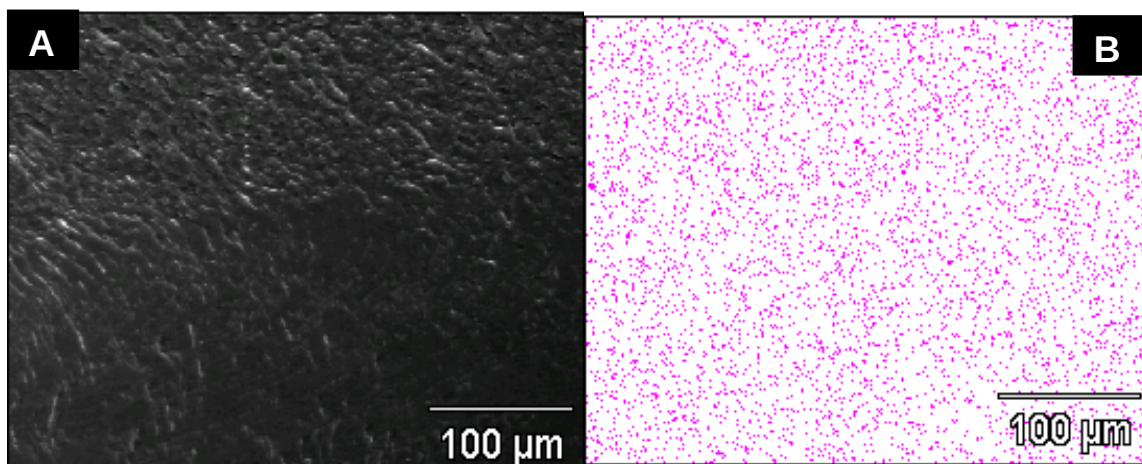


Figura 3.55: Micrografia eletrônica de varredura. (A) e mapeamento de térbio (B) para a blenda 20/80 com 4% de $[Tb(acac)_3]$

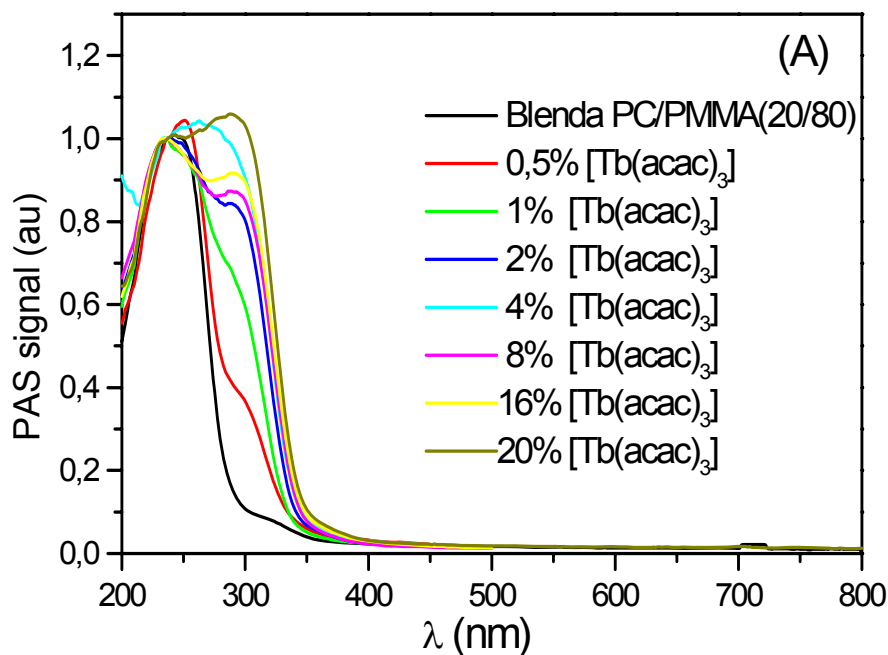
Por meio dos espectros de EDS também se analisou a composição atômica de carbono, oxigênio e térbio para as blendas 60/40 e 20/80 dopadas com 1% e 4%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ a qual está representada na Tabela 3.6. Podemos observar que tanto para a blenda 60/40 como para blenda 20/80, a composição atômica aumenta com a quantidade de térbio na amostra, como observado para o érbio.

Tabela 3.6: Concentração atômica de amostras de blendas 60/40 dopada com 1% e 4% (m/m) $[Tb(acac)_3]$, obtida por EDS

Amostras	Concentração Atômica %		
	C	O	Tb ⁺³
Blenda 20/80-1% $[Tb(acac)_3]$	84,6	15,3	0,03
Blenda 20/80-4% $[Tb(acac)_3]$	83,2	16,7	0,06
Blenda 60/40-1% $[Tb(acac)_3]$	90,4	9,5	0,02
Blenda 60/40-4% $[Tb(acac)_3]$	84,6	15,3	0.03

3.2.6. Análise por Espectroscopia Fotoacústica, PAS

Os espectros fotoacústicos para as blendas PC/PMMA (20/80) dopadas com 1-20% (m/m) de $[Tb(acac)_3]$ foram obtidos na região de 200-800nm (Figura 3.56.(A)). Os espectros foram normalizados em 237nm e subtraídos do espectro base (Figura 3.56.(B)). Pode-se observar que as blendas 20/80 apresentam um máximo de absorção na região de 270-350nm atribuído a absorção do ligante acetilacetionato^[74].



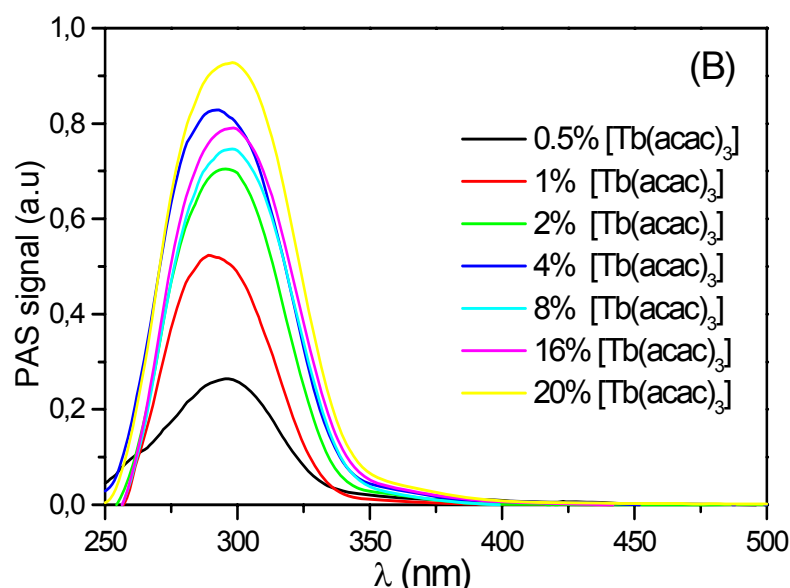
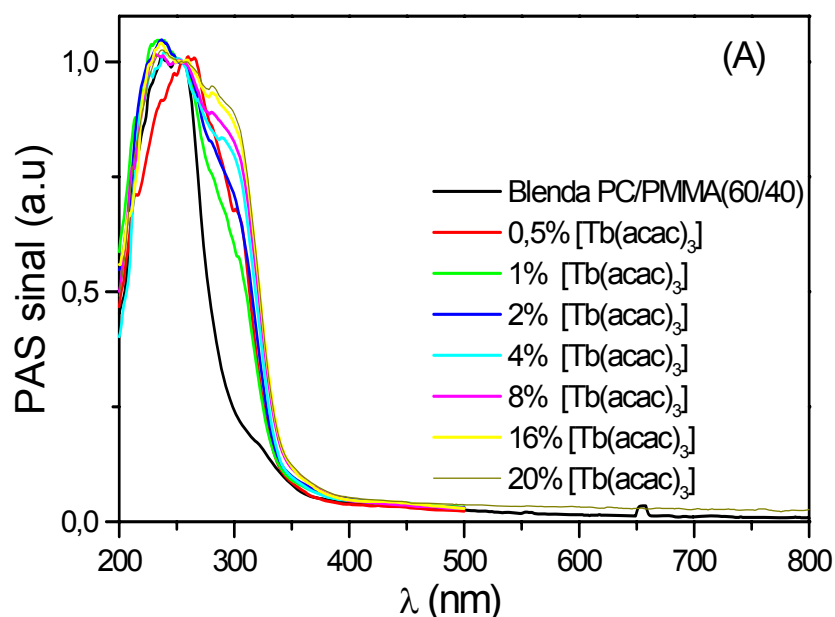


Figura 3.56: Sinal fotoacústico para as blendas 20/80 dopadas com 1%-20% de $[Tb(acac)_3]$ (A) e sinal fotoacústico normalizado em 237nm e subtraído do espectro da base(B)

Os espectros fotoacústicos para as blendas 60/40 dopadas com quantidades diferentes de acetilacetato de térbio (III) estão mostrados na Figura 3.57.(A), os espectros normalizados em 255nm e subtraídos do espectro base são apresentados na Figura 3.57.(B). Pode ser observado, a presença de banda na região de 260-310 nm, indicando a presença do complexo nas blendas, vemos também, sinal fotoacústico aumenta com o grau de dopagem no material.



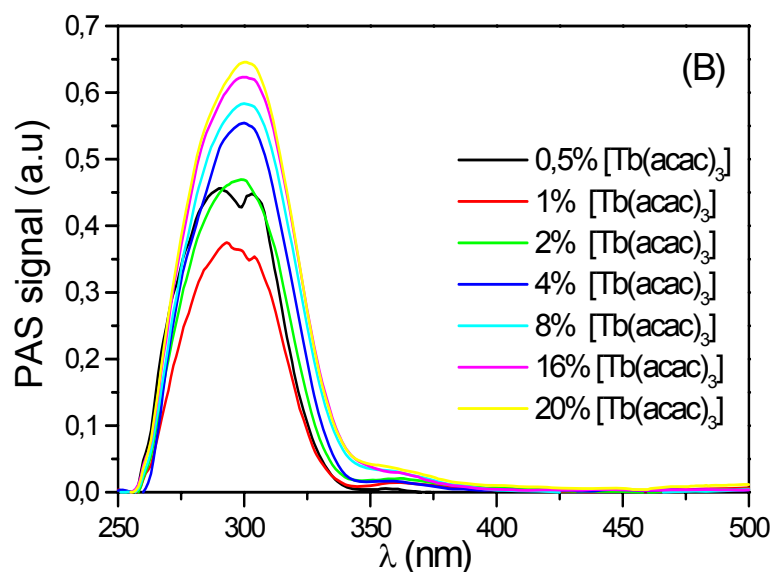


Figura 3.57: Sinal fotoacústico para as blendas 60/40 dopadas com 1%-20% de $[Tb(acac)_3]$ (A) e sinal fotoacústico normalizado em 255 nm e subtraído do espectro da base(B)

A Figura 3.58 representa uma tendência do sinal fotoacústico em função da porcentagem de $[Tb(acac)_3]$ obtido a partir do espectro normalizado Figura 3.56.(B) e Figura 3.57.(B). É possível verificar que as blendas 60/40 (Figura 3.58.(A)) não apresentaram saturação do sinal ao passo que as blendas 20/80 apresentaram uma saturação acima de 4%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ (Figura 3.58.(B)).

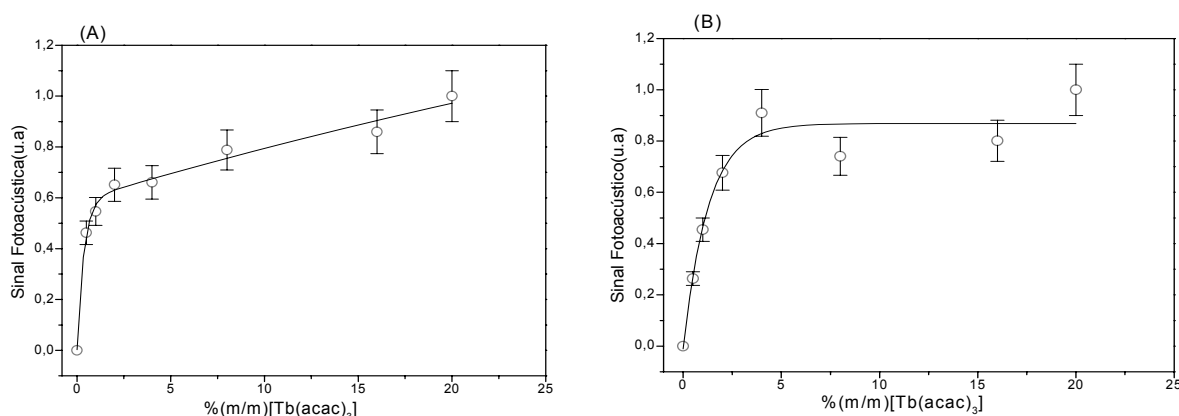


Figura 3.58: Intensidade máxima do sinal fotoacústico em função da concentração de $[Tb(acac)_3]$ para as blendas:(A)60/40; (B)20/80

Por meio Figura 3.59 temos o sinal de PAS para os polímeros PC e PMMA e blendas 20/80 e 60/40 dopadas com 8%(m/m) de $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$. Pode-se observar que o sinal fotoacústico para o PC dopado é bem menor que o sinal de PAS do PMMA dopado e quanto maior a quantidade de PC na blenda (PC/PMMA(60/40)) o sinal fotoacústico diminui.

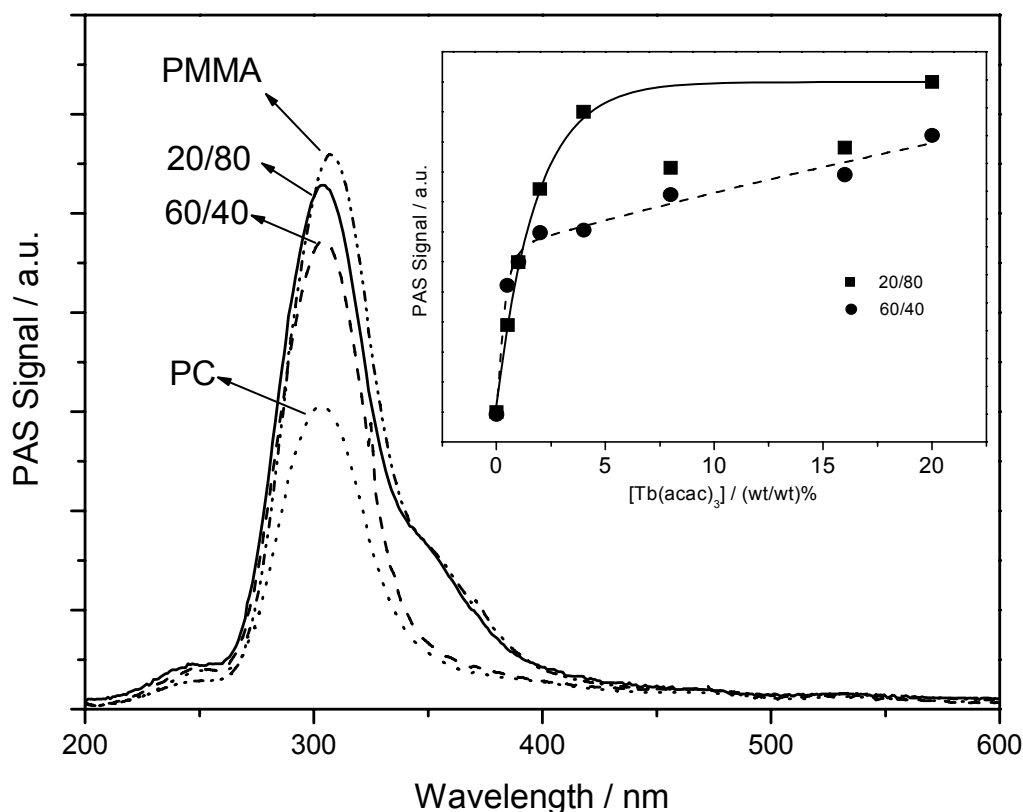


Figura 3.59: Espectro Fotoacústico de filmes de blendas de PC/PMMA e polímeros dopados com 8% $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$. Inset: Intensidade do sinal em função da percentagem do complexo de Tb^{+3}

O inset da figura mostra uma comparação do sinal de PAS em função da percentagem do complexo nas blendas 20/80 e 60/40. Podemos visualizar que para as blendas 20/80 os valores de sinal fotoacústico são maiores do que para as blendas 60/40 e observa-se também que o sinal fotoacústico aumenta com a percentagem do complexo até 4% para as blendas 20/80. A partir desse ponto ocorre uma saturação do sinal, enquanto as blendas 60/40 dopada não apresentaram saturação do sinal. Isso está relacionado, a uma maior homogeneidade do complexo na blenda 20/80 indicando uma maior interação do ligante acac na fase do PC que na matriz do PMMA. Este comportamento também

foi encontrado para as blendas dopadas com acetilacetato de érbio(III), como discutido anteriormente. Estes dados estão em boa concordância com dados da literatura^[27,28,29]

3.2.7. Análise por Espectroscopia de Emissão de Luminescência

Nas Figura 3.60 e Figura 3.61 temos os espectros de excitação e emissão obtido para os polímeros dopados com 8%(m/m) [Tb(acac)₃] os espectros foram realizados a temperatura ambiente. Os espectros de excitação foram monitorados sob excitação em 546,5 nm, referente á transição hipersensível $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, do térbio. A banda intensa na região de 280-350nm corresponde à absorção do ligante acetilacetato.

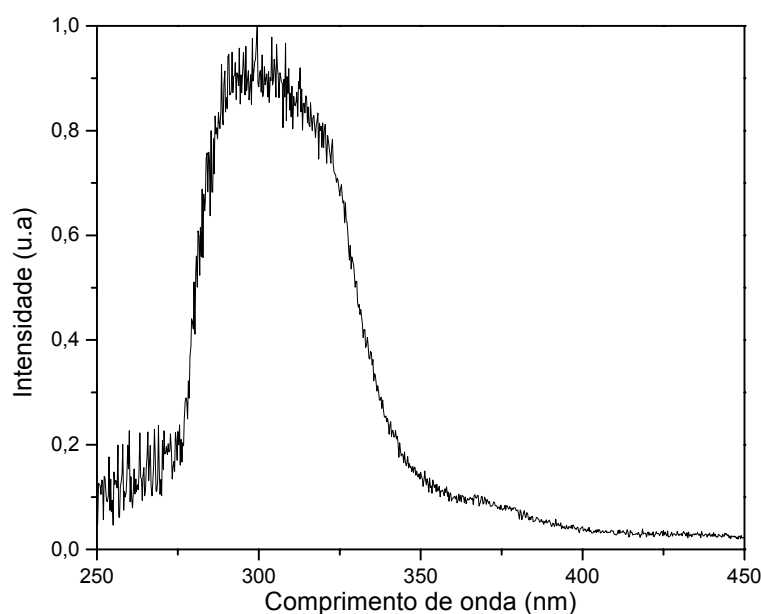


Figura 3.60: Espectro de excitação do policarbonato dopado com 8%(m/m) de [Tb(acac)₃]

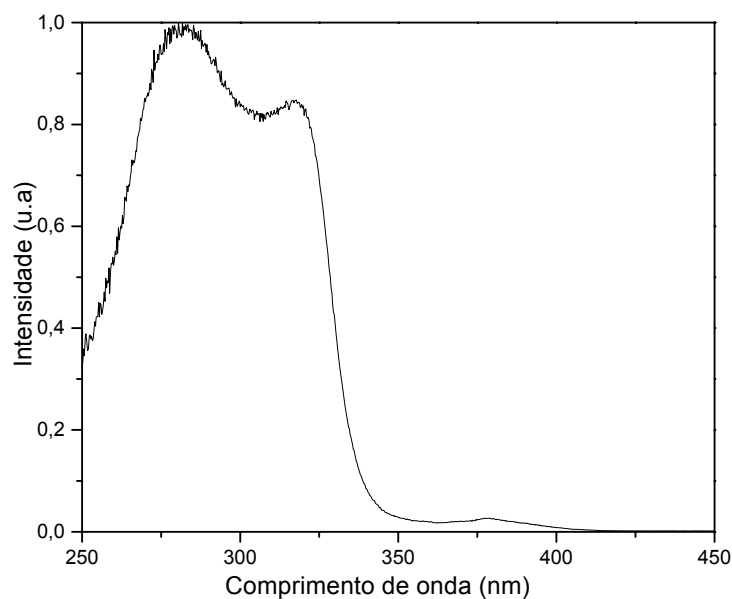


Figura 3.61: Espectro de excitação do poli(metacrilato de metila) dopado com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$

Os espectros de emissão para o policarbonato (Figura 3.62) e poli(metacrilato de metila) (Figura 3.63) dopados com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ excitados em 320nm mostraram bandas de emissão em 489nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_6$), 545nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_5$), 586nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_4$) e 622nm ($^5D_4 \rightarrow ^7F_3$) referentes as transições do íon(Tb^{+3}).

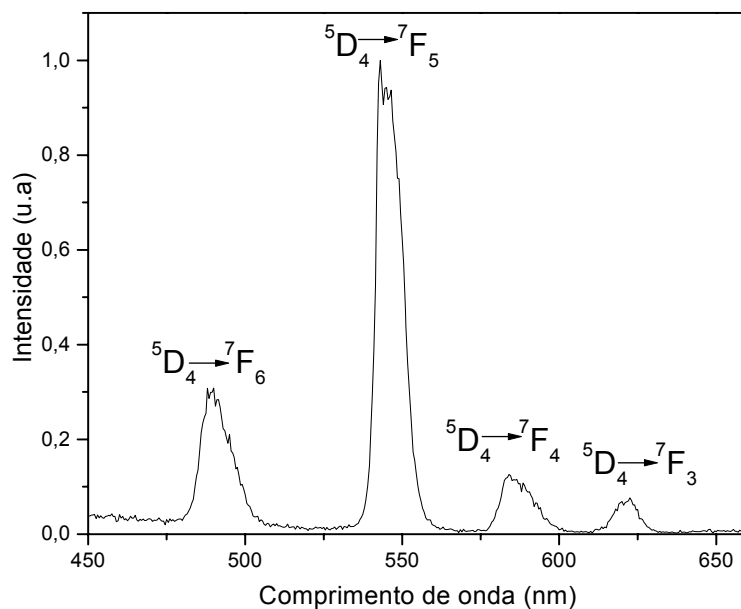


Figura 3.62: Espectro de emissão do policarbonato dopado com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$

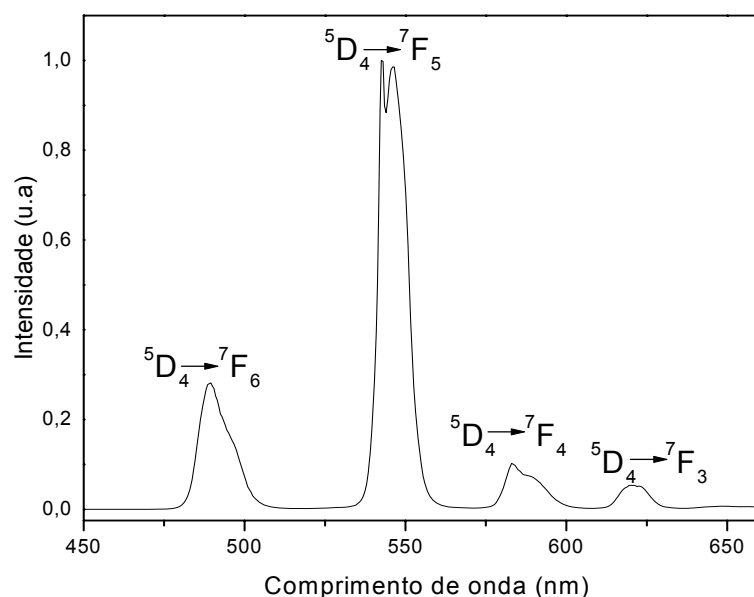


Figura 3.63: Espectro de emissão do poli(metacrilato de metila) dopado com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$

Espectro de excitação obtido para as blendas 20/80 (Figura 3.64) e 60/40 (Figura 3.65) dopadas em concentrações de 0,5-20% $[Tb(acac)_3]$ foram analisados a temperaturas ambientes sobre excitação monitorada na transição hipersensível $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ que acontece ao redor de 546,5 nm. Os espectros apresentaram intensa banda de emissão na região de 250-350nm que é atribuído à absorção do ligante acetilacetato referente à transição $^7F_0 \rightarrow ^5L_7$, $^5D_4$ e $^5H_3$ do grupo β -dicetonato^[74,75,76]. A presença dessa banda também é observada para o complexo puro^[74], o que indica a interação do $[Tb(acac)_3]$ com as blendas. No entanto observamos que em baixa concentração de $[Tb(acac)_3]$ a banda de excitação tanto para a blenda 20/80 quanto para a blenda 60/40 é formada basicamente por duas bandas.

Para a blenda 20/80(Figura 3.64) observa-se uma banda em 295nm e outra em 320nm, enquanto que para a blenda 60/40(Figura 3.65) ela aparece em 298nm e 313nm respectivamente. Em concentrações maiores do complexo de Tb^{+3} a diferença entre as duas bandas aumenta e os valores são respectivamente 284 e 320 nm e 281 e 330nm para as blendas 60/40 e 20/80.

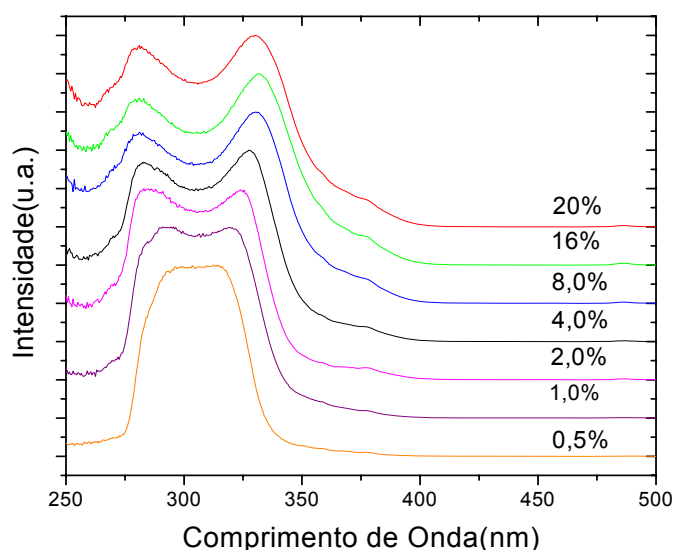


Figura 3.64: Espectro de excitação para as blendas PC/PMMA (20/80) dopadas com 0,5- 20%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ sobre emissão de 546,5 nm

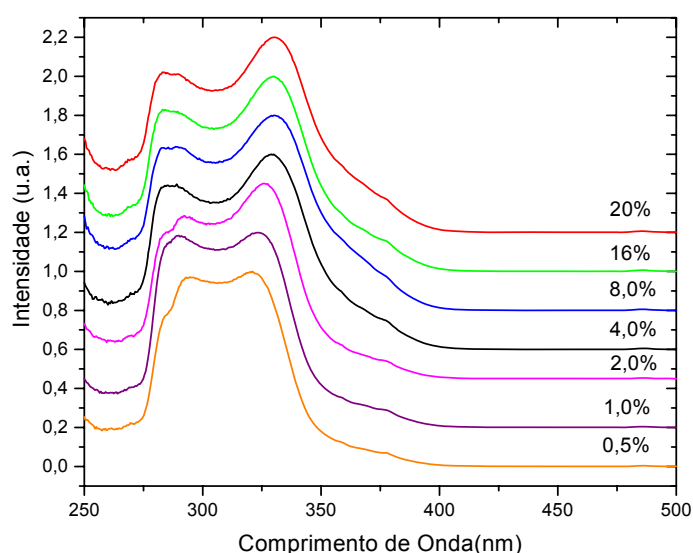


Figura 3.65. Espectro de excitação para as blendas PC/PMMA (60/40) dopadas com 0,5- 20%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$ sobre emissão de 546,5 nm

O complexo de $[Tb(acac)_3]$ puro em solução de DMF apresenta banda de excitação na região de 327nm^[77] Quando este mesmo complexo está disperso em uma estrutura mesoestruturada a banda de excitação desloca-se para 307nm este deslocamento é devido à mudança no ambiente que se encontra o Tb^{+3} ou seja do líquido para o sólido. No caso das blendas podemos propor que estão presentes dois ambientes distintos para o complexo, ou seja, aumentando a concentração do complexo na blenda nós observamos um deslocamento acentuado para regiões de maior energia o que propõe que o complexo está sofrendo uma maior influência da

rede polimérica. Observa-se também que existem sítios em que o $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ não sofre influência significativa do polímero e comporta-se como em solução.

As blendas 20/80 e 60/40 foram excitadas em 322nm. Os espectros de emissão para as blendas 20/80 (Figura 3.66) e 60/40 (Figura 3.67) obtidos a temperatura ambiente mostraram que as blendas dopadas apresentaram bandas de emissão do Tb^{+3} referentes às transições do estado excitado $^5\text{D}_4$ para os estados $^7\text{F}_6$ (489nm), $^7\text{F}_5$ (545nm), $^7\text{F}_4$ (586nm) e $^7\text{F}_3$ (622nm). As blendas puras não apresentaram essas transições, o que indica que o complexo foi incorporado na matriz polimérica e que o mesmo mantém suas propriedades luminescentes.

Parra et al.^[81] estudaram o espectro de emissão do $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_4]$ na região de 420-720nm com excitação em 323nm a 77K e mostraram as transições $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J (J=0 - 6)$ característica do íon térbio. Pode-se observar que a taxa de transição das Figura 3.66 e Figura 3.67 aconteceu na mesma faixa observada para os polímeros puros e que a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ hipersensível é a que apresenta maior intensidade luminescente.

Nas Figura 3.66 e Figura 3.67 podemos verificar que os espectros de emissão para as blendas puras, 20/80 e 60/40, não apresentaram bandas referentes às transições do térbio, ao passo que para as blendas dopadas verificamos que a intensidade de emissão aumenta com a quantidade de complexo até uma concentração de 4% para as blendas 20/80 (Figura 3.66). A partir dessa concentração ocorre uma saturação do complexo nas blendas provocando então uma diminuição da intensidade do sinal com o aumento da concentração. Para as blendas 60/40 (Figura 3.67) a saturação do sinal acontece em 1% e a partir dessa concentração é possível analisarmos uma diminuição do sinal com o aumento da quantidade de Tb^{+3} nesse material. Como foi observado nas análises de PAS o que este relacionado à localização preferencial do complexo com a fase PC.

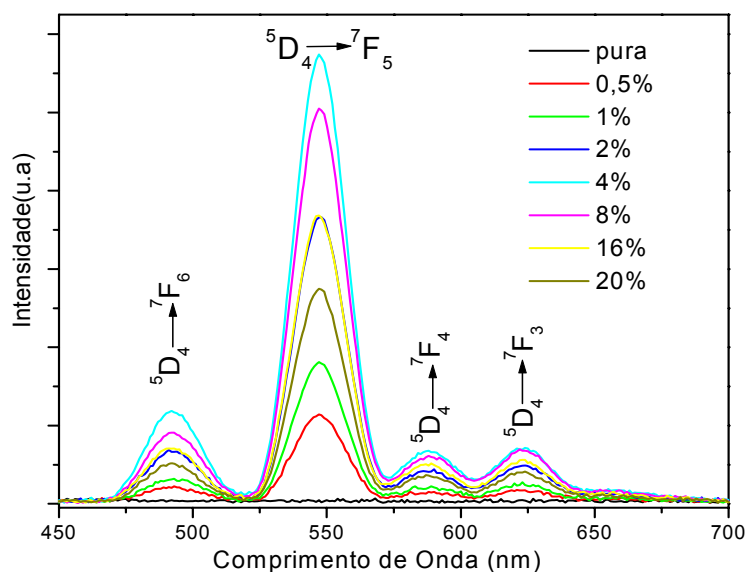


Figura 3.66: Espectro de emissão para as blendas PC/PMMA (20/80) dopadas com 0,5- 20%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$

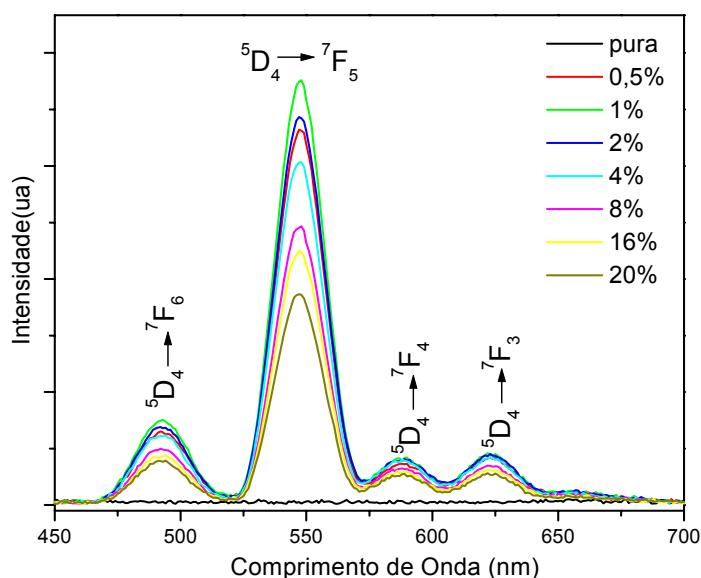


Figura 3.67: Espectro de emissão para as blendas PC/PMMA (60/40) dopadas com 0,5- 20%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$

3.2.8. Análise do Tempo de meia vida.

O decaimento da luminescência de blendas dopadas com emissão realizada na transição de $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (546 nm) foram ajustadas como uma função de decaimento exponencial de primeira ordem. O tempo de vida (τ , taxa de decaimento) do nível emissor $^5D_4$, obtidos da curva de decaimento para as blendas dopadas estão mostrados na Tabela 3.7.

Os tempos de vida (ms) verificados para a emissão do íon Tb^{+3} para os polímeros dopados com 8% do complexo mostraram que o PMMA apresentou valor de tempos de vida na ordem de 1.2ms e que o PC dopado apresentou dois sítios distintos para emissão do Tb^{+3} com tempos de vida de 1.1ms e outro de 0.5ms.

Valores de tempos de vida obtidos para as blendas 20/80 e 60/40 dopada com $[Tb(acac)_3]$ em diferentes quantidades (Tabela 3.7) mostram que os resultados sofreram algumas alterações com o aumento de concentração do complexo, isso é mais evidente para as blendas 20/80 onde o tempo de vida de aproximadamente 1.5ms (2%(m/m) do complexo) teve uma grande diminuição passando para 0.92ms (4%(m/m) do complexo) isto pode ser devido a uma saturação na intensidade de emissão referente a um excesso do íon emissor, processo que é conhecido por supressão de concentração. Para a blenda 60/40 este fenômeno ocorre de forma menos evidente, onde nós temos uma redução de valores de tempo de vida bem menor.

Pode-se observar que as blendas 20/80 possuem valores de tempo de vida superiores que as blendas 60/40 para concentrações menores que 4% de $[Tb(acac)_3]$ e acima dessa concentração os valores de tempo de vida entre as blendas 20/80 e 60/40 praticamente não são alterados. Comparando os valores de tempos de vidas dos polímeros dopados com 8% do complexo com os das blendas dopadas nas mesmas quantidades do complexo podemos notar que os valores de tempo de vida para o PMMA dopado são superior que para as blendas sendo que para o PC dopado possui um valor maior e outro menor que as das blendas dopadas com 8% de $[Tb(acac)_3]$.

Tempos de vida analisados para as blendas na transição de $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (489nm) apresentaram resultados equivalentes ao observado para a transição 546nm indicando a presença de apenas um sítio ativo de emissão do térbio nas blendas 20/80 e 60/40.

Em trabalho anterior do nosso grupo^[29] foram estudadas os efeitos da dopagem de blendas de PC/PMMA (60/40 e 20/80) com acetilacetato de európio (III), $[Eu(acac)_3]$. Foi observado que as blendas dopadas com acetilacetato de európio (III) apresentaram valores de tempo de vida experimental inferior aos das blendas dopadas com térbio em todas as concentrações estudadas, pois, a luminescência dos complexos de lantanídeos esta relacionada com a eficiência da transferência de energia entre o ligante e o íon e com a energia de GAP entre os

dois níveis. Provavelmente a energia de GAP entre o estado triplete do ligante e o estado emissor do térbio é mais favorável ao processo de transferência de energia para o térbio^[77]. Foi possível observar também que os valores de tempo de vida determinados para as blendas de PC/PMMA dopadas com $[Tb(acac)_3]$ apresentaram valores superiores quando comparados com outros sistemas similares já estudados^[74].

Tabela 3.7: Valores de tempo de vida (ms) para as blendas 20/80 e 60/40 dopadas com $[Tb(acac)_3]$ em diferentes quantidades e polímeros dopados com 8%(m/m) de $[Tb(acac)_3]$

% (m/m) $[Tb(acac)_3]$	Tempo de vida (ms) de blendas 20/80	Tempo de vida (ms) de blendas 60/40
0,5	1,48	1,01
1	1,42	1,04
2	1,55	0,97
4	0,92	0,97
8	0,91	0,95
16	0,91	0,94

Blendas de PC/PMMA 20/80 (Figura 3.68) e 60/40 (Figura 3.69) dopadas com diferentes quantidades de térbio (III) foram excitados em 290nm e apresentaram emissão na região de comprimento de onda da luz verde.

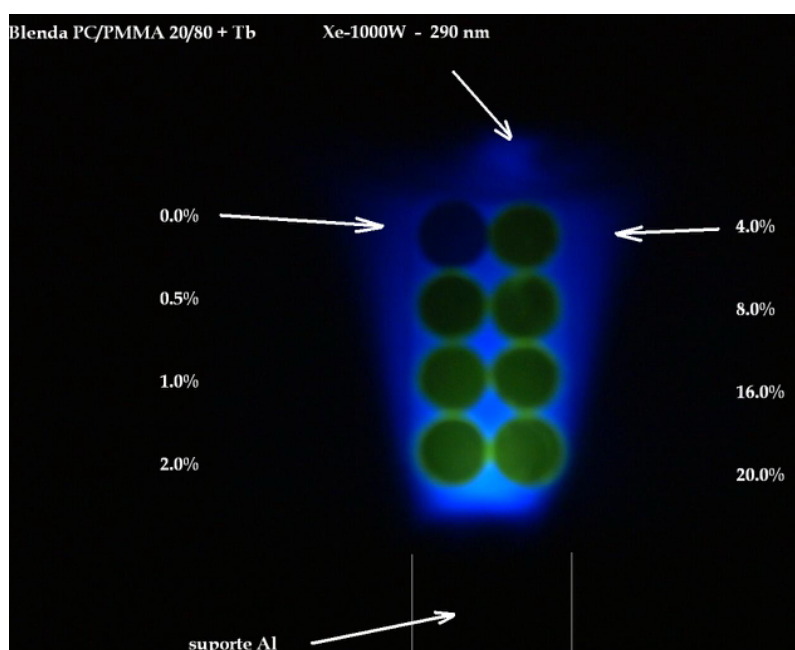


Figura 3.68: Fotos de amostras de blendas de PC/PMMA(20/80) efetuada quando excitada em 290nm

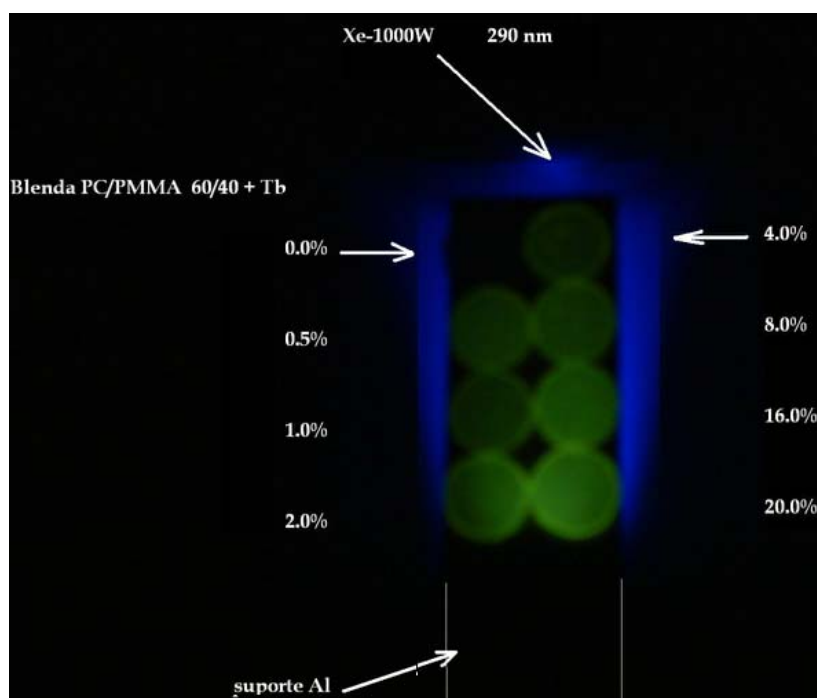


Figura 3.69: Fotos de amostras de blendas de PC/PMMA (60/40) efetuadas quando excitada em 290nm

3.3. Resultados e discussão das blendas de PC/PMMA (20/80 e 60/40) dopadas com $[Eu(TTA)_3]$

Na Figura 3.70, estão apresentadas as imagens de blenda 20/80 pura e dopada com 20%(m/m) do complexo de $[Eu(TTA)_3]$. Através dessas imagens, observou-se, que as blendas puras e dopadas, apresentaram uma alta transparência, sendo que, as blendas dopadas apresentaram uma coloração amarelada em comparação à blenda pura conforme a figura.

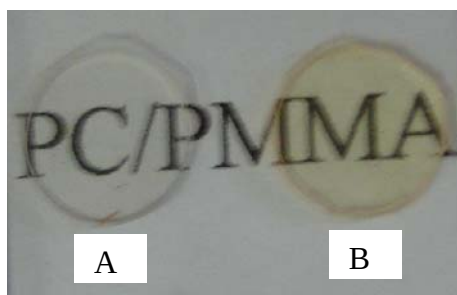


Figura 3.70. Imagens de blenda PC/PMMA(20/80) pura (A) e dopada com 20%(m/m) de $[Eu(TTA)_3]$

3.3.1. Análise por espectroscopia na região do infravermelho.

Por meio de espectros de FTIR realizados para o policarbonato (PC) e poli(metacrilato de metila)(PMMA) puros e dopados com 8% do complexo de $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$ (Figura 3.71), verificou-se que, o PC dopado(Figura 3.71(A)) apresentou uma alteração da banda na região de $1125-1250\text{ cm}^{-1}$, que são bandas atribuídas ao estiramento do grupamento CF_3 presente no ligante TTA. Observou-se também que tanto o PC quanto o PMMA dopado apresentaram um aumento de intensidade da banda na região de $1598-1602\text{ cm}^{-1}$, referente ao estiramento $C=O$ do acetilacetonato.

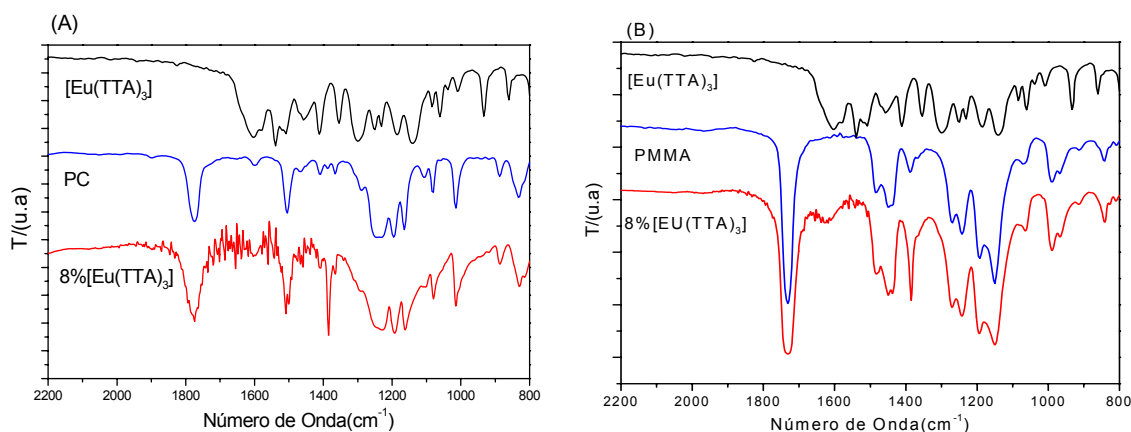


Figura 3.71: Espectro de FTIR do PC (A) e PMMA (B) puros e dopados com 8%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$

Os espectros de FTIR para as blendas 20/80 e 60/40 dopadas com $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ estão apresentado nas Figura 3.72 e Figura 3.73. Por meio dessas figuras, pode ser observado, que as blendas dopadas apresentaram uma modificação na região de $1125\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$, conforme observado para os polímeros puros, essa modificações são atribuídas como sendo referente ao estiramento do grupamento CF_3 presente no ligante TTA^[78]. Da mesma forma, como na Figura 3.71, observou-se também, uma alteração de intensidade da banda na região em torno de 1598 cm^{-1} das blendas dopadas em relação às blendas puras, que como já dito, esse aumento de intensidade é atribuído como sendo ao estiramento do $\text{C}=\text{O}$ ligante acetilacetato..

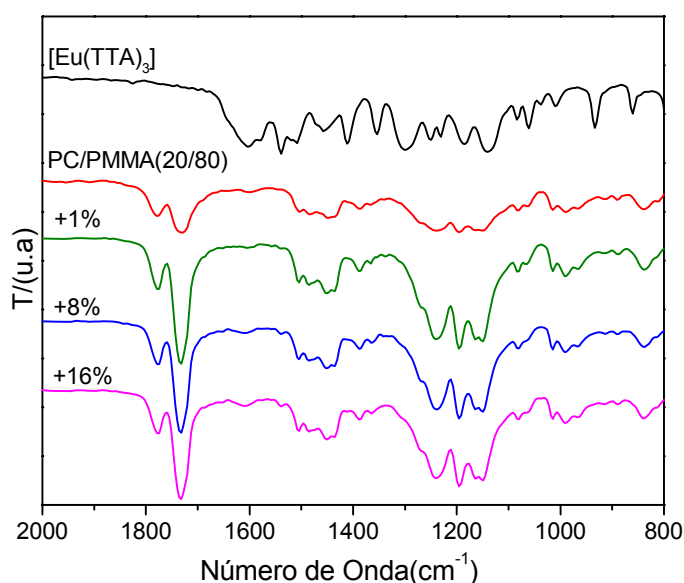


Figura 3.72: Espectros de FTIR para o complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e blendas de PC/PMMA (20/80) pura e dopadas com 1, 8 e 16%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

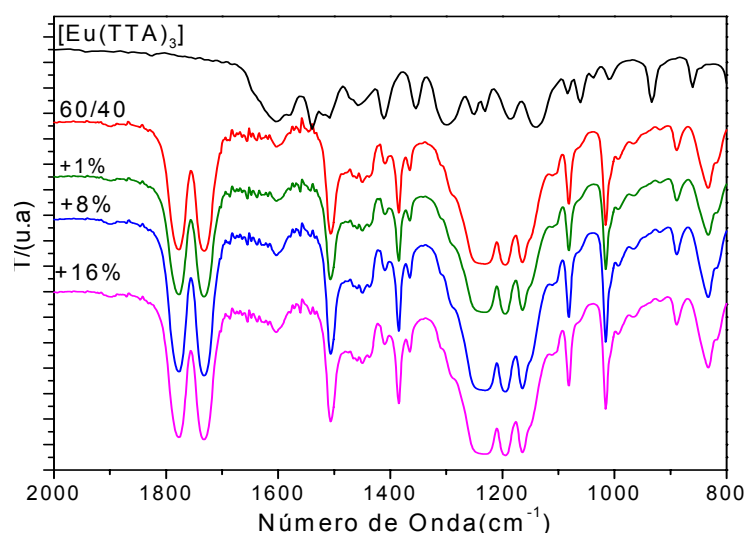


Figura 3.73: Espectros de FTIR para o complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e blends de PC/PMMA (60/40) pura e dopadas com 1, 8 e 16%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Os espectros de FTIR medidos para o complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ e blends 20/80 pura e dopada com 50%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ estão apresentados na Figura 3.74. Os picos referentes aos modos de vibração da molécula de H_2O do complexo $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ aparecem na região de $3500\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ (ν_s and ν_{as} OH) e $1630\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (HOH). Os modos de estiramento vibracional ν_{as} (C-O-C) e ν_s (C-O-C) ao redor de 1100 cm^{-1} são difícil de ser atribuídos devido ao fato de que as transições vibracionais do ligante TTA (ν_{as} C-F₃, ν_s C-F₃ and ν_s C-F) são mascaradas. A banda larga que aparece na blenda dopada em torno de 1607 cm^{-1} é provavelmente devido ao sinal do estiramento do grupo C=O que acontece em 1602 cm^{-1} , referente ao ligante TTA. Este fato sugere uma interação entre o complexo($[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$) e a blenda. A presença de alargamento de sinais em 1015 , 1081 , $1148\text{--}1195$, 1384 and 1539 cm^{-1} são atribuídos à combinação do európio presente no complexo com as blendas.

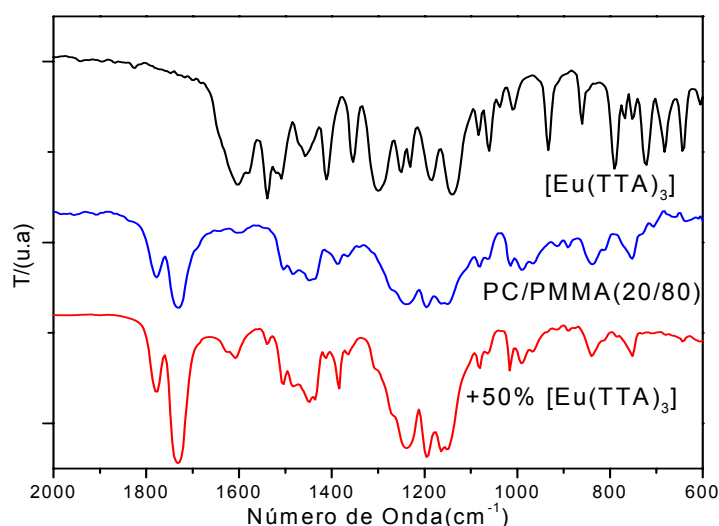


Figura 3.74: Espectro de FTIR de blends de PC/PMMA (20/80) pura e dopada com 50%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$

3.3.2. Calorimetria Exploratória Diferencial, DSC

Análise de DSC (Figura 3.75) realizada em polímeros puros e dopados com 8% do complexo de Eu^{+3} mostraram que a T_g do PC dopado sofre uma diminuição em relação ao PC puro, enquanto a T_g do PMMA dopado apresentou aumento em relação à T_g do PMMA puro indicando que o complexo atua como um plastificante no PMMA..

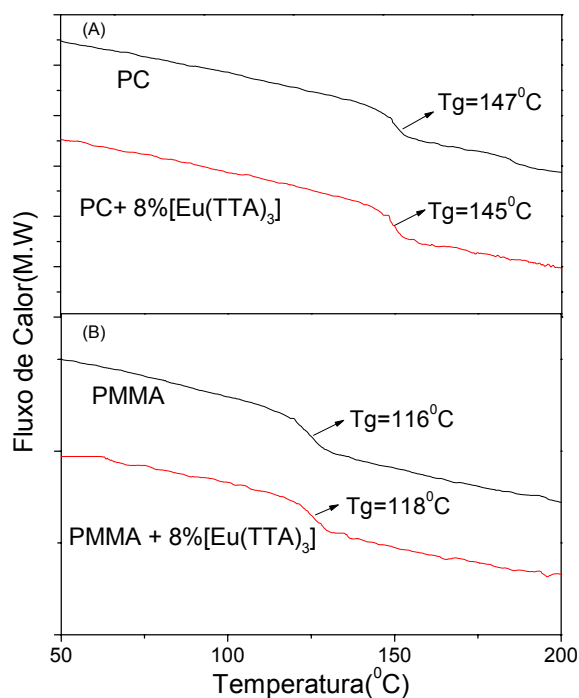


Figura 3.75: Curva de DSC dos filmes de PC (A) e PMMA(B) puros e dopados com 8% de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

Na Figura 3.76 é apresentada às curvas de DSC dos filmes de blendas 60/40 (Figura 3.76.(A)) e 20/80(Figura 3.76.(B)). Pode ser observada que as blendas puras e dopadas apresentaram uma única T_g intermediária a dos polímeros puros, indicando que a presença do complexo não afeta na miscibilidade do polímero. A presença do complexo nas blendas 60/40 provocou uma diminuição em relação às blendas puras enquanto que as blendas 20/80 dopadas apresentaram um aumento da T_g em relação a blendas pura.

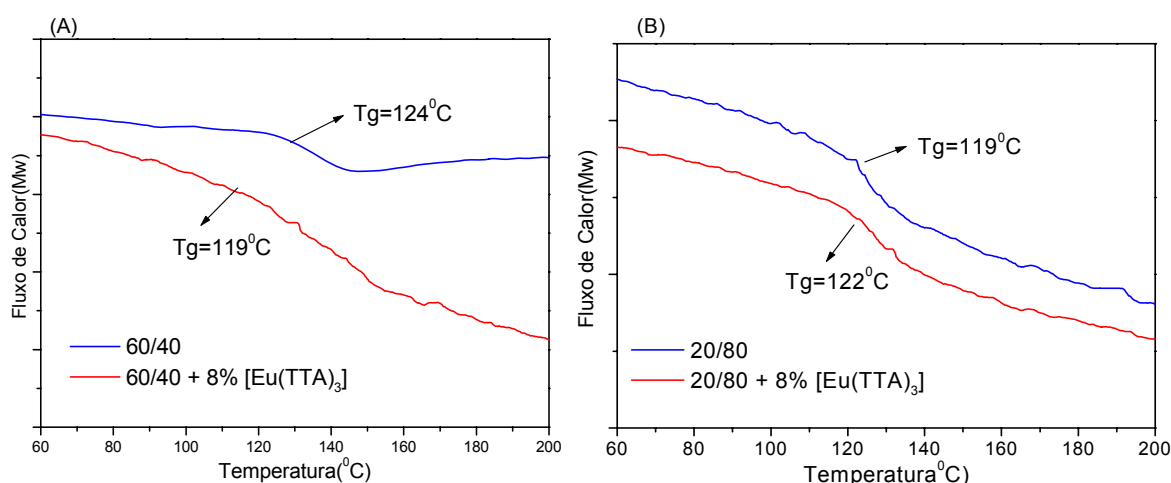


Figura 3.76: Curvas de DSC dos filmes para as blendas 60/40(A) e 20/80(B) puras e dopadas com 8%(mm) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$

3.3.3. Análise Térmica, TGA

Na Figura 3.77 temos a curva de TGA^[79] do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ onde é possível verificarmos a primeira perda de massa que acontece na taxa de $90\text{-}120^\circ\text{C}$ com perda de 4,3% correspondente as moléculas de água do complexo hidratado. Observamos que o composto anidro é termicamente estável até 190°C .

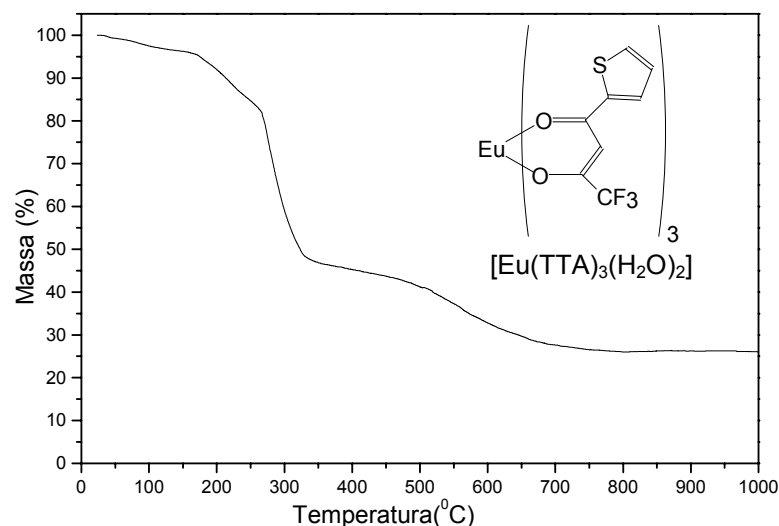
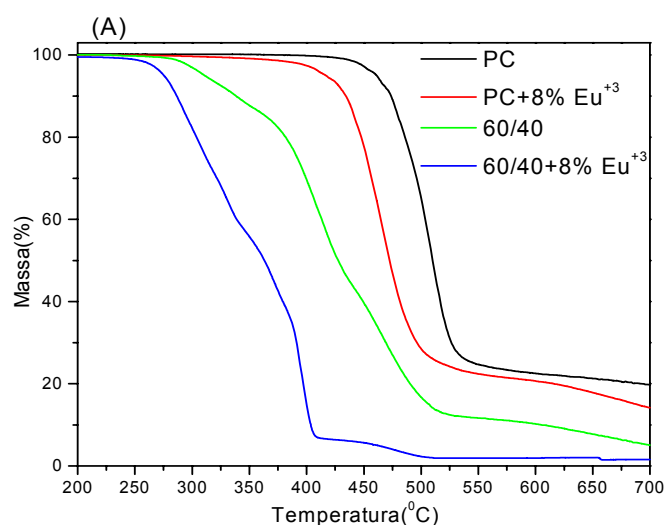


Figura 3.77: Curvas de perda de massa do $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/[\text{min}]$

As curvas de decomposição de filmes de policarbonato (PC) e poli (metacrilato de metila) (PMMA) puros e dopados com 8%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ (Figura 3.78) mostraram que o policarbonato apresentaram estabilidade térmica superior que o polímero dopado com 8%(mm) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$. As blendas PC/PMMA (60/40) puras apresentaram estabilidade superior as das blendas 60/40 dopadas.

Curvas de decomposição térmica do PMMA mostraram que o PMMA puro apresenta uma estabilidade térmica inferior que o polímero dopado, ao passo que, as blendas PC/PMMA(20/80) dopadas com 8%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ apresentaram uma maior estabilidade comparada as blendas puras.



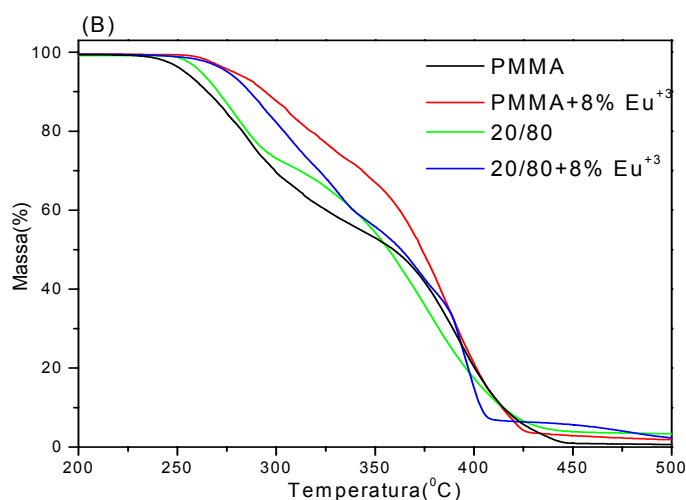


Figura 3.78: Curvas de decomposição térmicas do PC e blenda 60/40 pura e dopados com 8%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ (A); e PMMA e blenda 20/80 pura e dopada com 8%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ (B)

Por meio dos dados da Figura 3.78 obtivemos os valores de perda de massa para blendas 20/80 e 60/40 e polímeros puros dopados com 8%(mm) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ na temperatura de perda de massa de 10%, 40% e 60%. Estes valores são apresentados na tabela 3.8.

Tabela 3.8: Perdas de massa de 10%, 40% e 60% para blendas 20/80 e 60/40 puras e dopadas com 8%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$

Amostras	Temperatura (°C) 10% de perda de massa	Temperatura (°C) 40% de perda de massa	Temperatura (°C) 60% de perda de massa
PMMA	281	344	386
20/80	270	339	370
60/40	344	415	455
PC	474	493	509
PMMA-8% $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$	294	362	383
20/80-8% $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$	286	339	379
60/40-8% $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$	319	366	385
PC - 8% $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$	434	464	481

Por meio das curvas de decomposição de blendas PC/PMMA (20/80) pura e dopada (Figura 3.79) observa-se que as blendas dopadas não apresentaram grande diferença de estabilidade térmica em relação à blenda pura. A blenda dopada com 8% do complexo apresentou uma melhor estabilidade térmica em relação a demais blendas dopadas.

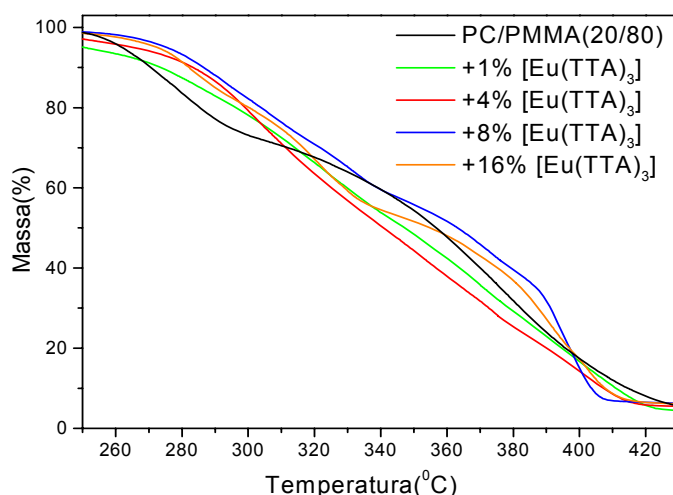


Figura 3.79: Curva de perda de massa em função da temperatura para os polímeros PC, PMMA e blendas PC/PMMA (20/80) que foram dopadas com 8%(m/m) de $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ C/[min]$.

Curvas de decomposição de blendas 60/40 (Figura 3.80) pura e dopada com diferentes quantidades de $[Eu(TTA)_3]$, mostram que as blendas 60/40 puras apresentaram estabilidade térmica superior as das blendas dopadas.

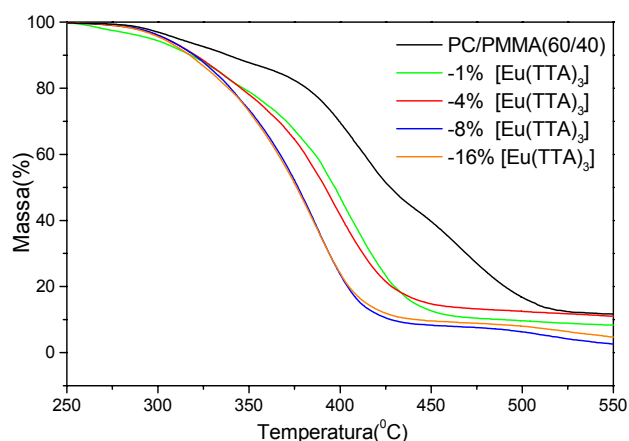


Figura 3.80: Curva de perda de massa em função da temperatura para os polímeros PC, PMMA e blendas PC/PMMA (20/80) que foram dopadas com 8%(m/m) de $[Eu(TTA)_3(H_2O)_2]$. Fluxo de N_2 de 20mL/min e taxa de aquecimento de $10^\circ C/[min]$

As perda de massa das blendas de PC/PMMA dopadas foram calculadas através da soma das temperaturas de perda de massa dos polímeros puros PC, PMMA e do $[Eu(TTA)_3]$ puros considerando as respectivas razões mássicas (valores teóricos). As curvas de perda de massa experimental e calculada para os polímeros puros e dopados com 8%(m/m) de $[Eu(TTA)_3]$ estão apresentados na Figura 3.81.

Valores de perda de massa para o PC calculado teoricamente são maiores que os valores de perda de massa obtidos experimentalmente. Para o PMMA

dopado foi observado que os valores de perda de massa obtidos experimentalmente apresentaram valores menores que os valores teóricos até a temperatura de 375°C. Acima dessa temperatura a curva teórica começa a apresentar valores superiores.

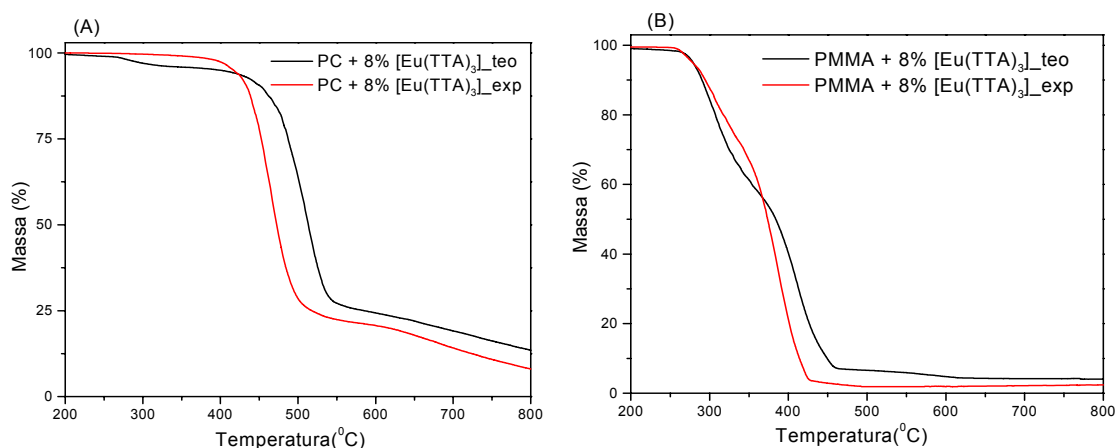


Figura 3.81: Curva de perda de massa experimental(exp) e teórica(teo) para o PC (a) e PMMA (b) e dopado com 8% de [Eu (TTA)₃]

Por meio de valores de curva de perda de massa calculados e obtidas experimentalmente para as blendas 20/80 e 60/40 dopadas com 8% (m/m) de [Eu(TTA)₃] (Figura 3.82) pode-se observar que os valores das curvas de perda de massa calculadas para as blendas 20/80 e 60/40 dopadas apresentaram resultados superiores aos valores das curvas obtidas experimentalmente até 18% de perda de massa, acima desse valor as curvas obtidas experimentalmente apresentaram valores inferior que as curvas calculadas.

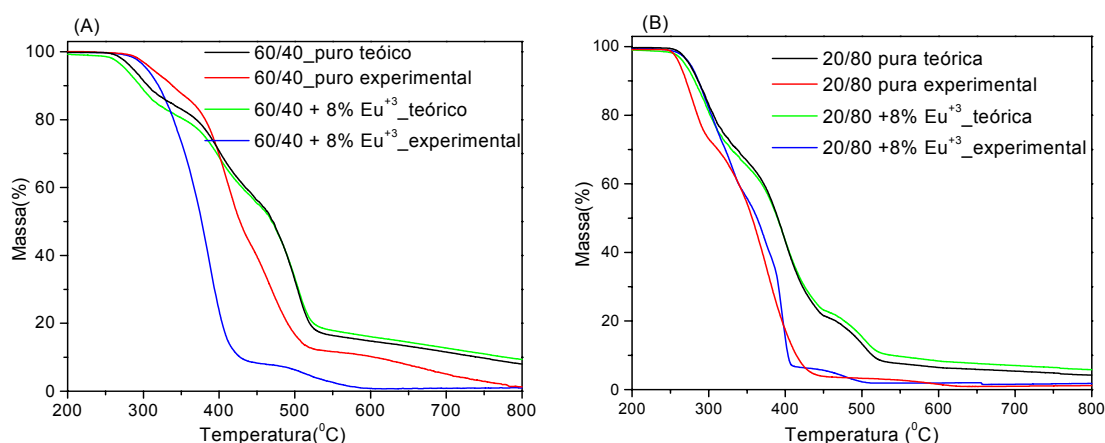


Figura 3.82: Curva de perda de massa experimental e teórica de blendas 60/40 e 20/80 puras e dopadas com 8%(m/m) de [Eu(TTA)₃] calculadas teóricas e experimentalmente

3.3.4. Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura, MEV

Nas Figura 3.83 e Figura 3.84 são apresentadas as micrografias de fraturas de amostras de PMMA e PC puros e dopados com 8% de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$. Pode-se observar que a presença do complexo faz com que as morfologias de ambos os materiais se tornem mais homogêneas.

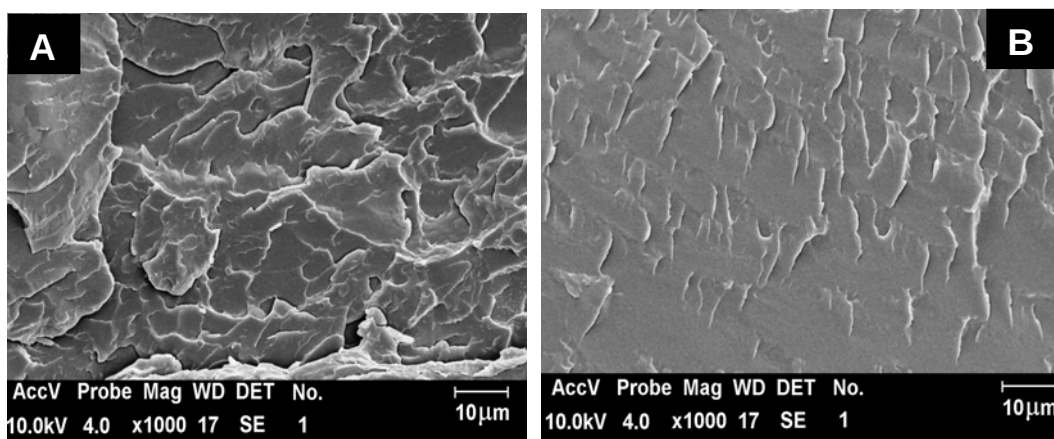


Figura 3.83: Micrografias eletrônicas de varredura do PMMA puro(A) e dopado (B) com 8%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$

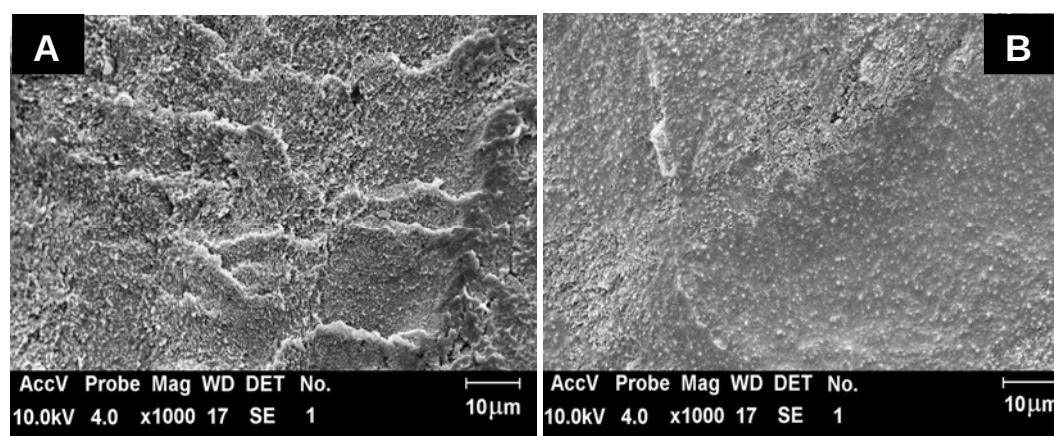


Figura 3.84: Micrografias eletrônicas de varredura do PC puro(A) e dopado (B) com 8%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$

Nas micrografias das blendas de PC/PMMA(20/80) (Figura 3.85) podemos observar, que a presença do complexo, faz com que ocorra uma melhora na uniformidade do material em relação a blenda pura (Figura 3.85(A)) indicando que o complexo está atuando como um compatibilizante nas blendas. A blenda dopada com 8%(m/m)(Figura 3.85(C)) apresentam uma morfologia bem mais homogênea que as dopadas em outras quantidades.

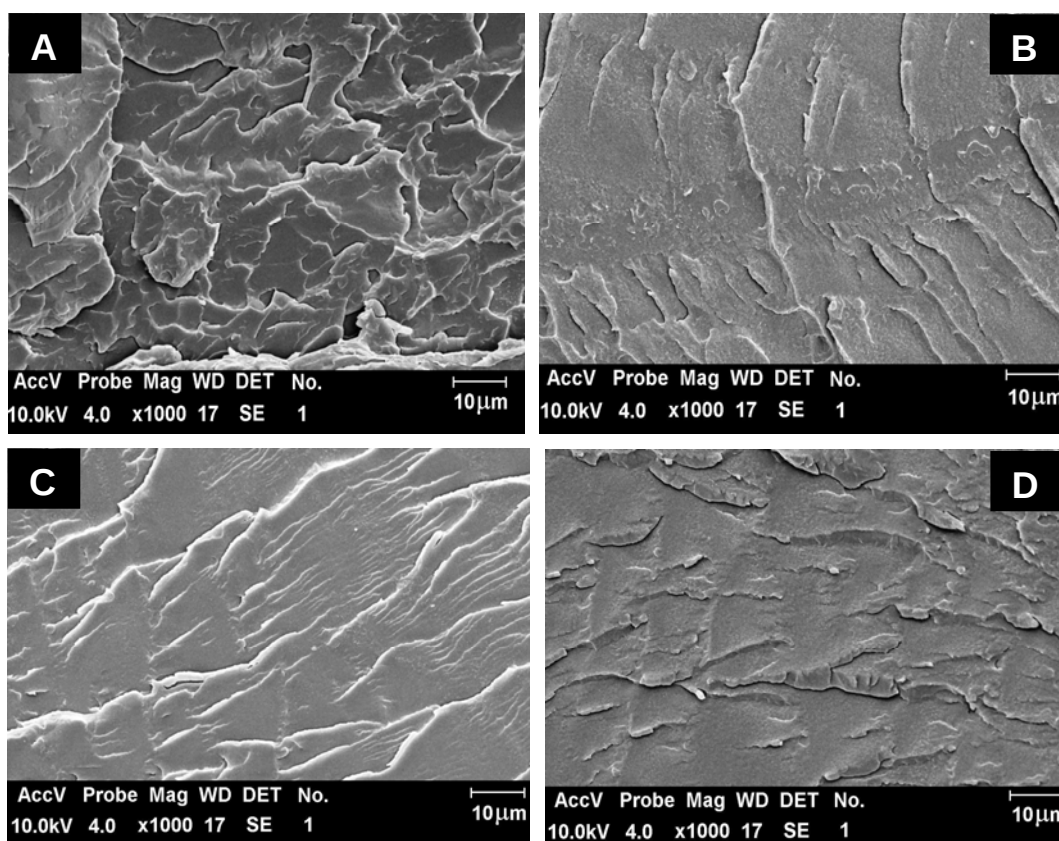
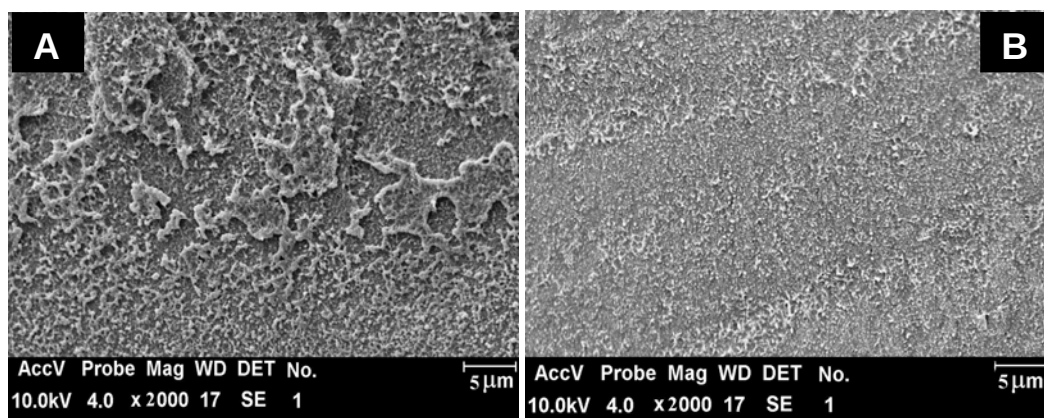


Figura 3.85: Micrografias eletrônicas de varredura de blendas PC/PMMA (20/80) pura (A) e dopadas com 2% (B), 8%(C) e 16%(D) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$

A análise das micrografias das blendas 60/40 (Figura 3.86) mostra que a adição do complexo proporciona uma melhora na uniformidade das blendas dopadas com 2% e 8% de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ ao passo que a adição de 16% fez com que a blenda se tornasse com uma menor homogeneidade. Isso pode estar relacionado a uma saturação do complexo nas blendas.



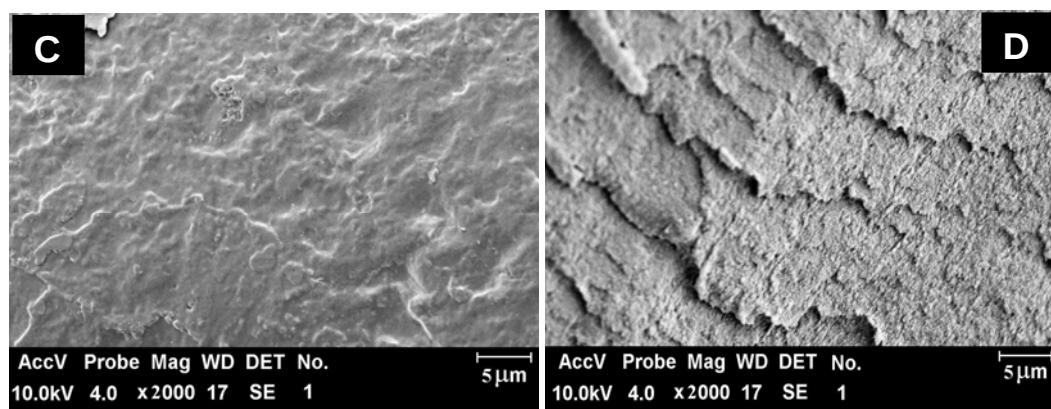


Figura 3.86: Micrografias eletrônicas de varredura de blendas PC/PMMA (60/40) pura (A) e dopadas com 2%(B), 8%(C) e 16%(D) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$

3.3.5. Espectroscopia de EDS

Analizou-se através da microsonda de raios-X, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura, a distribuição de európio na blenda. Na Figura 3.87, é apresentado o espectro de EDS da superfície da fratura de blendas 20/80 dopadas com 4%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$.

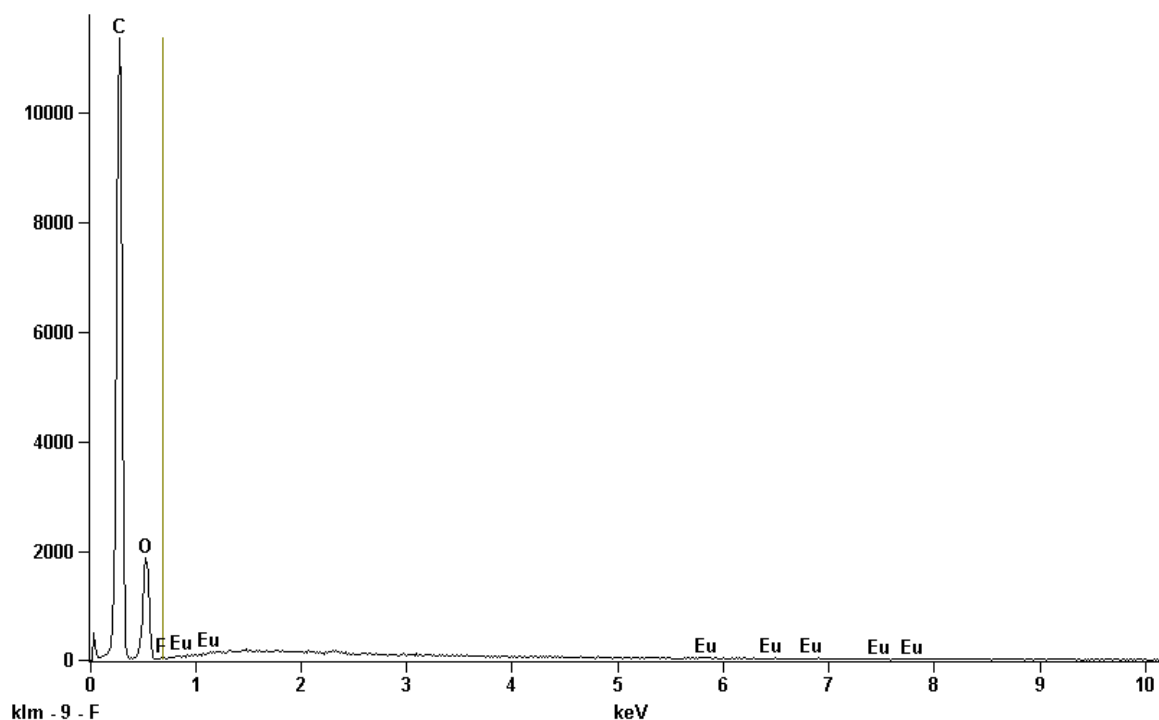


Figura 3.87: Espectro de EDS para o filme da blenda 20/80 dopada com 4%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$

Os mapeamentos do európio nas blendas 20/80 dopadas com 4%(m/m) (Figura 3.88) e 16%(m/m) (Figura 3.89) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ mostram que o európio está distribuído de forma homogênea em todas blendas dopadas.

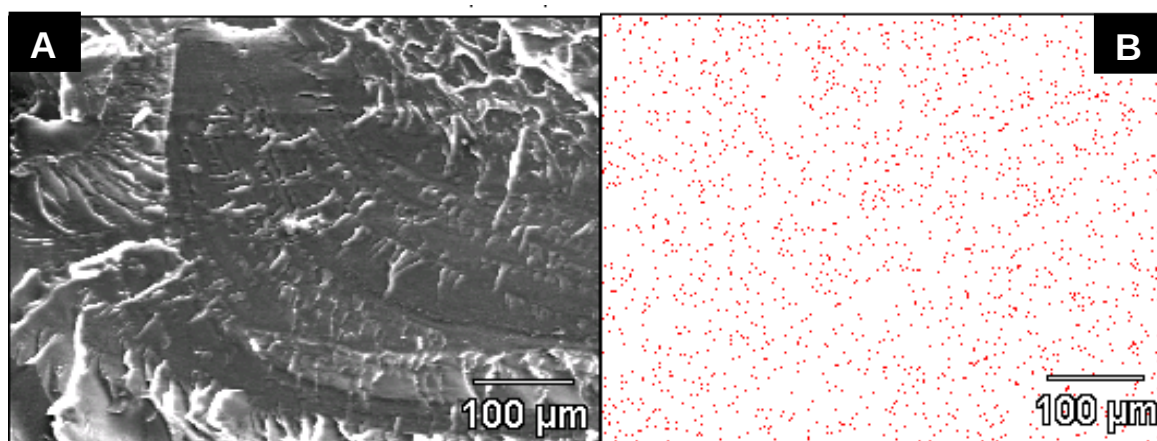


Figura 3.88: Micrografia eletrônica de varredura. (A) e mapeamento de európio (B) para a blenda 20/80 com 4% de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$

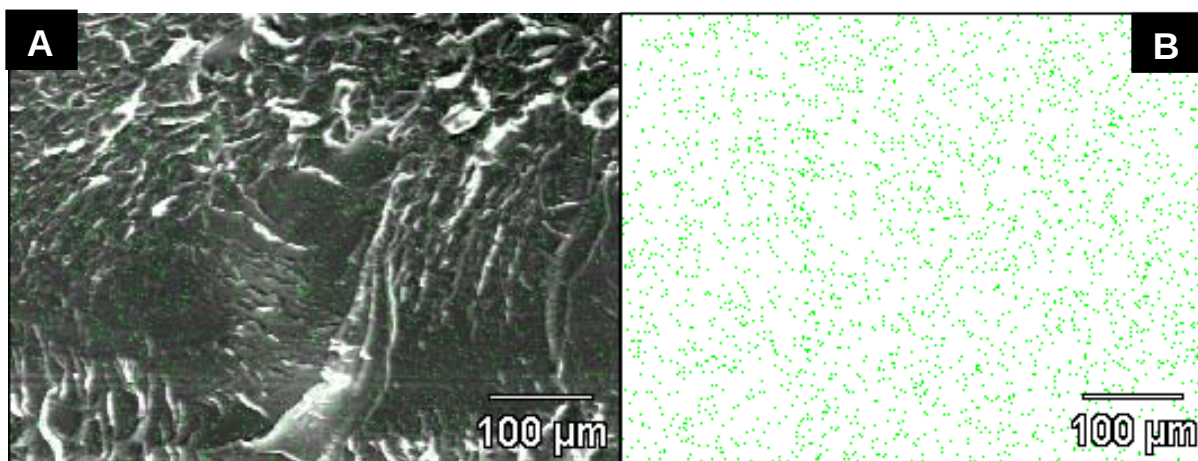


Figura 3.89: Micrografia eletrônica de varredura. (A) e mapeamento de európio (B) para a blenda 20/80 com 16% de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$

Podemos observar também que o mapeamento do európio para as blendas 60/40 dopadas com 4%(m/m) (Figura 3.90) e 16%(m/m) (Figura 4.91) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ apresenta uma distribuição homogênea de európio em todo o material.

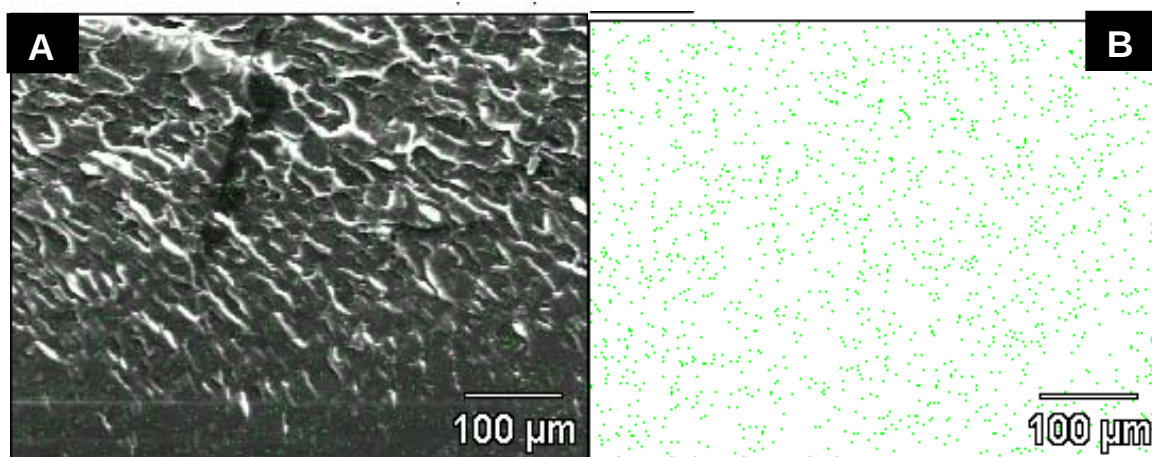


Figura 3.90: Micrografia eletrônica de varredura. (A) e mapeamento de európio (B) para a blenda 60/40 com 4% de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$

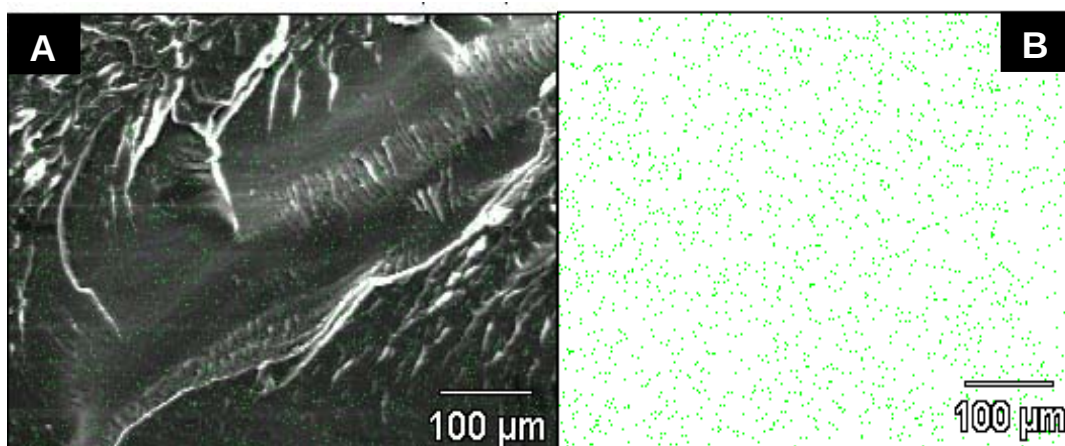


Figura 3.91: Micrografia eletrônica de varredura. (A) e mapeamento de európio (B) para a blenda 60/40 com 16% de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$

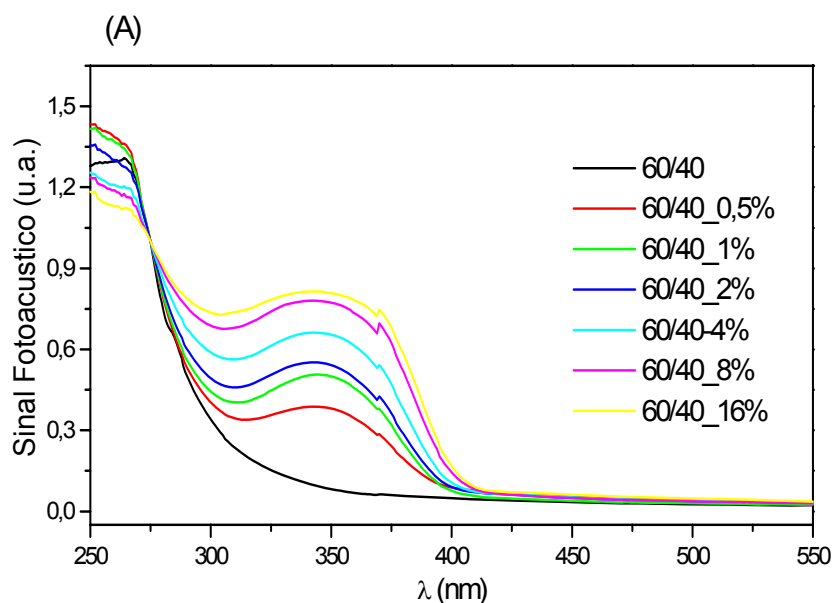
Por meio dos espectros de EDS também se analisou a composição atômica de carbono, oxigênio e európio para as blendas 60/40 e 20/80 dopada com 4% e 16%, a qual está representada na Tabela 3.9. Podemos observar que tanto para a blenda de 60/40 como para blenda de 20/80 a composição atômica aumenta com a quantidade do complexo na blenda.

Tabela 3.9: Concentração atômica da blenda 60/40 dopada com 4% e 16% (m/m) $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ obtida por EDS

Amostras	Concentração Atômica %			
	C	O	F	Eu^{+3}
Blenda 20/80-4% Eu^{+3}	78,2	21,6	0,01	0,16
Blenda 20/80-16% Eu^{+3}	77,4	21,3	0,21	0,49
Blenda 60/40-4% Eu^{+3}	83,7	16,1	0,09	0,04
Blenda 60/40-16% Eu^{+3}	83,6	15,9	0,21	0,16

3.3.6. Análise por Espectroscopia Fotoacústica, PAS

Os espectros fotoacústicos obtidos para as blendas PC/PMMA (60/40) dopadas com 1-16%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ foram realizados a temperatura ambiente na região de 200-800nm (Figura 3.92.A). Os espectros foram normalizados em 275nm e subtraídos do espectro base (Figura 3.92.B). Podemos observar que as blendas 60/40 apresentam um máximo de absorção na região de 270-350 nm que pode ser atribuído à absorção do ligante tenoiltrifluoro acetonato. Pode-se analisar que o sinal aumenta com a porcentagem do complexo.



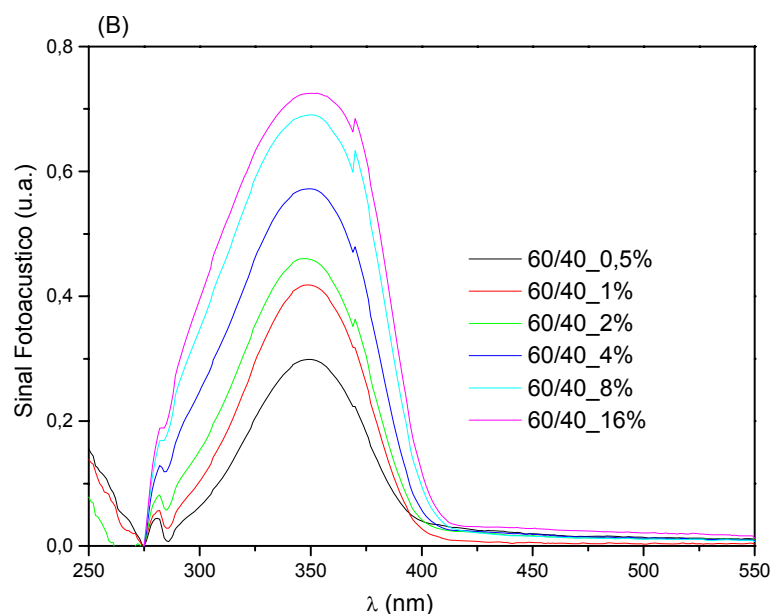
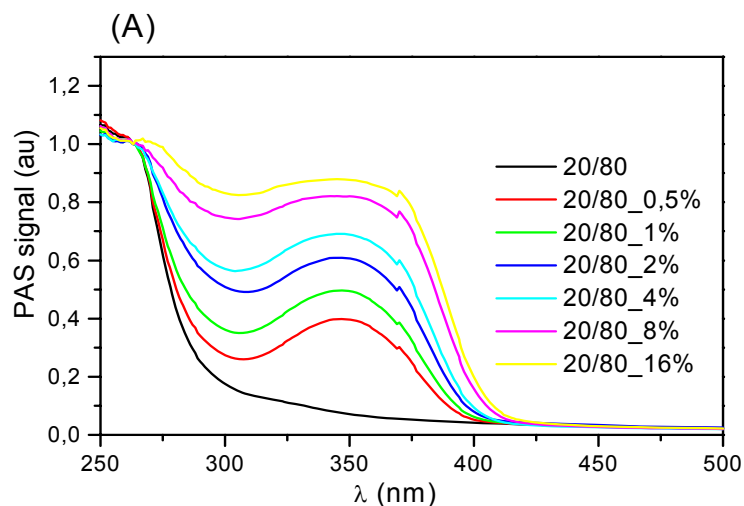


Figura 3.92: Sinal fotoacústico para as blendas 60/40 dopadas com 1%-16% de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ (A) e sinal fotoacústico normalizado em 275nm e subtraído do espectro da base(B)

Para as blendas 20/80 os espectros fotoacústicos foram obtidos a temperatura ambiente na região de 200-700nm (Figura 4.93.(A)). Os espectros foram subtraídos e normalizados em 263nm (Figura 4.93. (B)) sendo possível observar também a presença de banda na região de 280-400nm referente ao ligante tenoitrifluoro acetonato indicando a interação do complexo com a blenda.



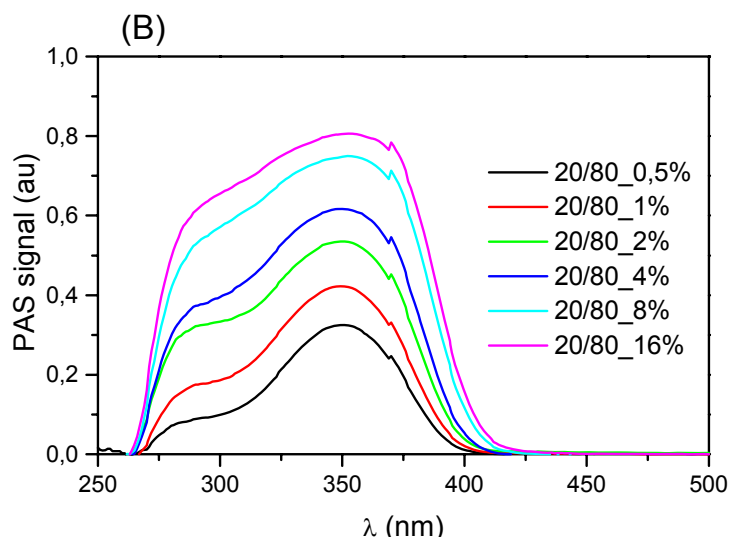


Figura 3.93: Sinal fotoacústico para as blendas 20/80 dopadas com 1%-16% de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ (A) e sinal fotoacústico normalizado em 263nm e subtraído do espectro da base(B)

Através dos espectros normalizados (Figura 3.92.(B) e Figura 3.93.(B)) obteve-se uma tendência do sinal fotoacústico em função da % (m/m) do complexo de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ para as blendas 60/40 (Figura 3.94. (A)) e 20/80(Figura 3.94.(B)). Pode ser observado que tanto para as blendas 60/40 quanto para as blendas 20/80 o sinal fotoacústico aumenta com a quantidade do complexo de Eu^{+3} na blenda.

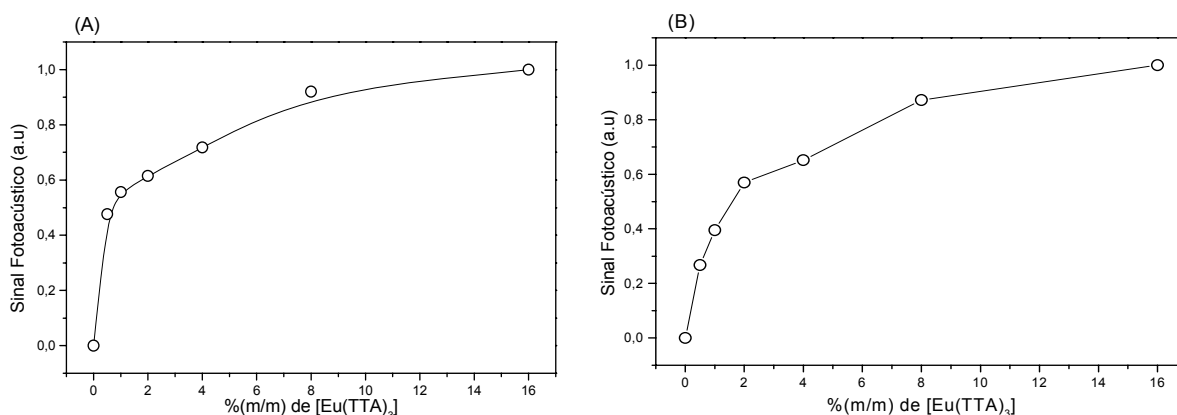


Figura 3.94: Intensidade máxima do sinal fotoacústico em função da concentração de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ para as blendas:(A)60/40; (B)20/80.

3.3. 7. Análise por Espectroscopia de Emissão de Luminescência.

Foram obtidos espectros de excitação para o PC (Figura 3.95.A) e PMMA (Figura 3.95.B) dopado com 8% (m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ à temperatura ambiente sobre emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Foi verificada a presença de uma banda larga e intensa na faixa de 270-450nm referente ao ligante tenoiltrifluoro acetonato que está envolvida com a transição $^7\text{F}_4 \rightarrow ^6\text{G}_5$ $^5\text{H}_4$ e $^6\text{L}_5$ características do íon $\text{Eu}^{+3[79,80]}$, indicando a interação do complexo na matriz polimérica.

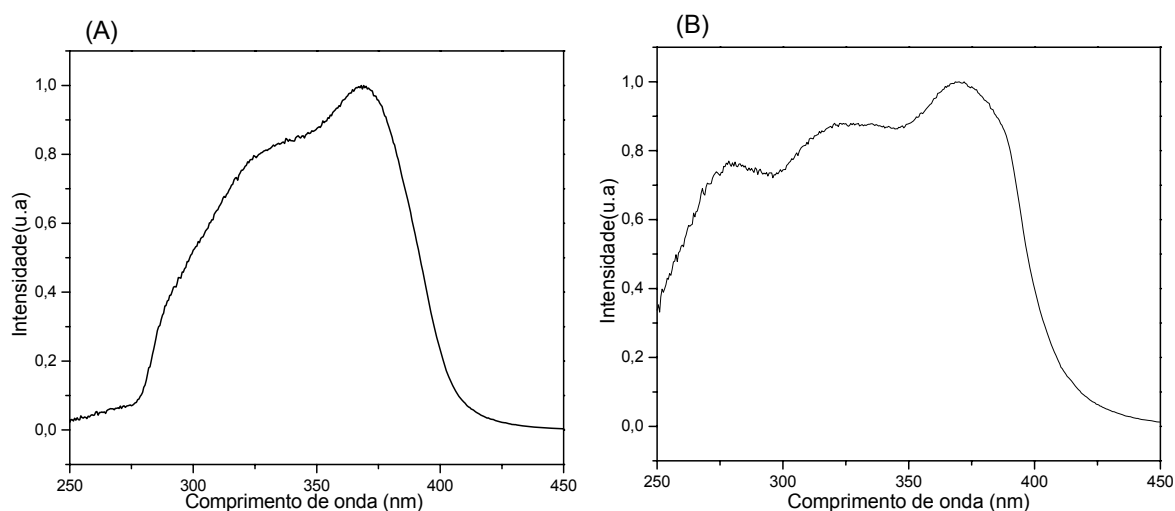


Figura 3.95: Espectro de excitação do Policarbonato (A) e Poli (metacrilato de metila) (B) dopados com 8%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$

O espectro de emissão (Figura 3.96) realizado sobre excitação em 370nm, para o PC e PMMA dopado 8% (m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ apresentou bandas finas referentes as transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (580nm) , 592.5nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$), 612nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$), 650.5nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$) e 702nm ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$) que são características do Eu^{+3} .

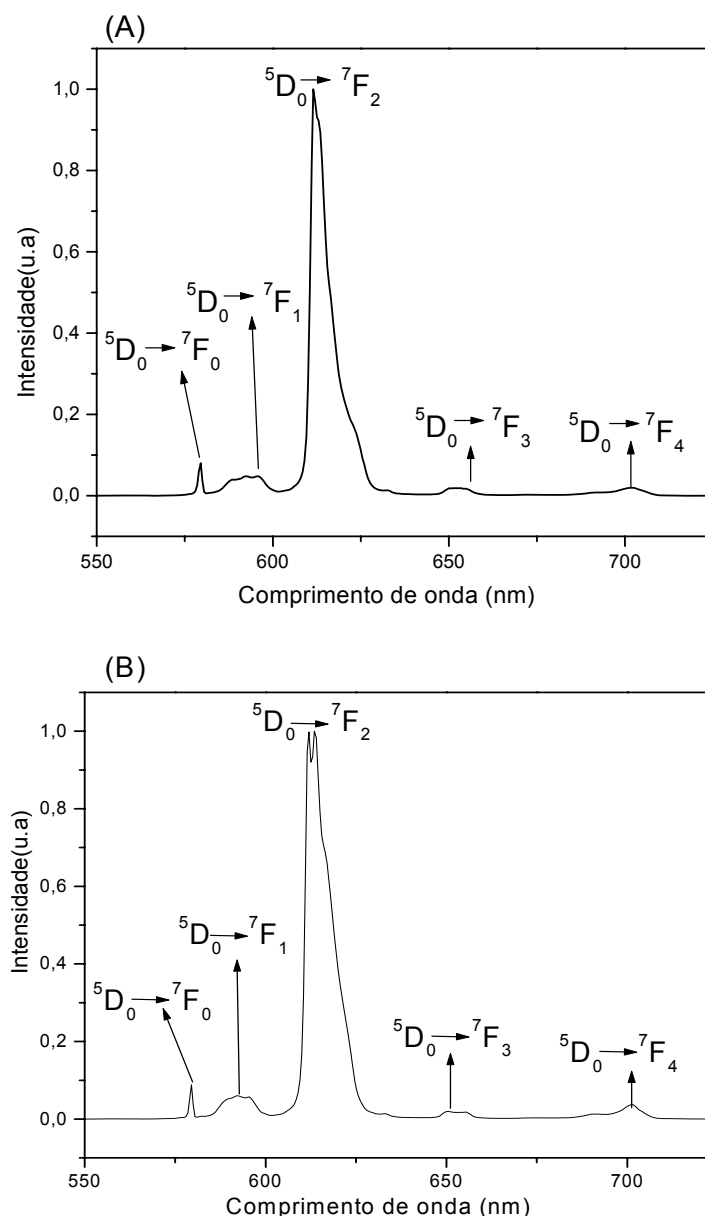


Figura 3.96: Espectro de emissão para o PC (A) e PMMA(B) dopadas com 8%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Na Figura 3.97 são mostrados os espectros de excitação de amostras de blendas PC/PMMA (20/80) (Figura 3.97.A) e 60/40 (Figura 3.97.B) dopadas com Eu^{+3} com quantidades de 0,5 à 16%(m/m). A excitação foi monitorada em 612 nm que é o comprimento padrão para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente. Foi possível observamos uma banda intensa no intervalo de 270-470nm como mostrado na Figura 3.95.

Na Figura 3.98 são mostrados os espectros de emissão para as blendas 20/80 (Figura 3.98.A) e 60/40(Figura 3.98.B) dopadas com teores diferentes de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ com excitação na região de 334 nm e realizados a temperatura

ambiente. É possível verificar que as blendas dopadas apresentam bandas de relaxação do estado excitado $^5D_0$ do Eu^{3+} em 580nm referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, 592.5nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_1$), 612nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$), 650.5nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_3$) e 702nm ($^5D_0 \rightarrow ^7F_4$).

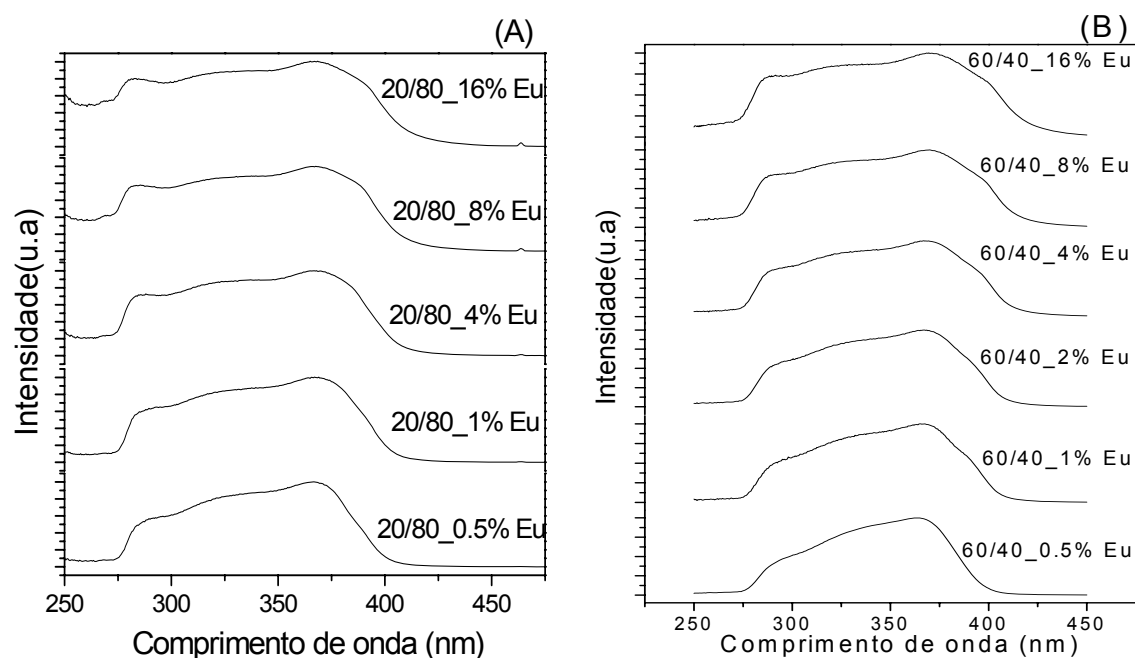


Figura 3.97: Espectros de excitação para as amostras (A) 20/80 e (B) 60/40 dopadas com 0.5-16%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

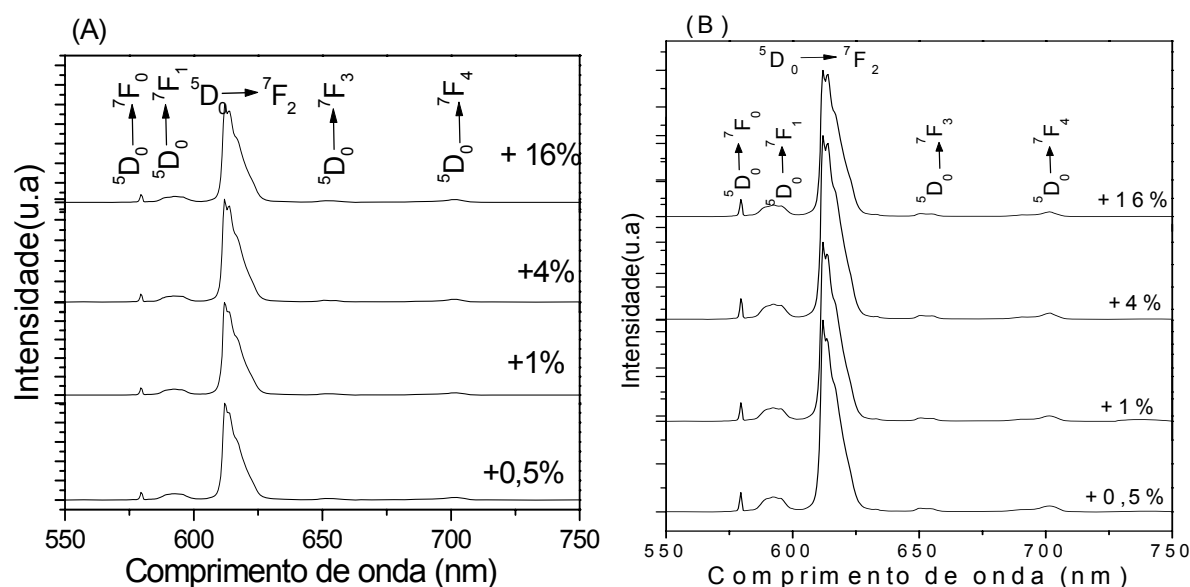


Figura 3.98. Espectros de emissão para as blendas 20/80(A) e 60/40(B) dopadas com 0.5-16%(m/m) de $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$

Imagens de blendas 20/80 foram realizadas sobre irradiação de 350nm (Figura 3. 99) e mostraram que as blendas dopadas apresentaram emissão na região de comprimento de onda vermelho do espectro.

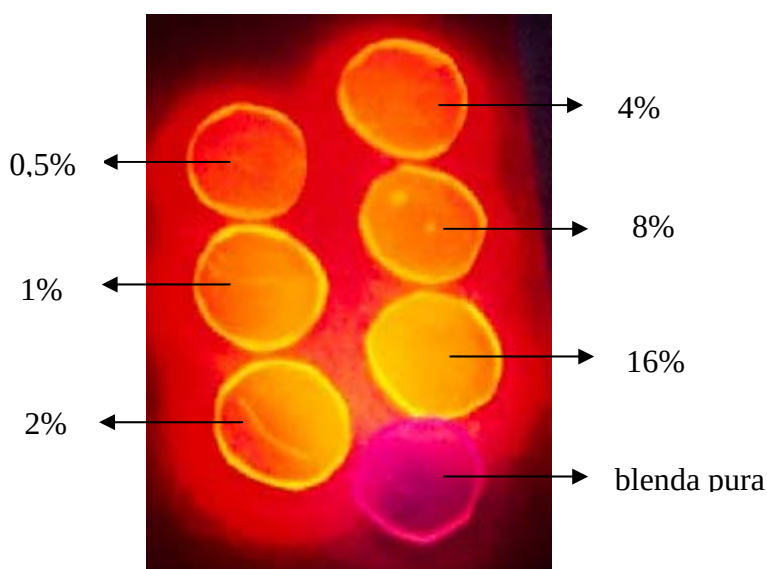


Figura 3. 99: Imagens de blenda 20/80 dopadas com [Eu(TTA)₃] com irradiação realizada em 350nm

3.3.8. Análise de Eficiência Quântica.

Análise de tempo de vida de amostras de blendas 20/80 dopadas com [Eu(TTA)₃] (Tabela 3.10) indicou a presença de dois sítios distintos para o Eu³⁺, um com tempo de vida de 0.8ms e outro com 0.5ms, ambos superior ao do complexo puro^[79], que é de 0,26ms indicando que a preparação das blendas dopadas melhora a emissão do íon luminescente.

Tabela 3.10: Resultados dos valores de tempo de vida obtidos para as blendas 20/80 em diferentes estados de excitação e emissão

Concentração (%)	Excitação (nm)	Emissão (nm)	Tempo de vida (ms)
0.5	370	592	0.84
0.5	370	612	0.56
1	370	592	0.86
1	370	612	0.56
4	370	592	0.85
4	370	612	0.52
8	370	592	0.80
8	370	612	0.52
16	370	592	0.77
16	370	612	0.53

Para a blenda 60/40 dopada com $[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ a análise do tempo de vida de emissão (Tabela 3.11) do íon Eu^{+3} indicou a presença de apenas um sítio para o Eu^{+3} , diferente do que foi observado inicialmente para a blenda 20/80 (a qual apresentava dois sítios com tempos de vida distintos). Para esta blenda 60/40 o tempo de vida foi de 0.60 ms.

Tabela 3.11: Tempo de vida obtidos para as blendas 60/40 em diferentes estados de excitação e emissão

Concentração (%)	Excitação (nm)	Emissão (nm)	Tempo de vida (ms)
0.5	370	592	0.64
0.5	370	612	0.61
0.5	297	612	0.62
1	370	592	0.61
1	370	612	0.58
1	297	612	0.60
2	370	592	0.60
2	370	612	0.58
2	297	612	0.59
4	370	592	0.59
4	370	612	0.58
4	297	612	0.60
8	370	592	0.58
8	370	612	0.57
8	297	612	0.61
16	370	592	0.56
16	370	612	0.55
16	297	612	0.57

O PC e PMMA dopados com 8% do complexo apresentaram valores de tempo de vida de 0,60 ms para o PMMA e de 0,35 ms para o PC, valores superior ao do complexo puro (que é de 0,26ms). Comparando os resultados obtidos com o complexo precursor foi observado aumento do tempo de vida no sistema polimérico dopado. Uma vez que o principal canal radioativo é através das moléculas de água, o aumento observado no tempo de decaimento deve estar associado à substituição das moléculas de água por grupos provenientes do polímero.(C=O).

A eficiência quântica de emissão foi determinada (Tabela 3.12) por meio das taxas de decaimento experimental do nível emissor $^5D_0$, do tempo de vida (τ) e da taxa radiativa (A_{rad}). Os valores foram calculados levando em consideração a transição $^5D_0 \rightarrow ^5F_1$, pois sua intensidade não depende do campo ligante e é permitida por dipolo magnético. Observa-se na Tabela 3.12 que a eficiência quântica do complexo puro é bem menor do que as medidas de eficiência quântica analisadas para as blendas (tanto 20/80 quanto 60/40), indicando que a matriz polimérica age como um sensibilizante facilitando a transferência de energia do ligante para o íon.

Na Tabela 3.12 pode-se verificar que as blendas 20/80 apresentaram tempo de vida e eficiência quânticas superiores aos das blendas 60/40 em todas as concentrações do complexo estudadas. Verificamos também que o tempo de vida dos polímeros puros dopados com 8%(m/m) de $[Eu(TTA)_3]$ é menor que o das blendas 20/80 e 60/40 dopadas na mesma concentração, indicando que a blenda atua de maneira mais eficiente na transferência de energia do ligante para o íon do que os polímeros puros dopados.

Tabela 3.12. Medidas de tempo de vida (τ_{exp} (ms)) e eficiência quântica (η %) de blendas PC/PMMA (20/80 e 60/40) dopadas com [Eu (TTA)₃]

[Eu(TTA) ₃ (H ₂ O) ₂]*		τ_{exp} (ms)		η (%)	
		0,26		29,0	
Blendas 60/40					
Amostras	A ₀₁ (s ⁻¹)	A _{total} (s ⁻¹)	τ_{rad} (ms)	τ_{exp} (ms)	η (%)
0.5%	51.44	769.52	1.30	0.61	46.9
1.0%		806.32	1.24	0.58	46.7
4.0%		764.91	1.31	0.58	44.2
8.0%		784.46	1.27	0.57	44.9
16.0%		792.69	1.26	0.55	43.6
Blendas 20/80					
Amostras	A ₀₁ (s ⁻¹)	A _{total} (s ⁻¹)	τ_{rad} (ms)	τ_{exp} (ms)	η (%)
0.5%	55.53	887.92	1.13	0.56	49.56
1.0%		922.91	1.08	0.56	51.85
4.0%		986.21	1.01	0.52	51.48
8.0%		920.13	1.09	0.52	47.71
16.0%		974.55	1.03	0.53	51.46

A_{01} - Coeficiente de emissão da blenda.

A_{total} - Coeficiente de emissão espontâneo total

τ_{rad} - Tempo de Vida Radioativo

τ_{exp} - Tempo de vida experimental.

η - Eficiência quântica de emissão

* - Valor retirado de Parra, D.F et al⁸¹

Trabalhos recentes de nosso grupo, descrito por Bonzanini, R. et al^[29], mostraram análises das eficiências quantidades de amostras de blendas PC/PMMA dopadas com [Eu(acac)₃]. Na Tabela 4.13 são apresentados os resultados de tempo de vida e eficiência quântica para blendas PC/PMMA dopadas. É possível verificar que os valores tanto de tempo de vida quanto de eficiência quântica para a blenda de PC/PMMA(20/80) dopadas com [Eu(TTA)₃] apresentaram valores superiores ao das amostras dopadas com [Eu(acac)₃] indicando que a transferência de energia do ligante acac para o Eu⁺³ no interior na matriz polimérica com menor teor de PC é menor que a transferência de energia do TTA.

Tabela 3.13. Medidas de tempo de vida (τ_{exp} (ms)) e eficiência quântica (η (%)) de amostras de blendas PC/PMMA(60/40 e 20/80) dopadas com $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ e $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$

/	τ_{exp} (ms)		η (%)	
$[\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$	0,26		29,0	
$[\text{Eu}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^*$	0,28		32,6	
Blendas 60/40	Dopadas com $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$		Dopadas com $[\text{Eu}(\text{acac})_3]^*$	
Amostras	τ_{exp} (ms)	η (%)	τ_{exp} (ms)	η (%)
0.5%	0.61	46.9	0,70	45,7
1.0%	0.58	46.7	0,53	51,1
4.0%	0.58	44.2	0,72	72,1
8.0%	0.57	44.9	0,43	43,2
16.0%	0.55	43.6	0,40	40,5
Blendas 20/80	Dopadas com $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$		Dopadas com $[\text{Eu}(\text{acac})_3]$	
Amostras	τ_{exp} (ms)	η (%)	τ_{exp} (ms)	η (%)
0.5%	0.56	49.56	0,73	44,9
1.0%	0.56	51.85	0,56	54,7
4.0%	0.52	51.48	0,60	50,8
8.0%	0.52	47.71	0,40	29,2
16.0%	0.53	51.46	0,32	19,6

* = Valores retirados de Bonzanini, R. et al ^[29]

CAPÍTULO 4

4.1. Conclusões.

Por meio de espectroscopia de FTIR pode-se concluir que os complexos de acetilacetato de érbio (III) e térbio(III) e o complexo tenoiltrifluoro acetilacetato de európio(III) foram incorporado nas blendas.

Análises termogravimétricas mostraram que a presença dos complexos provoca uma diminuição na estabilidade térmica do policarbonato e um aumento da estabilidade do poli(metacrilato de metila).

Medidas de espectroscopia de fotoacústica (PAS) mostraram que as blendas PC/PMMA (60/40) apresentaram uma saturação do sinal fotoacústico acima de 2%(m/m) de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$ e as blendas 20/80 uma saturação acima de 4%(m/m). As blendas 20/80 dopadas com $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ apresentaram uma tendência de saturação do sinal fotoacústico até 4%(m/m) enquanto as blendas 60/40 não apresentaram saturação.

Por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi possível observar que a presença dos complexos de $[\text{Er}(\text{acac})_3]$, $[\text{Tb}(\text{acac})_3]$ e $[\text{Eu}(\text{TTA})_3]$ induz uma morfologia mais homogênea para as blendas 20/80 e 60/40 comparada as das blendas puras, indicando que os complexos estão atuando como compatibilizante. Observou-se também através de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) que a distribuição dos complexos acontece de maneira homogênea tanto para as blendas 20/80 quanto para a blenda 60/40.

Medidas de espectroscopia de emissão de luminescência para as amostras de blendas de PC/PMMA dopadas com érbio, mostraram a presença de uma banda significativa na região de 1550nm referente à transição $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ característica do érbio(III). Da mesma forma medidas de espectroscopia de emissão para blendas dopadas com térbio e európio mostraram a presença de bandas características do térbio ($^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ (489nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (543, 547nm), $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (586nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (622nm)) e do európio ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (580nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ (592,5 nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612nm), $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ (650.5nm) e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ (702nm)) indicando a presença dos complexos nas blendas.

Blendas 20/80 e 60/40 dopadas com Tb^{+3} apresentaram altos valores de tempo de vida.

Análises de eficiência quântica e tempo de vida mostraram que as blendas 20/80 possuem tempo de vida e eficiência quântica superior ao das blendas 60/40, sendo que as blendas apresentaram maiores valores de eficiência quântica que o complexo puro. Também foi observado que quando é utilizado o ligante TTA os valores de eficiência quântica são maiores do que para o ligante ACAC anteriormente estudado.

CAPÍTULO 5

5.1. Referência Bibliográficas

- ¹ Martins, T.S., Isolani, P.C., Quim. Nova, **2005**, V.28, p.111.
- ² Polman, A. J.Appl.Phys.**1997**, 82, 1.
- ³ Slooff,L.H. Van Blaaderen, A. Hebbink, G. A. van Veggel, F. C.J.M. Reinhoudt, D . N. Hofstraat, J.W; J. Appl.Phys. **2002**, 91,3955.
- ⁴ Jones C. J. *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*, Porto Alegre: Bookman, **2002**.
- ⁵ Rosendo, A.; Flores M.; Córdoba, G.; Rodríguez, R.; Arroyo, R. ; Materials Letters, **2003** v.57, p.2885.
- ⁶ Lourenço, A. V. S., Síntese Caracterização e Estudo das propriedades luminescentes das terras raras., Dissertação defendida no departamento de química da Universidade Federal de São Carlos(UFSCar) (**2002**).
- ⁷ Weissman S. I. Chemistry and Physics, **1942**, v.10, p. 214.
- ⁸ Mucciolo, A., Parra, D. F., Brito, H. F., Propriedades fotoluminescentes de polímeros acrílicos contendo íons de terras raras. *Anais 7º Congresso Brasileiro de Polímeros*, **2003**, p. 69.
- ⁹ De Sá, G. F.; Malta, O. L.; Donegá, M. C.; Simas, A. M.; Longo, R. L.; Santa-Cruz.; Silva Jr., E. F. Coordination Chemistry Reviews, **2000**, v.196, p.165.
- ¹⁰ Vicentini, G., Zinner, L. B., Zukerman-Schpector, J., Zinner, K..196(2000) 353.
- ¹¹ Du, C., Xu, Y., Ma, L., Li, W.; Journal of Alloys and Compounds, **1998**, V. 81, p.265.
- ¹² Magennis, S.W., Ferguson, A.J., Bryden,T., Jones, T.S., Beeby,A., Samuel, I.D.W.,Synthetic Metals, **2003**, V.138, p. 463-469.
- ¹³ Wong, W.H.,Pun, E.Y.B.,Chan, K. S.;Applied Physics Letters , **2004**, v. 84, p. 176-178

-
- ¹⁴ Liu, H-G.; Xiao, F.; Zhang, W-S.; Chung, Y.; Seo, H-J.; Jang, K.; Lee, Young-III.; Journal of Luminescence., **2005**, v. 114, p.187-196.
- ¹⁵ Wang, Y., Lei, Z., Feng, H., Bao, J., Wang, Y.; Journal of Applied Polymer Science **1992**, v.45, p.1641-1648.
- ¹⁶ Fraville, Anne Christine., Machiou, R., Zambon, D., Cousseins, J.C.; Solid State Sciences, **2001**, v. 3, p. 211-222.
- ¹⁷ Coffey, J.L., Ji, J.; Journal of Physical Chemistry B., **2002**, v.106, p.3860-3863.
- ¹⁸ Liu, H. G.; Park, S.; Jang, K.; Zhang, W. S.; Seo, H. J.; Lee, Y., Materials Chemistry and Physics, **2003**, v.82, p.84-92
- ¹⁹ Rosendo, A.; Flores M.; Córdoba, G.; Rodríguez, R.; Arroyo, R. ;Materials Letters,**2003** v.57, p.2885.
- ²⁰ Flores, M.; Rodríguez, R.; Arroyo, R., Materials Letters, **1999**, v.39, p.329.
- ²¹ Wolff, N.E., Pressley, R. J., Appl. Phys. Lett. 2 (8), **1963**, 152-154.
- ²² Liu, H.G., Park, S., Jang, K., Feng, X. S., Kim, C., Seo, H.J., Lee, Y.I.; Journal of luminescence, **2004**, v.106, p.47.
- ²³ Liang, H., Zheng, Z., Chen, B., Zhang, Q., Ming, H.; Materials Chemistry and Physics., **2004**, v.86, p.430-434.
- ²⁴ Bonzanini, R., Obtenção e Caracterização de blendas de PC/PMMA dopadas com acetilacetato de európio (III); Dissertação de Mestrado defendida no departamento de química da Universidade Estadual de Maringá , **2004**.
- ²⁵ Muniz, E. C; *Miscibilidade e Separação de Fases de Blendas Poliméricas*. Tese de Doutorado, Instituto de Química, UNICAMP, **1993**.

-
- ²⁶ Vaz, D. Oliveira., Estudos sobre a dopagem de polianilina depositada sobre substratos poliméricos.Dissertação de mestrado defendida no departamento de ciência e engenharia de materiais da universidade de São Carlos (**2001**).
- ²⁷ Bozanini, R., Girotto, E.M. Gonçalves, M. C., Radovanovic, E., Muniz, E.C., Rubira, A.F.; Polymer., **2005**, v.46, p.253-259.
- ²⁸ Dias, D.T., Bonzanini, R., Rubira, A. F., Muniz, E. C., Medina, A. N. Baesso, M.L.,Nunes L.A.O., Bento, A.C ; Journal de Physique IV ., **2005**.
- ²⁹ Bozanini, R., Dias, D.T., Girotto, E.M., E., Muniz,E.C., Baesso, M.L., Caiut , J.M.A, Messaddeq, Y., Ribeiro, S. J. L.,Bento, A. C.,Rubira, A.F.; Journal of Luminescence, **2006**, v.117, p.61-67.
- ³⁰ J. Kido and Y. Okamoto, *Chemical Reviews*, **2002**, v.102, p. 2357.
- ³¹ H. F. Brito, O.L. Malta and J.F.S. Menezes, *Journal of Alloys and Compouds*, **2000**, v. 300, p. 336.
- ³² F. A.Sigoli, H.F. Brito, M. Jafelicci Jr., M.R. Davolos, *International Journal of Inorganic Materials*, **2001**, v.3, p.755.
- ³³ Wang Q M, Yan B .; *Inorganic Chemistry Communication*, **2004**, v.7, p.747.
- ³⁴ Zhang Y J, Chen Y, Liu Q D, Wamg X G; *Inorg Chem Commun*, **2000**, 307: 137.
- ³⁵ Mano, E. B; *Introdução a Polímeros*. Edgard Blucher Ltda, São Paulo, **1990**.
- ³⁶ Elias, H. G; *An Introduction to Plastics*. VCH, 1st (ed), **1993**.
- ³⁷ Kunita, M. H.; “Enxertia de Metacrilato de Glicidila em Filmes Poliméricos por Processos com Fluídos Supercríticos”, *Dissertação de Doutorado da UEM*, **2005**.
- ³⁸ Bottenbruch, L.,Polycarbonate. In: *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 2nd ed., v.10, Ed. John Wiley & sons, NY, USA, **1986**.

-
- ³⁹ Koning, C.; Duin, M.; Van. Pagnouille, C. Prog. Polym. Sci. **1998**, v.23, p.707.
- ⁴⁰ Paul, D. R.; Barlow, J.W. e Keskkula, H. F.; Bikales, N.M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwits, J.I.(eds), 2 eds., John Wiley & Sons, Nova Iorque, **1988**.
- ⁴¹ Utracki, L.A. *Polymer Alloys and Blends*. Munich: Hanser Publishers.
- ⁴² Olabisi, O.; Robison, L.M.; Shaw, M.T. in *Polymer – polymer miscibility*, Academic Press, New York, **1997**.
- ⁴³ Agari, Y.; Ueda, A.; Omura, Y.; Nagai, S.; Polymer, **1997**, v.38 (4), p.801,
- ⁴⁴ Kyu, T.; Saldanha, J. M.; Journal Polymer Science, Part C: Polymer Letter, **1988**, v.26, p.33.
- ⁴⁵ Chiou, J. S.; Barlow, J. W.; Paul D. R.; Journal Polymer Science: Part B: Polymer Physics. Edn, **1987**, v.25, p.1459.
- ⁴⁶ Kyu, T.; Saldanha, J. M.; Macromolecules, **1987**, v.20, p.2840.
- ⁴⁷ Nishimoto, M.; Keskkula, H.; Paul, D. R.; Polymer, **1991**, v.32, p.1275.
- ⁴⁸ Nishimoto, M.; Keskkula, H.; Paul, D. R.; Polymer, **1991**, v.32, p.272.
- ⁴⁹ Sakellariou, P.; Eastmond, G. C. ; Polymer, **1993**, v. 34, p. 1528.
- ⁵⁰ Butzbach, G. D.; Wendorff, J. H.; Polymer, **1991**, v.32, p.1155.
- ⁵¹ Kyu, T.; Saldanha, J. M. ; Macromolecules, **1991**, v.21, p.1021.
- ⁵² Landry, C. J. T. ; Henrichs, P. M.; Macromolecules, **1989**, v.22, p.2157.
- ⁵³ Goh, S. H. *Thermogravimetric study of the thermal stability of bisphenol-A polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends*. Thermochimica Acta, **1989**, v.153, p.423.

-
- ⁵⁴ Muradian, J ; Espectroscopia no Infravermelho. Universidade Estadual de Maringá, Dep.de Química- Distribuição Interna, **1977**.
- ⁵⁵ Silverstein, R. M; Bassler, G. C; Morrill, T. C; Spectrometric Identification of Organic Compounds. John Wiley and Sons, Inc., 3th (ed), New York, **1974**.
- ⁵⁶ Crispim, E. G. *Estudo da Miscibilidade da Blenda Polimérica poli(metacrilato de metila)/poli(acetato de vinila): Influência do Solvente e da Temperatura*. Dissertação do Mestrado, Departamento de Química, UEM, **1998**.
- ⁵⁷ Sócrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3^a Ed., John Wiley e Sons, LTD, **2001**.
- ⁵⁸ Hatakeyama, T.; Quim, F. X. *Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science*. Copyright © by Jonh Wiley & Sons, Ltd., **1994**.
- ⁵⁹ Lucas, E. F.; Soares, B. G.; Monteiro, E. *Caracterização de Polímeros*, e-papers, Rio de Janeiro, **2001**.
- ⁶⁰ Hatakeyama, T.; Quim, F. X. *Thermal Analysis – Fundamentals and Applications to Polymer Science*. Copyright © by Jonh Wiley & Sons, Ltd., **1994**.
- ⁶¹ Cavalheiro, E. T. G.; Ionashiro, M.; Breviglieri, S. T.; Marino, G.; Chierice, G. O. *A Influência de Fatores experimentais nos Resultados de Análises Termogravimétricas*, Química Nova, **1995**, v.18 (3), p.305.
- ⁶² Matos, J. R.; Miyano, M. H.; Siqueira, L.; Moura, M. F. V.; Luiz, J. M. *Ilustração da Influência de razão de aquecimento nos resultados de termogravimetria*. Química Nova, **2000**, v.23 (1), p.113.
- ⁶³ Matos de, R., Propriedades Morfológicas e Eletroquímicas de Multicamadas Automontadas de Polímeros Condutores. Dissertação do Mestrado, Departamento de Química, UEM, **2005**.

-
- ⁶⁴ Kane, P. F.; Larrabee, F. *Characterization of Solid Surface*, New York: Plenum Press, **1974**
- ⁶⁵ Adamson, A. W. *Physical Chemistry of Surface*. Fifth Edition, Copyright by John Wiley & Sons, Inc. New York, **1990**.
- ⁶⁶ Bell, A. G, American Journal of Science, **1880**, v. 20, p. 305.
- ⁶⁷ Bento, A. C.; “Aplicação da Espectroscopia Fotoacústica em Materiais Luminescentes” Tese de doutorado; Departamento de Física da, UNICAMP, **1987**.
- ⁶⁸ Rosa, D. T. D. F.; “Caracterização óptica e térmica de materiais poliméricos via métodos fototérmicos”. Tese de doutorado apresentado no departamento de física da UEM, **2005**.
- ⁶⁹ Rosencwaig A e Gersho A. Science, 1975190(556) 1975.
- ⁷⁰ Rosencwaig A e Gersho A.; Journal of Applied Physics, **1976**, v.64, p. 47.
- ⁷¹ Rosa, D. T. D.F., Caracterização Óptica e térmica de materiais poliméricos via métodos fototérmicos., tese de doutorado apresentada no departamento de Física na Universidade Estadual de Maringá (**2005**).
- ⁷² Simões, T. P. *Espectroscopia óptica de vidros fluoretos altamente dopados com Er^{3+}* . Dissertação de Mestrado, Departamento de Física e Informática, UFSCAR, **2001**.
- ⁷³ Fonseca, R.S., Flores. M, Rodrigues T, R., Hernández, J., Muñoz F, A.; Journal of Luminescence , **2001**, v.63, p.327-332.
- ⁷⁴ Parra, D.F.; Mucciolo, A.; Brito, H.F.; Journal of Applied Polymer Science, **2004**, v.94, p.865-870.

-
- ⁷⁵ Felinto, M. C. F. C.; Tomiyama, C. S.; Brito, H. F.; Teotonio, E. E. S.; Malta, O. L. Journal of Solid State Chemistry; **2003**, v.171, p.189.
- ⁷⁶ Sigoli, F. A.; Brito, H. F.; Jafelicci Jr^a, M.; Davolos, M. R.; Journal of Inorganic Materials, **2001**, v.3, p.755.
- ⁷⁷ Tai, S X; Tan, M. Y; Spectrochimica Acta Part A, **2005**, v. 61, p.1767-1770.
- ⁷⁸ Brito, H. F.; Malta, O.L.; Menezes, J. F. S.; Journal of Alloys and Compounds, **2000**, v.303-304, p. 336-339.
- ⁷⁹ Parra, D. F.; Brito, H. F.; Matos, J. R.M.; Dias, L.C.; Journal of Applied Polymer Science, **2002**, V. 83, p. 2716-2726.
- ⁸⁰ Guan, J.; Chen, B.; Sun, Y.; Liang, H.; Zhang, Q.; Journal of Non-Crystalline Solids, **2005**, v.351, p. 849-855.
- ⁸¹ Parra, D.F.; Mucciolo, A.; Brito, H.F and Thompson, L.C.; Journal of Solid State Chemistry, **2003**, v.171, p.412-419.