

Estudos dos danos causados pela radiação X no complexo de Eu^{3+} com o ligante ácido 3-piridinocarboxílico

Fernanda Pistrino Donegá * (IC), Flávia Cagnin (PG), Marian Rosaly Davolos (PQ), *fpdonega@iq.unesp.br

Unesp– Univ. Estadual Paulista, Campus de Araraquara, Instituto de Química, Departamento de Química Geral e Inorgânica, Laboratório de Materiais Luminescentes, Araraquara – SP.

Palavras Chave: luminescência, complexos, ácido nicotínico, XEOL.

Introdução

Compostos luminescentes podem ser definidos como cintiladores quando absorvem radiação X e a converte eficientemente em radiação emitida geralmente na região do espectro visível e ultravioleta¹. Na forma de sólidos inorgânicos, podem apresentar diversas aplicações comerciais, em setores como inspeção industrial, imagem em diagnóstico médico, aplicações de segurança, entre outras¹. Dependendo do tempo de exposição do cintilador, a radiação ionizante pode provocar danos reversíveis ou não. Este trabalho tem por objetivo investigar o efeito da radiação ionizante na intensidade de emissão do complexo de Eu^{3+} com o ligante ácido 3-piridinocarboxílico ou ácido nicotínico preliminarmente estudado.^{2,3}.

Resultados e Discussão

Os complexos de Eu^{3+} e de Gd^{3+} com o ligante ácido 3-piridinocarboxílico foram sintetizados na proporção 1 metal : 4 ligantes em pH controlado. Os complexos obtidos foram caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FT-IR), análise térmica (TG), espectroscopia de luminescência sob excitação ultravioleta (PL) ou raios X (XEOL), utilizando fonte $\text{CuK}\alpha - 8\text{keV}$ (soft X-rays) e potência de 800 W, esta última em equipamento adaptado no Laboratório de Materiais Luminescentes⁴. Através do FT-IR é possível sugerir que a coordenação se dá pelo grupo carboxilato pelo modo bidentado em ambos os complexos, pois a diferença entre os valores $\nu_{\text{ass}}\text{C}=\text{O} - \nu_{\text{sym}}\text{C}=\text{O}$ do ligante é 307 cm^{-1} , 236 cm^{-1} para o complexo de Eu^{3+} e 241 cm^{-1} para o complexo de Gd^{3+} mostrando valores significativamente menores para os complexos em relação aos ligantes. Analisando as curvas de decomposição térmica, determina-se a estequiometria de 1 metal: 3 ligantes : 2 águas para ambos os complexos. A partir da espectroscopia de fotoluminescência (PL) realizada em temperatura de N_2 líquido, fixando $\lambda_{\text{exc}} = 284\text{ nm}$ (ligante) observam-se bandas referentes às principais transições do íon Eu^{3+} . A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ (610 a 620 nm) é mais intensa quando comparada à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ (585 a 605 nm) indicando que o sistema não apresenta um comportamento centrossimétrico. O aparecimento de duas transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ (579 e 580 nm) indica que há pelo menos dois sítios de simetria sem centro de inversão. A banda referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ (700 nm) com intensidade relativamente alta, mostra que existem centros luminescentes próximos sugerindo que o composto pode ser polimérico. No espectro de emissão do complexo de Gd^{3+} ($\lambda_{\text{exc}} = 296\text{ nm}$),

observam-se dois tripletos (24348 e 20768 cm^{-1}) que estão acima do nível emissor do Eu^{3+} (17250 cm^{-1}). O espectro de emissão obtido à temperatura ambiente utilizando fonte de excitação de raios X (Fig. 1) apresenta perfil semelhante ao obtido por fotoluminescência sob ultravioleta indicando que independente da fonte de excitação, os mecanismos de emissão do complexo são semelhantes.

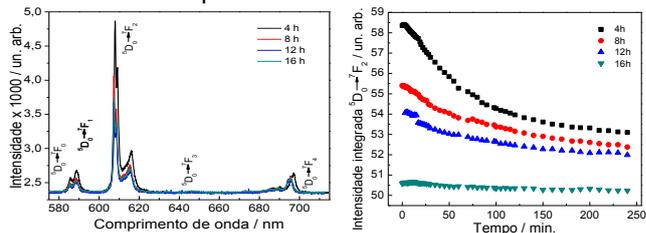


Figura 1. (a) Espectros de emissão (XEOL) e (b) comparação das intensidades integradas da banda atribuída à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ nos diferentes tempos de aquisição.

No estudo do dano por radiação a amostra foi irradiada durante 16h, variando-se o intervalo entre as medidas. Os resultados da análise do complexo de Eu^{3+} , após a irradiação indicam estabilidade do mesmo até um determinado tempo. Nas primeiras 12h em que o complexo é irradiado, pode-se observar que há restituição parcial dos defeitos criados. Após 4h de exposição, observa-se que há uma perda de 8,99% da capacidade de emissão seguida de restituição bem como nas duas medidas subsequentes. A partir de 16h não há recominação dos pares e^-/h^+ , provavelmente pela decomposição parcial do complexo e a perda total após 16h de exposição é de 13,95% da capacidade de emissão inicial.

Conclusões

Os resultados mostram que a coordenação se dá pelo grupo carboxilato pelo modo bidentado na estequiometria 1 metal : 3 ligantes : 2 águas, o composto pode ser polimérico não apresentando centro de inversão e o mecanismo de emissão independe da fonte de excitação utilizada. Segundo os resultados de danos por radiação, observa-se que o complexo possui alta estabilidade e apresenta capacidade de recominação dos pares e^-/h^+ criados pela exposição à radiação X.

Agradecimentos

À FAPESP, e CNPq pelo apoio financeiro. Ao CNPq/PIBIC e CNPq pelas bolsas.

¹ RONDA, C *Luminescence-From Theory to Applications*, 200

² DONEGA, F.P, 18^o Encontro da SBQ-Regional –Interior Paulista Waldemar Saffioti, 2011.

³ DOCHI, R. S, Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2007.

⁴ Cebim, M. A. et al. *Quim. Nova*, Vol. 34, No. 6, 1057-1062, 2011.