



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química Fundamental
Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO FOTÔNICO
PARA MONITORAMENTO DE METAIS POLUENTES
EM RECURSOS HÍDRICOS**

ISRAEL CRESCENCIO DA COSTA

Recife-PE Brasil

Outubro / 2004



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE DISPOSITIVO FOTÔNICO PARA
MONITORAMENTO DE METAIS POLUENTES EM
RECURSOS HÍDRICOS**

Israel Crescencio da Costa

Tese apresentada ao
Programa de Pós-
Graduação em Química da
UFPE como parte dos
requisitos para a obtenção
do título de Doutor em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Petrus A. Santa-Cruz

Co-Orientador: Walter Mendes de Azevedo

Recife-PE Brasil

Outubro / 2004

Tese submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos necessários para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Aprovada:

Prof. Dr. Petrus D'Amorim Santa Cruz Oliveira
Departamento de Química Fundamental da UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. André Galembeck
Departamento de Química Fundamental da UFPE

Prof. Dr. Luiz Bezerra de Carvalho Júnior
Departamento de Bioquímica da UFPE

Prof. Dr. Osvaldo Antônio Serra
Departamento de Química – FFCLRP – da USP

Prof. Dr. Frederico Guilherme Carvalho Cunha
Departamento de Física da UFS

“Desenvolvimento de Dispositivo Fotônico para Monitoramento de Metais Poluentes em Recursos Hídricos ”

por

ISRAEL CRESCÊNCIO DA COSTA

Departamento de Química Fundamental
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Universidade Federal de Pernambuco
Recife-PE-Brasil
29 de outubro de 2004

a DEUS

a meus Pais

Geraldo e Francisca (in memorian),

*à minha querida esposa Lígia,
a meus filhos Elzinho e Dindinha,*

e a meus irmãos

Isac, Ismael, Ilca e Emmanuel

Agradecimentos

Ao professor Dr. Petrus Santa-Cruz, pela oportunidade, orientação segura, estímulo e amizade;

Ao Professor Dr. Walter Mendes, pela amizade, orientação e pelas valiosas discussões e sugestões;

Ao Professor Dr. Severino Alves Júnior, pela amizade, por todo o apoio e valiosa colaboração na utilização das Terras Raras;

Ao Professor Dr. Gilberto Sá, pelo BSTR;

Aos Professores Dr. Ricardo Longo e Dr. Benício Barros pelas sugestões e correções;

Aos amigos do grupo Expedito, Cristiana, Flávia, Patrícia, Andréia Maryanne, Lizandra, Tomazzo e Gilmara, pela amizade e convivência agradável;

Aos amigos do BSTR, pelo apoio incondicional;

Aos amigos LQES, Eliete, Jucimar, Eduardo, Carlos e Gilmara, pelas discussões, colaboração no experimental e convivência agradável.

Aos companheiros de jornada: Júnior, Wagner, Rodrigo, Patrícia, Expedito, Bruno, Ana Paula, Suzana, Wilson, Sidney, Hécio, Gerd, Maryenne, Tomazzo, Jaime, Ricardo, João, Juliana, Elis, Elisa, Edson e Lucas;

Aos professores do Departamento de Química Fundamental que direta ou indiretamente contribuíram para o êxito deste trabalho;

A todos amigos da Pós-graduação do DQF, sem exceções;

A todos da Central Analítica, em especial a Prof^a Dr Simone, Eliete e Ricardo.

Ao secretário da pós-graduação Maurílio pelo total apoio recebido;

A CAPES, A RENAMI , AO CNPQ, pelo fomento necessário para realização desse trabalho;

E a todos, que de alguma maneira tornaram possível a realização deste trabalho.

Resumo

Com o objetivo de se desenvolver um dispositivo fotônico para detectar de traços de poluentes metálicos em meio aquoso, utilizou-se um polímero superabsorvente (PSA) como matriz para hospedar a parte ativa (fotônica) do dispositivo proposto. Este polímero, largamente utilizado industrialmente, é um derivado do ácido acrílico formado por reticulação de redes inter cruzadas, e mostrou-se um excelente agente complexante de metais, por apresentar em sua estrutura, grupos amidas e carbonílicos livres.

Para compor a parte ativa do sensor, complexos contendo íons lantanídeos foram produzidos seguindo rotas de síntese já bem estabelecidas, sendo estes complexos bastante eficientes do ponto de vista de sua luminescência. O complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ foi ancorado no PSA, por apresentar propriedades espectroscópicas bem caracterizadas, havendo interesse especial pela hipersensibilidade da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} . Os complexos são ancorados no polímero por interações químicas, que foram confirmadas por estudos espectroscópicos. Estudos ainda voltados para a capacidade de complexação do polímero foram feitos utilizando-se metais de transição, com atenção especial para o cobre, indicando uma complexação acentuada para este metal. Também foram realizados estudos com o PSA dopado com EuCl_3 como parte opticamente ativa.

Os sistemas PSA-complexo e PSA-sal foram colocados em contato com amostras de concentrações definidas de metais de transição (Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+}). Análise dos padrões espectroscópicos do íon Eu^{3+} na presença desses metais, permitiram a detecção seletiva dos mesmos. Para cada metal, uma espécie de *impressão digital* é registrada por análise das intensidades relativas dos multipletos que compõem o espectro do íon lantanídeo. Há vantagens operacionais em se analisar a mesma região do espectro (no caso, a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+}), independente do tipo de poluente a ser detectado.

O PSA mostrou-se uma excelente matriz hospedeira que possibilitou o aumento da concentração efetiva dos poluentes no dispositivo, facilitando a detecção de traços. Devido à transparência do PSA, é possível monitorar propriedades ópticas do sistema, correlacionando-as à presença dos metais “poluentes” em meio aquoso. Definiu-se, o sistema PSA+ $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ como um sensor fotônico de poluentes metálicos em água.

Abstract

In this work they were studied some properties of a polymeric of the class of the superabsorbents (SAP), that is used broadly in the industry of products of personal care. This polymeric one that is a derived of the acrylic acid formed by reticulation of nets crosslink, an excellent agent complexante was shown, for presenting in its structure groups amids and carbonilics.

Complexes contend ions lantanides they were produced proceeding broken of synthesis already known, being these complex ones quite efficient of the point of view of its luminecense. PSA was dopado with complex $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ as well as the EuCl_3 for they present a very well-known spectroscopy, with special attention for hipersensitive of its band ${}^5\text{D}_0\tau^7\text{F}_2$, being the same ones anchored in its interior by chemical interactions, that were confirmed by spectroscopy studies. Studies still gone back to the capacity of complexation of the polymeric they were made being used transition metals, with special attention for the copper. So much of the aspect colorimeter as of the spectroscopic, a accentuaty complexation is observed for this metal type.

The systems of PSA with the complex and with europium salt they were placed in contact with samples of defined concentrations of transition metals, especially studies for interactions of the metals copper and manganese were made and they were shown quite promising, for they be inside different and selective of the standard spectroscopics for the ion Eu^{3+} . A type of fingerprint it is registered in the several multipletos of the spectrum of the ion lantanides, for each metal.

With base in that study will be possible to build a device with sensorial capacity for aqueous samples that contain these types of metals.

ÍNDICE

1- INTRODUÇÃO	01
2- OBJETIVOS	02
3-FUNDAMENTOS TEÓRICOS	04
3.1- Recurso Natural Água	04
3.2- Poluição da Água	05
3.3- Propriedades do Európio	07
3.4- Luminescência dos Íons Lantanídeos	07
3.5- Dinâmica da Luminescência	11
3.6- Teoria do Campo Ligante	11
3.7- Definição e Propriedades dos Polímeros	14
3.8- O Poli(ácido acrílico)	14
3.9- Características dos Polímeros Superabsorventes	15
4- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
4.1- Síntese do Sal e Complexo de Európio	16
4.2- A Caracterização do Complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$	18
4.3- Análise das Propriedades do PSA	19
4.4- Aprisionamento de Metais de Transição por complexação na matriz	19
4.5- Aprisionamento de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ na Matriz PSA	20
4.6- O Sistema PSA / EuCl_3	20
4.7- O Sistema $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$	21
4.8- Medidas de Tempo de Vida	21
5- RESULTADOS E DISCUSSÃO	22
5.1- Espectroscopia de Absorção do EuCl_3 e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$	22
5.2- Caracterização de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ por espectroscopia de emissão	25
5.3- O PSA como Superabsorvente	28
5.4- Caracterização Espectroscópica do PSA	30
5.5- Propriedade de Quelante do PSA	31

I

5.6- Estabilidade do Complexo de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ na Matriz de PSA	32
5.7- Cinética de Liberação Monitorada por análise em fluxo	35
5.8- Sistemas Híbridos $\text{PSA}+\text{EuCl}_3$ e $\text{PSA}+\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$	36
5.9- Sensibilidade do Sistema $\text{PSA}+\text{EuCl}_3$	39
5.10- Tempos de Vida do Sistema $\text{PSA} + \text{EuCl}_3$	41
5.11- Sensibilidade do sistema $\text{PSA} + \text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$	44
5.12- Capacidade de Detecção do Sistema $\text{PSA} + \text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$	50
5.12- Capacidade de Detecção do Sistema $\text{PSA}+\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ (parte II)	55
5.13- A Reprodutibilidade no Sistema $\text{PSA}+\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$	66
6- CONCLUSÕES	68
7- PERSPECTIVAS	70
8- REFERÊNCIAS	71
ANEXO - Patente de Invenção PI 0402833-3	73

1 - INTRODUÇÃO

No final do século XX, e particularmente depois da I conferência Mundial sobre o Meio Ambiente em 1972, as questões ambientais passaram a ser tratadas com maior importância [1]. Nos últimos anos, depois da Cúpula Mundial sobre o Meio Ambiente RIO'92, os problemas relacionados com as reservas de água potável do Planeta passaram a ser prioritários, e foram rediscutidos na conferência Rio+10, a Cúpula Mundial sobre Desenvolvimento Sustentável, que teve início em de agosto de 2002 em Joanesburgo. No dia 26 de agosto de 2002 foram discutidos na Rio+10 os problemas relacionados com a qualidade da água no Planeta.

Incorporação à água de materiais estranhos como microorganismos, produtos químicos, resíduos industriais ou de esgoto doméstico, degradam a qualidade da água e a torna inútil como água potável. Os principais contaminantes da água são os esgotos industriais e domésticos, com resíduos que demandam oxigênio (em sua maior parte matéria orgânica), agentes infecciosos, nutrientes, produtos químicos, incluindo os pesticidas, vários subprodutos industriais incluindo metais, e substâncias tensoativas como as contidas nos detergentes [2-3].

Amostras-sonda constituem uma das linhas prioritárias do Grupo de Nanodispositivos Fotônicos, em que esta tese foi desenvolvida. No presente caso, há interesse em dispositivos que envolvem materiais luminescentes como parte ativa incorporada a matrizes poliméricas com propriedades especiais, gerando dispositivos capazes de detectar alterações de ordem ambientais, para atuação na área de controle ambiental.

Compostos luminescentes de diversas naturezas, à base de íons lantanídeos, têm sido estudados no Departamento de Química Fundamental da UFPE em diversas linhas de pesquisa, e alguns deles serão usados como precursores da parte ativa dos dispositivos a serem estudados no presente trabalho. Dentre os tipos de compostos de interesse para este trabalho, podemos citar os complexos que empregam ligantes orgânicos, em especial as β -dicetonas fluoradas. Esses ligantes funcionam como “antenas” que absorvem radiação UV e transferem energia para o íon central (lantanídeo), resultando em compostos fortemente luminescentes. A espectroscopia dos complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} tem sido estudada em

diversos trabalhos do grupo envolvendo dispositivos, como os nanodosímetros moleculares de UV (N-DOMO) [4,5], OLED-D (dosímetros à base de diodos orgânicos tipo OLED), nanosensores fotônicos de temperatura e rastreadores de fármacos. Objetiva-se também a otimização das propriedades fotônicas desses materiais para aplicações ópticas e em fluoroimunologia [6-7]. A determinação espectroscópica da luminescência dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} em concentrações abaixo de 10^{-5}M vem sendo testada com sucesso como técnica de análise de material *in vitro* [8]. A extrema intensidade apresentada pela transição hipersensitiva ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon európio em certos complexos, por exemplo, possibilita sua determinação em concentrações tão baixas quanto 10^{-12}M [9].

Das várias opções de materiais hospedeiros de compostos ativos, nos últimos anos um interesse crescente tem se voltado aos PSA, devido à sua capacidade de absorver e reter grande quantidade de água. Recentemente esses polímeros têm sido largamente empregados em produtos de higiene pessoal e material para a agricultura, mas têm recebido considerável atenção em muitas aplicações tecnológicas especiais como imobilização de enzimas, bioabsorventes na preparação cromatográfica, e matrizes para controle de liberação de produtos [10-11]. No presente trabalho o PSA será utilizado como hospedeiro da parte fotônica ativa, mas também terá papel ativo, na medida em que atuará como concentrador local do poluente, permitindo detecção de concentrações ambientais nominais mais baixas.

┌

2-OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho é o desenvolvimento da parte ativa de um dispositivo capaz de detectar alterações na composição de amostras de água contendo potenciais poluentes, em especial os metais de transição.

O sistema a ser criado deve consistir de duas partes, sendo a primeira delas, a parte fotônica. Para esta parte, pretende-se utilizar complexos tendo como átomo central o íon Eu^{3+} e ligantes β -dicetonas fluoradas, que funcionam como “antenas”. Pretende-se que esses sistemas, que funcionam como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL), sofram influência dos elementos poluentes, agindo como parte ativa do sensor. Esses complexos possuem ligantes que captam energia na região do ultravioleta (UV), transferindo esta energia para o íon central, que converte a radiação, emitindo na região visível do espectro [12], a ser analisada no dispositivo a ser desenvolvido. A segunda parte do sistema envolve as matrizes de polímero superabsorvente (PSA), onde os complexos luminescentes sintetizados serão aprisionados. Este tipo de polímero, que é produzido industrialmente em larga escala, é obtido a partir do ácido acrílico, apresentando em sua estrutura redes de intercruzamento com baixo grau de reticulação, que confere a esse tipo de material, devido ao alto grau de liberdade da sua estrutura tridimensional, a capacidade de absorver grande quantidade de água [11].

A estrutura tridimensional do material tornam disponíveis sítios associativos, que são responsáveis pelo aprisionamento de algumas substâncias, com conseqüente aumento de sua concentração local, que torna o material um excelente “coletor de amostras”.

Finalmente, o sistema contendo complexo em PSA funcionará como um dispositivo luminescente capaz de detectar a presença de substâncias poluentes, em especial, metais de transição em amostras de água, a princípio potáveis.

3-FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1- Recurso Natural Água

Pelo fato de ter três quartos da superfície da Terra ser constituída de meio hídrico, ela é muitas vezes chamado de Planeta Água. A maior parcela das águas (97,13%) forma oceanos e mares; 2,24% estão nas geleiras das calotas polares; 0,612% distribuem-se pelos lençóis subterrâneos e aquíferos; 0,0089 aparecem sob a forma de vapor nas nuvens 0,009% estão nos lagos e 0,0001% em riachos, ribeirões, arroios, igarapés e rios. Toda essa água, que forma a hidrosfera, circula no globo por meio de uma reciclagem, envolvendo mudanças de estado sólido, líquido e gasoso e processos de evaporação e transpiração, fenômenos que, em conjunto, recebem o nome de Ciclo Hidrológico [13].

Utilizada pelo ser humano para múltiplas finalidades, a água deve ser reposta nos rios, lagos e lençóis de água subterrânea. Van der Leeden [14], assinala que, dependendo do tipo de ambiente hídrico, o tempo para a reposição é variável. Assim, por exemplo, 1.230.000 Km³ de água de um rio levariam 12 anos para sua reconstituição; 125 milhões de Km³ de água de lagos, um tempo estimado em 430 anos; 8 bilhões e 350 milhões de Km³ de água de lençóis subterrâneos, cerca de 700 anos.

Embora a disponibilidade de água, no Brasil, seja extremamente abundante (8.511.928 Km² de bacias hidrográficas e extensa costa marítima) [13], ao se considerar a dimensão territorial, verifica-se que há, no entanto, uma distribuição irregular desse recurso natural. Enquanto imensos caudais de água percorrem perenemente a Amazônia, várias regiões do Nordeste padecem, periodicamente, com a quase constante escassez de água. Em paralelo com a ocorrência de cheias no Sul, secas se prolongam no Árido e Semi-Árido.

Como meio ecológico, a água é sumamente importante, não só para os seres aquáticos e semi-aquáticos, mas também para todos os outros seres vivos, proporcionando alimento, oxigênio, meios de locomoção, abrigo, etc.

A água, além de utilizada na dessedentação dos seres vivos, é necessária à produção industrial e de energia elétrica, à agricultura, à piscicultura, à carcinocultura, sendo utilizada, também, como meio de transporte e na disposição e tratamento de resíduos domésticos e industriais.

3.2- A Poluição da Água

Como resultado das várias atividades do homem, inúmeros resíduos sólidos, líquidos e gasosos são gerados. As principais fontes de poluição da água podem ser assim resumidas:

- *lançamento de esgotos domésticos e industriais e descarga de galerias de água pluviais;*
- *águas de escoamento superficial e infiltração;*
- *intrusão de água salgada;*
- *deposição direta de detritos.*

Essas fontes de poluição podem transferir à água os seguintes poluentes: bactérias, vírus e outros seres patogênicos, compostos orgânicos e inorgânicos, minerais, nutrientes e metais [3]. Os poluentes podem também alterar as características típicas da água, causando cor, turbidez e odor, carregar sólidos dissolvidos em suspensão, fertilizantes e defensivos agrícolas. Qualitativamente, podem ser reconhecidos os seguintes impactos: prejuízos à saúde pública, redução do oxigênio dissolvido na água, assoreamento, eutrofização, aspecto estético desagradável e reflexos econômicos.

No ambiente aquático, o poluente pode seguir três caminhos: diluição ou dispersão, transporte ou concentração por processos biológicos, físicos e químicos. Na diluição ou dispersão pode acontecer mistura turbulenta ou ação das correntes. O transporte é feito por correntes ou organismos migratórios. O poluente pode ser concentrado por processos biológicos na cadeia alimentar assim descrita: consumo direto por peixes; consumo pelo fitoplâncton e, daí, às aves, mamíferos e peixes. Nos processos físicos e químicos, podem ocorrer adsorção, troca iônica ou precipitação e acúmulo nos sedimentos.

A água é utilizada na indústria, como matéria prima, meio de transporte, agente de limpeza, fonte de vapor e produção de energia. Nos Estados Unidos, a Environmental Protection Agency- EPA [1], ressaltou recentemente que 32,60% das águas desse país estariam poluídas, sendo 60% por efluentes de minas, 23% por dejetos agrícolas, 9% por dejetos industriais e 8% por esgotos municipais.

No Brasil, são as regiões Sul e Sudeste que apresentam rios com maiores problemas

de poluição. Por exemplo, a bacia hidrográfica da região metropolitana de São Paulo (rios Tietê, Tamanduateí e Pinheiros) recebe diariamente 1100 toneladas de esgotos [2].

Nos países desenvolvidos, torna-se necessário um controle ambiental seguro e sem prejuízos dos investimentos econômicos. Para tanto, a obtenção de informações técnicas para seleção dos melhores meios de controle de poluição – através de pesquisas, emprego de técnicos no combate a poluição ambiental adaptadas e formação de pessoal especializado – constituem atividades primordiais.

O órgão nacional responsável pelo controle ambiental no Brasil é o IBAMA, sendo a Comissão Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) a responsável por definir os parâmetros aceitáveis de potabilidade da água para o consumo humano. Na tabela 3.1, podemos observar valores limites para a presença de alguns metais na água, de forma que quaisquer valores acima desses limites são considerados poluentes. Podemos citar como exemplo a barragem de Jucazinho – Pernambuco, onde os níveis de manganês encontrados são da ordem de 1mg/L, nível 10 vezes maior que aceitável (ver anexo) [13-14].

Tabela 3.1- Níveis máximos aceitáveis para algumas substâncias, para potabilidade da água. Resolução nº 20 da Comissão Nacional do Meio Ambiente (CONAMA)

ELEMENTO	CONCENTRAÇÃO PERMITIDA
Cobalto	0,2 mg/L Co
Níquel	0,025 mg/L Ni
Benzeno	0,01 mg/L
Cádmio	0,001 mg/L Cd
Chumbo	0,03 mg/L Pb
Cobre	0,02 mg/L Cu
Cromo Trivalente	0,5 mg/L Cr
Cromo Hexavalente	0,05 mg/L Cr
Manganês	0,1 mg/L Mn
Mercúrio	0,0002 mg/L Hg

3.3- Propriedades do Európio

Os lantanídeos compreendem os quatorze elementos do bloco f , que apresentam o preenchimento gradativo dos orbitais $4f$. São extremamente semelhantes do ponto de vista de suas propriedades, e só em 1945 o último desses elementos foi isolado e caracterizado quimicamente [15]. Seus orbitais $4f$ encontram-se em uma esfera interna de raio $\sim 0,35$ Å que de certa forma é blindada por orbitais $5s^2 5p^6$, possuindo raio maior, da ordem de ~ 1 Å. Este fato notoriamente dificulta a disponibilidade dos elétrons $4f$ para interagirem com a vizinhança química, que pode ser visualizada através de sua espectroscopia [16]. Tanto os espectros de absorção como de emissão para os lantanídeos apresentam bandas muito finas se comparadas com as de outros metais.

O európio atômico apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$, já o íon Eu^{3+} tem como configuração $[\text{Xe}] 4f^6$, sendo esta, a forma mais estável para este tipo de íon. Sua geometria torna possível a coordenação com um número mínimo de 3 ligantes, podendo chegar a um complexo contendo 12 ligantes [17].

3.4- Luminescência dos Íons Lantanídeos

Segundo a regra de Laporte, transições eletrônicas via dipolo elétrico são proibidas para estados com a mesma paridade, entretanto, quando ocorre quebra de simetria dos íons essa regra é relaxada. A radiação eletromagnética que incide no íon induz diversos processos, entre eles, transições eletrônicas radiativas e não-radiativas. Entre estas formas, a mais importante é a chamada de luminescência, que compreende a passagem do estado excitado de menor energia para o estado fundamental através da emissão de luz. Estudos que relacionam a intensificação da emissão radiativa têm sido feitos [18], e esforços para intensificação dessa emissão têm sido tema para diversos estudos nesta área. Destaca-se em especial os complexos com β -dicetonas fluoradas como ligantes, que têm apresentado grandes eficiências quânticas de emissão [19].

A fluorescência dos complexos de lantanídeos necessariamente segue três caminhos distintos de ativação, que podem interferir no seu rendimento:

- a) Depois de um “cruzamento intersistemas” entre os estado excitado singlete S_1 e tripleto T_1 do ligante, a transferência de energia (TE) ocorre de T_1 para um estado de baixa energia (E_n) do íon lantanídeo trivalente;
- b) TE direto de S_1 para um estado de baixa energia do íon Ln^{3+} ;
- c) TE de S_1 para um nível intermediário (E_m) do íon Ln^{3+} , que transfere a T_1 para então retornar a um nível de baixa energia do íon lantanídeo antes de emitir.

As três rotas de desativação descritas anteriormente podem ser vistas na figura 3.1, sendo que a rota (A) é a atualmente aceita como mais provável:

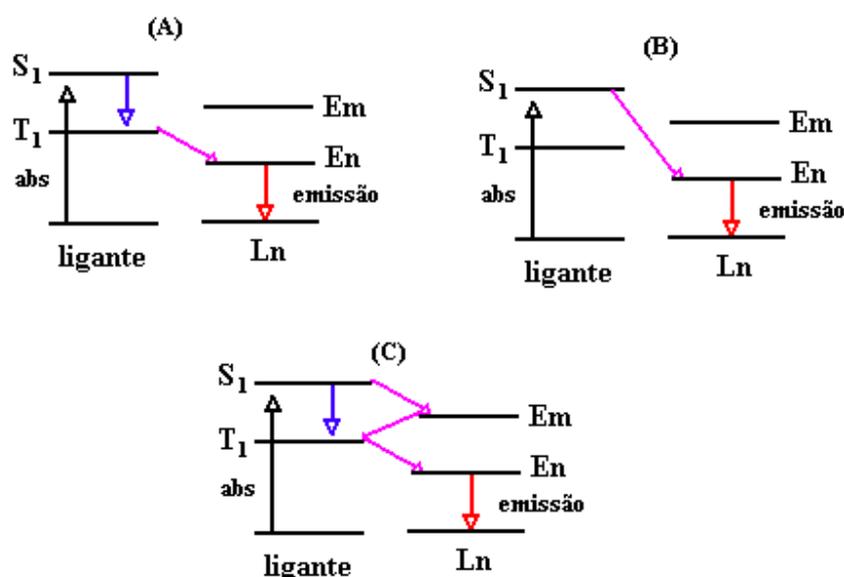
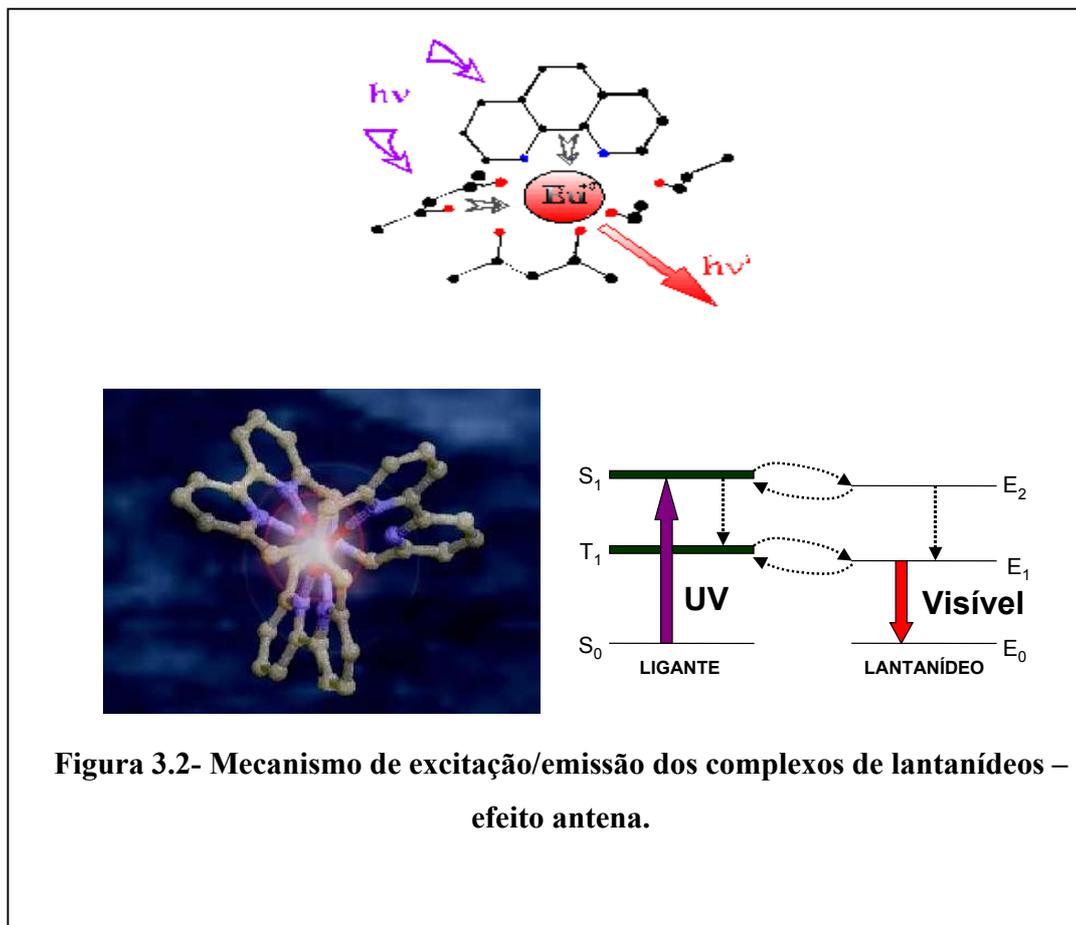


Figura 3.1- Mecanismos de desativação para transferência de energia intramolecular em quelatos lantanídeos. O processo (A) é o atualmente aceito como mais provável.

O fenômeno da luminescência para os complexos de íons lantanídeos ocorre na sua essência via conversão de energia através de seus ligantes que atuam como antenas, absorvendo a energia na região ultravioleta e transferindo essa energia para o íon central, com uma eficiência bastante significativa [20-21].

Pretende-se utilizar interações deste processo com os poluentes para a identificação espectroscópica dos mesmos. Na figura abaixo vemos a descrição desse sistema, que funciona como um dispositivo molecular para a conversão de luz (DMCL) por transferência de energia. Este processo ocorre seguindo três passos:

- Absorção de Luz ($h\nu$ e $h\nu'$), através dos ligantes que atuam como *antenas*;
- Transferência de energia (ΔE) para o íon emissor Eu^{3+} , e
- Emissão de sua radiação $h\nu'$ no visível, característica do íon (vermelho ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$).



Os pré-requisitos para que um ligante funcione como uma boa antena, ou seja, um bom conversor de energia para o íon central, são:

- Necessariamente ter um bom coeficiente de absorção molar;
- Proteger o íon do solvente para que não ocorra a desexcitação não-radiativa;
- Possuir uma boa estabilidade;
- Interagir com o íon central para que haja a conversão de energia.

Com relação ainda ao último item citado, os níveis de energia envolvidos na

transferência devem se aproximar da ressonância, para que a conversão de energia ocorra de forma efetiva. Preferencialmente o nível emissor (do íon central) deve estar ligeiramente abaixo ao nível do ligante, para que não ocorra o retorno da energia transferida (back-transfer). As transições $f-f$ do íon lantanídeo devem ser eficientes do ponto de vista de emissão da radiação. Para isto, as transições não-radiativas devem ser minimizadas – em particular as multifônons [22].

No caso dos complexos descritos neste trabalho, a adição da terpiridina, tem como função evitar a complexação de moléculas de água, minimizando a possibilidade de desativação não-radiativa via energia vibracional do oscilador promovida pelos fônons associados a grupamentos -OH [23].

3.5- Dinâmica da Luminescência

Uma molécula, ao sofrer interação com radiação eletromagnética, pode se excitar através da população de seus estados com níveis de energia mais altos, retornando em seguida ao seu estado fundamental, liberando energia. Esta desexcitação pode seguir rotas radiativas, onde a energia é liberada por emissão de fótons, em geral como radiação na região visível, podendo resultar em luminescência, ou a energia é dissipada por mecanismos não radiativos, como é o caso da relaxação via fônons dos ligantes, no caso dos complexos, ou ainda relaxação via acoplamento vibrônico dos solventes [24-25-26].

O tempo de vida (τ), que está relacionado exclusivamente à emissão de fótons, pode ser descrito como o tempo necessário para a população do estado excitado decair de $1/e$ da população original. Para os complexos de Európio, para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, em geral a mais intensa para esse tipo de complexo, têm-se tipicamente tempos de vida compreendidos entre $200\mu\text{s}$ e 1 ms [27].

3.6- Teoria do Campo Ligante

Quando analisamos um sistema em que temos um complexo em que seu íon central é um lantanídeo, que por sua vez se apresenta com vizinhança química (ligantes) bem definida, esta vizinhança pode induzir uma quebra na simetria do íon livre (simetria esférica), que passa a uma simetria menor, decorrente da presença dos ligantes. Isto acontece devido às cargas dos íons vizinhos gerarem um campo elétrico que interage com os elétrons $4f$ do íon lantanídeo.

Estados associados aos níveis de energia dos íons são descritos pela equação de Schrödinger ($H\Psi=E\Psi$). Como para sistemas multieletrônicos a equação de Schrödinger não pode ser resolvida exatamente, utilizam-se métodos de aproximação, dos quais, o mais utilizado é o de aproximação do campo central (H_0) [28].

O Hamiltoniano de campo central, H_0 é esfericamente simétrico, dessa forma seus níveis de energia são degenerados. Ao receber interações de repulsão coulombiana (H_{e-e}) e spin-orbita ($H_{s.o}$) esta degenerescência é parcialmente quebrada. Desta forma, o íon livre tem um hamiltoniano que é a soma das contribuições promovidas pela energia cinética de

seus elétrons, interações coulombianas dos elétrons com o núcleo, interações coulombianas de elétrons com elétrons e interações de spin do elétron com seu momento angular orbital. Podemos descrever o hamiltoniano de um íon livre da seguinte forma:

$$H_{livre} = H_0 + H_{e-e} + H_{s0} \quad (1)$$

H_0 apresenta energias diferentes para diferentes configurações eletrônicas presentes em cada íon, dependendo unicamente dos números quânticos n e l que caracterizam cada configuração. Na equação a seguir, temos essa representação:

$$H_0 = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 - \sum \frac{ze^2}{r_i} \quad (2)$$

O Hamiltoniano H_{e-e} representa a interação coulombiana entre pares de elétrons, num mesmo sistema multieletrônico, e atua quebrando a degenerescência das configurações nos níveis ^{2S+1}L , como mostra a equação a seguir:

$$H_{e-e} = \sum_{1 > j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (3)$$

O H_{s0} representa o acoplamento entre o momento magnético do elétron e o campo magnético, devido ao seu movimento em torno do núcleo. Este Hamiltoniano distingue as energias de cada J de um termo ^{2S+1}L .

$$H_{s0} = \sum_i \xi(r_i) \vec{s}_i \cdot \vec{l}_i \quad (4)$$

Existem ainda outras interações tais como: interação de spin-spin, spin-outra-órbita e interações de configuração. Entretanto, por serem relativamente fracas e por desejarmos uma maior simplificação do sistema, estas interações não serão consideradas.

Ao inserirmos um íon lantanídeo num ambiente químico, temos a quebra de degenerescência dos níveis $^{2S+1}L_J$, imposta pela simetria do meio conforme mencionado anteriormente. O hamiltoniano do campo ligante (H_{CL}), funciona como um operador de energia potencial que descreve a interação entre os elétrons atômicos do íon central e as cargas, ou dipolos, nas posições dos ligantes. Na presença dessa perturbação (Hamiltoniano

do campo ligante), o sistema passa a ter um novo Hamiltoniano, descrito simplificada-mente como:

$$H_{sist.} = H + H_{CL} \quad (5)$$

Na figura 3.3 vemos as interações dos potenciais H_0 , H_{e-e} , H_{S0} e H_{CL} para os níveis $4f^6$ do íon Eu^{3+} [29].

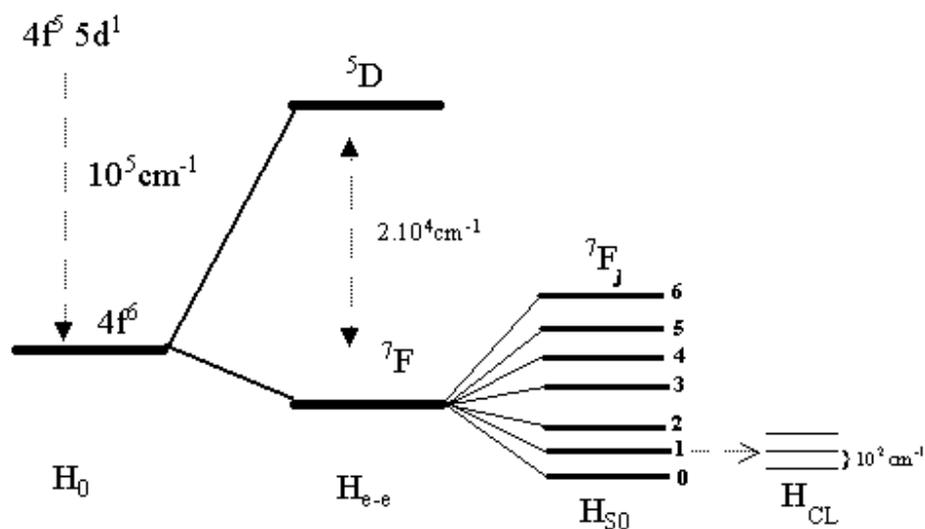


Figura 3.3- Interações de potenciais H_0 , H_{e-e} , H_{S0} e H_{CL} com níveis de energia da configuração $4f^6$ do Eu^{3+} .

3.7- Definição e Propriedades dos Polímeros

O que caracteriza um polímero é o fato de apresentar em sua estrutura unidades que se repetem, que são denominadas de monômeros, e conferem ao material grande massa molecular, tornando-o uma estrutura macromolecular, sendo este conceito introduzido por Staudindiger [30].

O nylon, o polietileno e a borracha sintética são alguns exemplos mais frequentes de polímeros. Além desses compostos citados, conhecemos hoje várias reações de polimerização que proporcionam a obtenção de diversos polímeros com as mais variadas características e propriedades [31].

3.8- O poli(ácido acrílico)

O poli(ácido acrílico) PAA, pode ser obtido por polimerização de cadeia de iniciação radicalar, partindo-se do monômero do ácido acrílico. O PAA, pode ser também obtido por reação de saponificação com poli(acrilato de metila). Uma vantagem do PAA é a insolubilidade em seu monômero e na maioria dos solventes orgânicos, sendo solúvel em água, mesmo à temperatura ambiente, tendo um significativo aumento da solubilidade com o aumento da alcalinidade.

O ácido acrílico pode ser co-polimerizado com monômeros divinílicos, resultando em um polímero em forma de rede [32]. As redes poliméricas à base de PAA são obtidas usando agentes reticuladores apropriados, que reagem com as carbonilas do polímero, ocasionando o inter cruzamento de cadeias (figura 3.5). Esses polímeros, produzidos intencionalmente com baixo grau de reticulação, formam a classe de material utilizado como matriz hospedeira ativa nesse trabalho de tese, que é a dos polímeros superabsorventes.

O principal fator responsável pela propriedade de superabsorvência é a grande força iônica no interior da rede de inter cruzamentos, que é diluída com a presença de água, ocasionando expansão na rede, proporcional à quantidade de água absorvida [11].

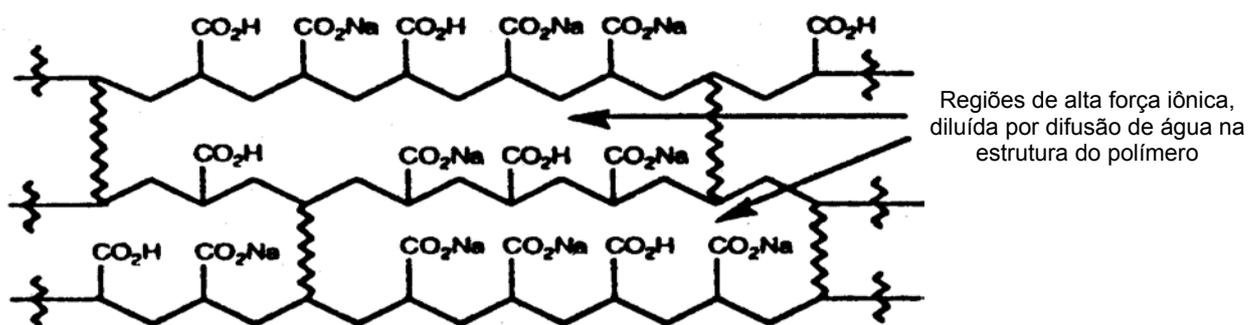


Figura 3.5- Estrutura da rede de inter cruzamento de um polímero superabsorvente derivado do ácido acrílico.

3.9- Características dos Polímeros Superabsorventes

A densidade de inter cruzamento dos PSAs é muito baixa - cerca de 0,03 mol de inter cruzamento por litro de polímero seco. Por esse motivo, técnicas espectroscópicas como RNM (ressonância nuclear magnética) e espectroscopia de IV (infravermelho), não são suficientemente sensíveis para caracterização. Métodos gravimétricos são utilizados para medidas da capacidade de expansão do PSA, onde a densidade de inter cruzamento pode ser estimada por meio de modelos de aproximação matemática [32].

A concentração do monômero numa reação em solução é um fator que pode afetar custos, propriedades e tempo de obtenção do polímero resultante. A polimerização é iniciada por radicais-livres em fase aquosa, usando iniciadores por decomposição térmica, iniciadores redox, ou a combinação deles. Iniciadores redox mais comuns incluem a junção de persulfato/bissulfito, persulfato/tiosulfato, persulfato/ascorbato e peróxido de hidrogênio/ascorbato. Iniciadores térmicos: persulfatos, 2,2'azobis(4-ácido cianopentanóico) e 2,2'azobis(2-amidinopropano)-dihidroclorido [33]. Os monômeros e inter cruzados são dissolvidos em água até uma concentração desejada, usualmente entre 10 e 70%. O ácido acrílico, particularmente, é neutralizado tão logo a polimerização é iniciada, mas os polímeros inter cruzados podem ser neutralizados depois que a polimerização se

completa. O hidróxido de sódio e o carbonato de sódio são bons exemplos de agentes utilizados na neutralização. Quantidades relativamente pequenas de cadeias inter cruzadas desempenham o melhor papel na modificação das propriedades dos PSA. As cadeias inter cruzadas geralmente usadas nos PSA são: di- e tri- éster acrilato tais como 1,1,1-trimetilpropanotriacrilato ou etileno glicol triacrilato. Industrialmente utilizados, os compostos N,N'-metileno-bis-acrilamida (rede de inter cruzamento) e VA044 (iniciador redox) (Figura 3.6), apresentam efetivamente menor custo de obtenção e melhor rendimento na produção dos polímeros superabsorventes [11, 34].

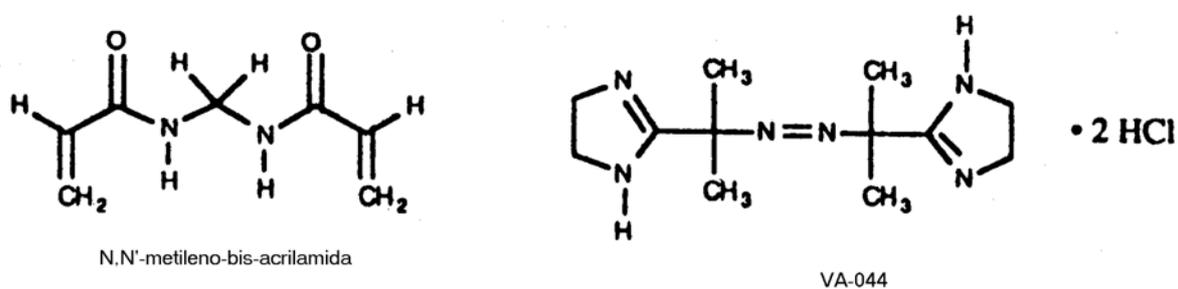


Figura 3.6- Estrutura da N,N'-metileno-bis-acrilamida (rede de inter cruzamento) e VA- 044 (agente iniciador redox).

4- Procedimento Experimental

4.1. Síntese do Sal e Complexo de Európio

A partir da reação de Eu_2O_3 (99,99% Aldrich) com HCl 0,7M (Merck P.A.), sob aquecimento e agitação, foi obtido EuCl_3 , como mostra a seguinte equação:



A quantidade de Eu^{3+} foi determinada por titulação complexométrica utilizando-se EDTA (ácido etileno diamino tetracético), onde o cloreto de európio foi dissolvido em etanol e utilizou-se xilenol laranja como indicador.

Pesou-se o cloreto de európio para uma quantidade estequiométrica definida e preparou-se soluções etanólicas, adicionou-se a esta solução o ligante 4,4,4-trifluoro 1,3 butadionato (btfa), mostrado na figura 4.1a, a uma concentração de 0,48 M. Em seguida adicionou-se hidróxido de sódio regulando-se o pH para aproximadamente 6, sendo esta a condição para se retirar o próton ácido α da β -dicetona, disponibilizando seus oxigênios para complexação através do equilíbrio enol-enolato. Adiciona-se então o ligante heterobiaril terperidina, figura 4.1b. Deixa-se sob refluxo por ~12 h. O precipitado obtido é purificado e seco a 60°C com P_2O_5 sob baixa pressão (< 1 mmHg).

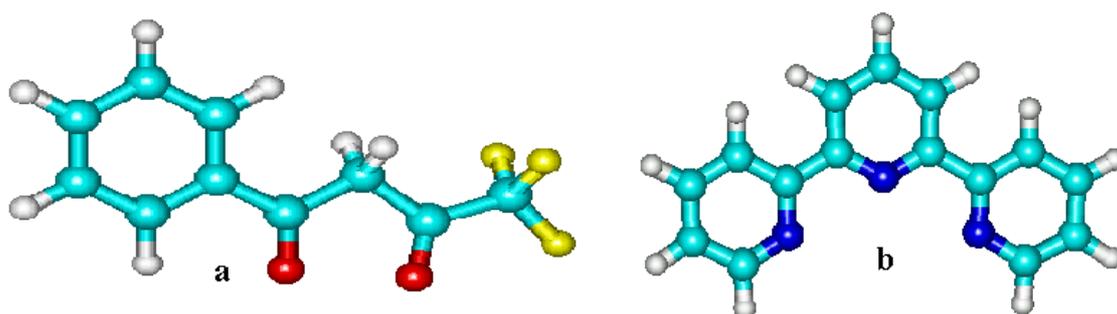


Figura. 4.1- Ligantes: **a.** 4,4,4-trifluoro 1,3 butadionato e **b.** terperidina.

4.2- A Caracterização do Complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$

A solubilidade do complexo sintetizado foi testada em diferentes solventes, partindo-se dos mais polares, como é o caso da água, até os apolares, como o ciclohexano, e os mesmos foram caracterizados utilizando-se espectroscopia eletrônica de emissão. Esta técnica torna-se bastante útil devido à grande quantidade de informações com relação às propriedades espectroscópicas dos complexos de európio. Os espectros de emissão foram obtidos utilizando-se um duplo monocromador da Jobin-Yvon, modelo Ramanor U-1000, e como detector uma fotomultiplicadora RCA C31034-02-RF, com refrigeração peltier, que podem ser vistos na figura 4.2. O registro e o processamento do sinal foram feitos através de uma interface Spectralink da Jobin-Yvon, conectada a um computador tipo PC utilizando o software PRISM versão 2.3 da I.S.A.- Instruments Science.

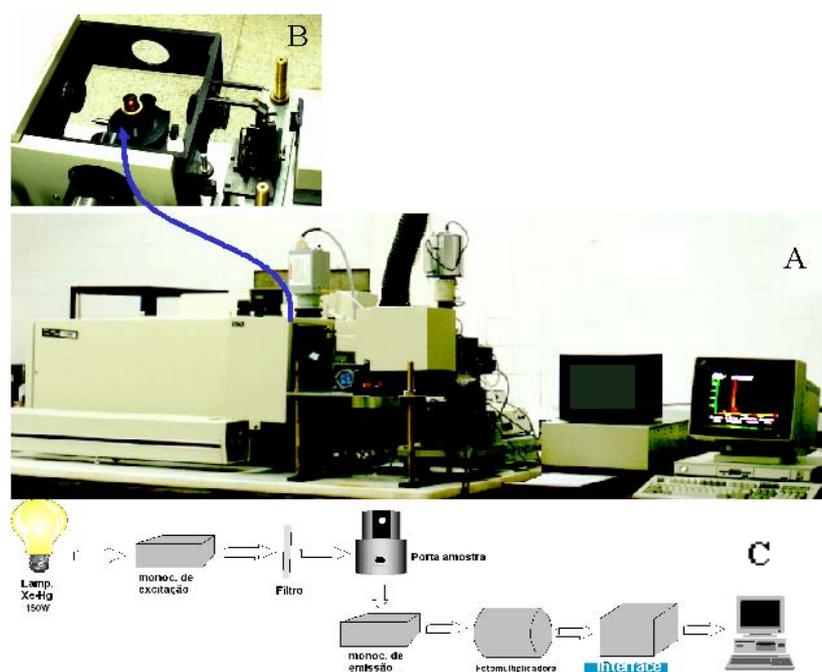


Figura 4.2- Espectrômetro Jobin Yvon Ramanor U1000 (A), porta-amostras com alinhamento (B) e diagrama esquemático do equipamento (C).

4.3- Análise das Propriedades do PSA

Espectros vibracionais do PSA foram obtidos com o objetivo de se caracterizar sua estrutura. A capacidade de absorção do material foi medida através de estudo da dinâmica de intumescimento, em que 10 amostras do polímero (PSA) foram previamente pesadas. Cada amostra foi colocada em uma proveta de 10 mL, sendo em seguida adicionado 1 mL de água destilada, ocasionando aumento de volume. Este acréscimo foi medido e registrado como sendo o volume inicial do material. O volume foi transferido para uma proveta de 100 mL, sendo adicionado água destilada até o máximo possível de absorção do material, em seguida o excesso de água foi retirado, e definiu-se como volume final o volume do material na proveta. Fazendo-se a relação entre a diferença do volume final e volume inicial obteve-se a proporção do número de vezes que o material se expande em termos de volume.

Testes para se determinar o tempo aproximado de absorção em função da massa do material foram feitos, bem como propriedades relacionadas com a dinâmica de secagem. A solubilidade foi testada utilizando-se soluções tampão de fosfato com pH 4,5, 6,5 e 8,5. Os resultados foram obtidos à temperatura ambiente, com agitação moderada, sendo as amostras pesadas em intervalos de tempo de 1 e 2 horas.

4.4- Aprisionamento de Metais de Transição por complexação na matriz PSA

Metais de transição ficam aprisionados no interior da matriz polimérica por meio de ligações químicas com as carboxilas e grupos amina (análogo à estrutura do EDTA). Testes para confirmação da complexação do material no interior do polímero foram feitos utilizando-se uma série de metais de transição. Alíquotas de 2 mL das soluções de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, com concentrações iniciais de 0,1 M, foram colocadas em contato com amostras de PSA. Inicialmente foram utilizadas duas amostras (~ 1,5 g cada), adicionando-se pares de amostras gradativamente, até 14 (~ 21 g no total). Espectros de Absorção monitorados no comprimento de onda de 372 nm foram obtidos para cada série de adições após 30 min de intumescimento em solução.

4.5- Aprisionamento de $\text{Eu}(\text{btf})_3\text{terpy}$ na Matriz PSA

Os complexos do íon Eu^{3+} ou o cloreto do mesmo íon, preparados conforme a descrição anterior, foram absorvidos e aprisionados em matrizes de PSA. O PSA foi utilizado em sua forma industrial, sendo fornecido em fragmentos de peso médio $\sim 1,5$ g. Devido à insolubilidade do complexo em meio aquoso, o mesmo foi introduzido na matriz sob agitação ultrassônica, tendo sua dinâmica de intumescimento e liberação do complexo de európio monitorada por espectroscopia de emissão, e pela técnica de análise em fluxo (FIA). Esta última técnica foi utilizada para determinar a capacidade de liberação de material absorvido pelo PSA. Uma bomba da marca Gilson modelo MiniPuls3 foi ajustada para uma vazão de 8,6 mL/min, tendo uma rotação de 45 rpm. Esta bomba foi acoplada ao espectrômetro de absorção da Central Analítica do DQF, e a absorção foi monitorada no comprimento de onda de 372 nm, pelo método T-Drive de aquisição, em que a absorvância é registrada em função do tempo, para um dado comprimento de onda de observação.

4.6- O sistema PSA / EuCl_3

A sensibilidade de detecção espectroscópica de metais no sistema PSA/ EuCl_3 foi testada, utilizando-se as soluções dos sulfatos de metais de transição citados anteriormente. Alíquotas de 2 mL das soluções aquosas dos sulfatos foram colocadas em contato, dessa vez com sistemas PSA+ EuCl_3 , sendo as propriedades desses materiais monitoradas por espectroscopia de emissão à temperatura ambiente. Uma faixa de concentração dos sulfatos foi estabelecida, sendo o limite inferior de concentração utilizado, da ordem de 2 ppm. Esse trabalho se concentra no monitoramento de duas bandas específicas do sal, referentes à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, de natureza puramente de dipolo magnético (D.M.), ou seja, não sensível ao meio, e à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, de natureza puramente de dipolo elétrico (D.E.), muito sensível ao meio. As áreas dos espectros das duas bandas citadas foram integradas e a razão (R) entre suas áreas foi calculada da seguinte forma:

Γ

$$R = \frac{\int_{\lambda_3}^{\lambda_4} I(\lambda) {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 d\lambda}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I(\lambda) {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1 d\lambda}$$

Onde $I(\lambda) {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é a intensidade relativa de emissão da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ou simplesmente 0-2 (D.E.), no comprimento de onda λ , da mesma forma que $I(\lambda) {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ é a intensidade relativa da transição 0-1 (D.M).

4.7- O sistema PSA / Eu(btfa)₃terpy

O mesmo procedimento anterior foi utilizado com o sistema PSA + Eu(btfa)₃terpy. Mais uma vez todo o procedimento foi monitorado por espectroscopia de emissão. Tomou-se como referência um espectro de emissão do sistema em questão sem a presença dos metais. Todos os espectros foram obtidos à temperatura ambiente, com excitação em 372 nm. Como o complexo é insolúvel em água, para se evitar medidas com a presença de depósitos do material na superfície do PSA, lava-se preventivamente a superfície do material com etanol antes das análises espectroscópicas.

4.8- Medidas de Tempo de Vida

As medidas de tempo de vida da luminescência do complexo de Eu(btfa)₃terpy foram realizadas utilizando-se um laser de Nitrogênio modelo VSL-337ND, com largura temporal de 10 ns e taxa de repetição de aproximadamente 20 Hz. As amostras foram excitadas a 372 nm e monitoradas em 615 nm (máximo de emissão referente à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Os resultados foram obtidos analisando-se as curvas de decaimento através de ajustes matemáticos de modo a se obter o tempo de vida aproximado associado à transição.

5-RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1- Espectroscopia de absorção do EuCl_3 e $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$

A reação do sal de európio ($\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), que é solúvel em água, com os ligantes 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (btfa) e terpiridina deu origem ao complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ que apresenta-se na forma policristalina como um pó de coloração amarelada, solúvel em alguns solventes orgânicos como etanol, mas que apresenta insolubilidade em água (tabela 5.2). A análise comparativa do ponto de fusão do composto formado ($188\text{-}189,5^\circ\text{C}$) e de seus precursores, ligantes β -dicetona ($38\text{-}40^\circ\text{C}$) e terpiridina ($120\text{-}125^\circ\text{C}$) pode ser o primeiro indício de uma possível coordenação.

Espectros de absorção do complexo e do principal ligante, o btfa, foram obtidos em soluções etanólicas em concentrações de 10^{-4} M , e são apresentados na figura 5.1.

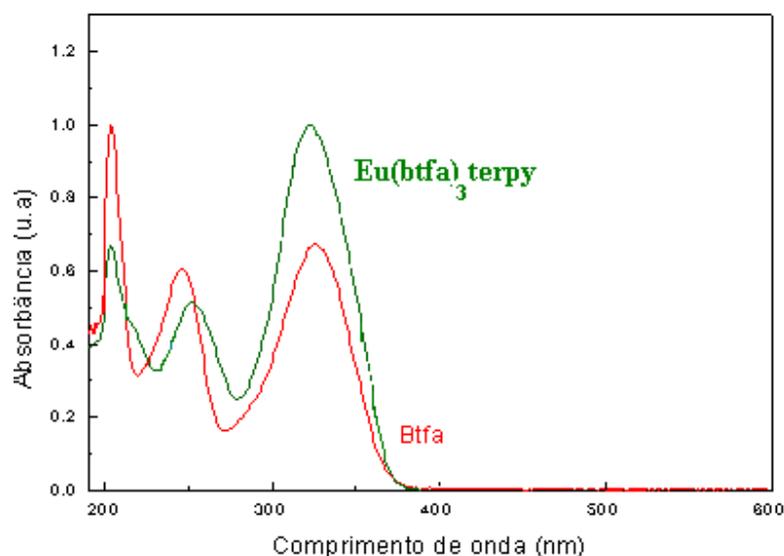


Figura 5.1- Espectros de absorção das soluções etanólicas do ligante btfa (vermelho) e de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ (verde), 10^{-4} M

O espectro de absorção eletrônica da β -dicetona livre (btfa), mostrado na figura 5.1 em vermelho, apresenta bandas de absorção com máximos em 207 nm, 246 nm e 325 nm. A primeira está associada ao solvente, enquanto que as duas bandas de absorção seguintes correspondem às transições eletrônicas do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ [39-42]. No complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$, mostrado em verde na mesma figura, há um deslocamento do máximo absorção da banda de 246 nm para 252 nm, sendo isto um indicativo da coordenação dos ligantes btfa ao íon central (Eu^{3+}). O deslocamento das bandas de absorção do ligante btfa após complexação a íons lantanídeos, foi anteriormente observado por R. G. Charles [40].

A espectroscopia vibracional, de absorção no infravermelho, foi utilizada neste trabalho como método complementar de caracterização, facilitando assim, a identificação de grupos funcionais pertencentes às estruturas dos complexos e a confirmação da coordenação ligante-lantanídeo.

As bandas características de deformação (δ) e estiramento (ν) no espectro vibracional do ligante livre, figura 5.2, são mostradas nas primeiras colunas da tabela 5.1. As principais bandas características do ligante apresentam-se deslocadas no espectro do complexo (figuras 5.3). A banda atribuída ao estiramento da carbonila C=O do ligante livre é deslocada para frequência maior no complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$, sendo um indicativo da coordenação do oxigênio da carbonila aos íons Eu^{+3} [43-47].

Outros indicativos de coordenação são os deslocamentos das bandas atribuídas aos estiramentos C=C (aromático) no complexo, quando comparada ao ligante livre, e o deslocamento da banda de estiramento e deformação C-F neste mesmo complexo. Todas essas bandas encontram-se deslocadas para frequências maiores com a formação do complexo [48-51]. A presença de duas bandas em torno de 2360 cm^{-1} é atribuída ao CO_2 da atmosfera.

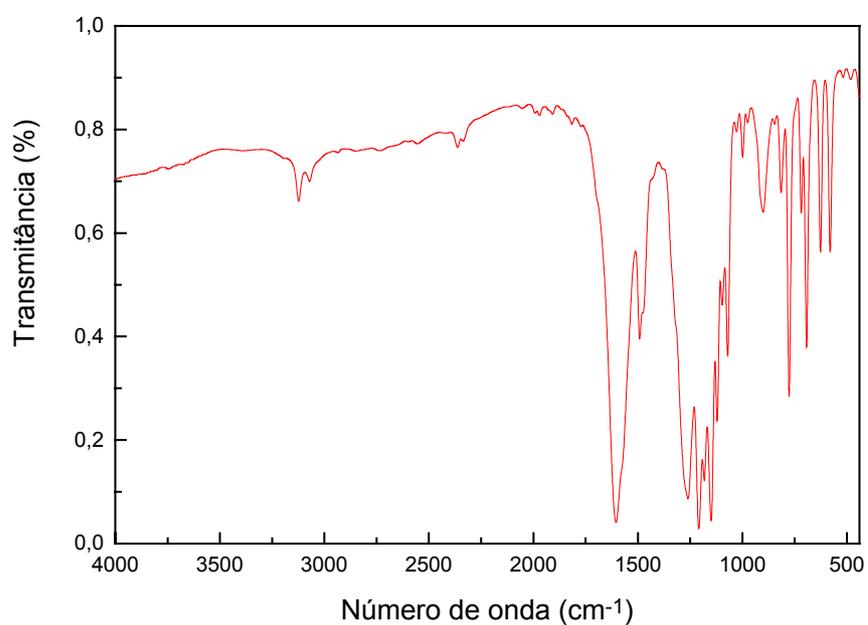


Figura 5.2- Espectro vibracional do btfa em pastilha de KBr.

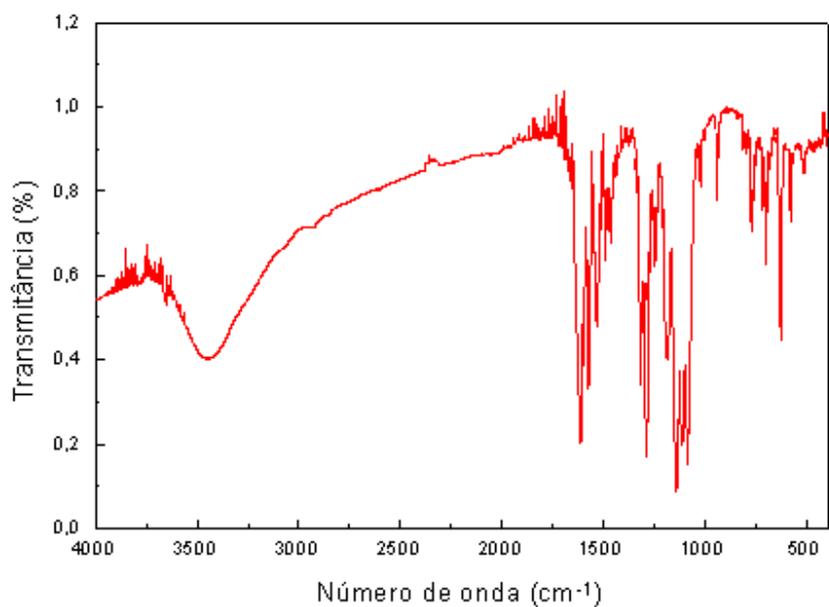


Figura 5.3- Espectro vibracional do Eu(btfa)₃terpy em pastilha de KBr.

Tabela 5.1. Principais bandas de absorção no IV do ligante btfa e do complexo Eu(btfa)₃terpy		
btfa (fig.5.2)	Eu(btfa)₃terpy (fig. 5.3)	atribuições
776(F); 718(m)	774(m); 718(f)	v (C-H) fora do plano
1491(m)	1535(m)	v (C=C) aromático
1604(F)	1613(F)	v (C=O) β-dicetona
3070(f)	ND	δ(C-H) aromático
ND	3450(F)	v (O-H)
1070(m)	1089(F)	v (C-F)
900(m)	945(m)	δ(C-F)

Intensidades: F(Forte), f(fraco), m(médio), ND(não detectado)

5.2- Caracterização de Eu(btfa)₃terpy por espectroscopia de emissão

Os complexos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia eletrônica de emissão à temperatura ambiente. Na figura 5.4 podemos observar o espectro de emissão do íon Eu³⁺ no complexo Eu(btfa)₃terpy, com resolução suficiente para apresentar nítido desdobramento das transições. Como já citado, para complexos com íon central Eu³⁺, devido à quebra da simetria ocasionada pela vizinhança química, e pela eficiente transferência de energia ligante/metal (efeito antena), eles apresentam uma luminescência com estrutura fina bastante definida e característica desse tipo de íon na simetria local, podendo-se usar os espectros desses íons como sondas espectroscópicas estruturais. Para o Eu(Btfa)₃terpy, na faixa registrada, cinco bandas com estruturas finas podem ser observadas, sendo provenientes de transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ onde J=0, 1, 2, 3, 4.

As transições que ocorrem essencialmente por mecanismos de dipolo magnético não são sensíveis ao meio, como é o caso da banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ observada na região do espectro em torno de 595 nm, enquanto que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, observada em torno de 615 nm, que é a mais intensa e responsável pela coloração vermelha da luminescência desse tipo de complexo, é considerada hipersensitiva, e tem natureza de dipolo elétrico.

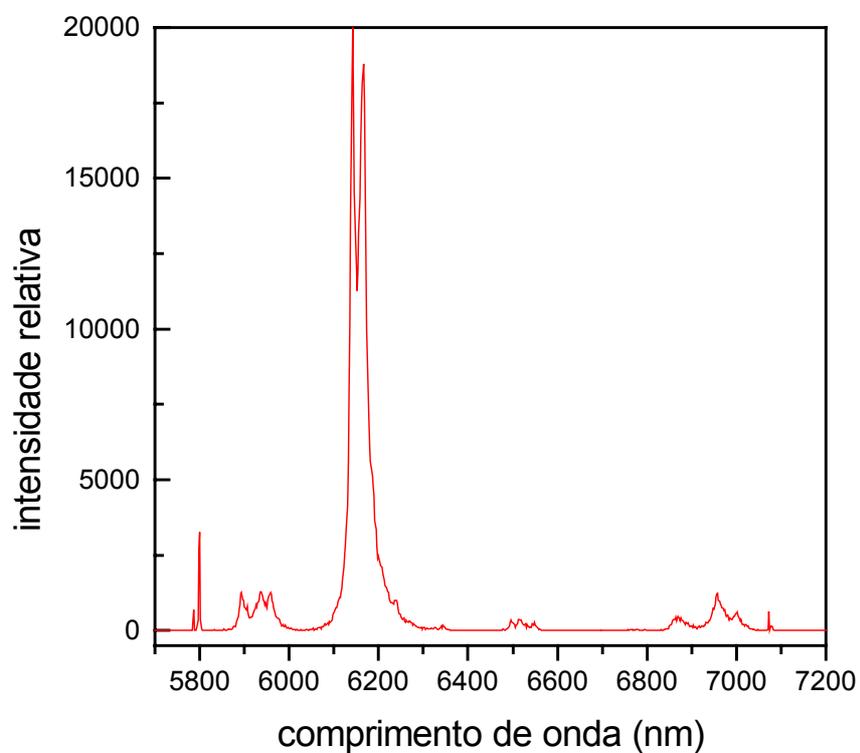


Figura 5.4- Espectro de emissão de Eu(btfa)₃terpy à temperatura ambiente (λ de excitação: 372 nm).

A tabela 5.2 apresenta um melhor detalhamento da natureza das transições eletrônicas, bem como o tipo de mecanismo através do qual elas ocorrem, relacionando também as posições e intensidades obtidas no espectro citado anteriormente (fig. 5.4).

I

Tabela 5.2: Natureza, comprimentos de onda e intensidade relativa transições eletrônicas do Eu(btfa)₃terpy, onde D.E.(dipolo elétrico) e D.M. (dipolo magnético).			
Eu(btfa)₃terpy	Transição/ Natureza	Posição (nm)	Intensidade relativas cts/s
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀ D.E./D.M.	5790	3308
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁ D.M.	5950	1535
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ D.E.	6150	20197
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₃ D.E./D.M.	6510	635
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₄ D.E./D.M.	6950	1429

Em complemento à caracterização do complexo de Eu(btfa)₃terpy, foram realizados testes de solubilidade na presença de vários solventes, conforme apresentado na tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Teste de Solubilidade do Complexo de Eu(btfa)₃terpy

Solvente	Eu(Btfa)₃terpy
Água	Ins.
Metanol	Sol.
Etanol	Sol.
Acetona	Sol.
Hexano	Ins.
Clorofórmio	Ins.
Benzeno	Sol.
Ciclohexano	Ins.
Acetato de Etila	Sol.

sol.= solúvel; ins.= insolúvel

5.3- O PSA como superabsorvente

Para o teste da capacidade de absorção de água pelo PSA utilizou-se água destilada e deionizada, ou seja, com ausência de impurezas iônicas. Neste caso, o valor máximo de absorção obtido foi da ordem de aproximadamente 200 vezes o volume inicial do PSA. Quando sais são adicionados à água a ser absorvida, a expansão volumétrica decresce de forma acentuada, devido ao aumento da força iônica da matriz polimérica, conforme citado na seção 3.8. Estes resultados são apresentados nas figuras 5.5 e 5.6.

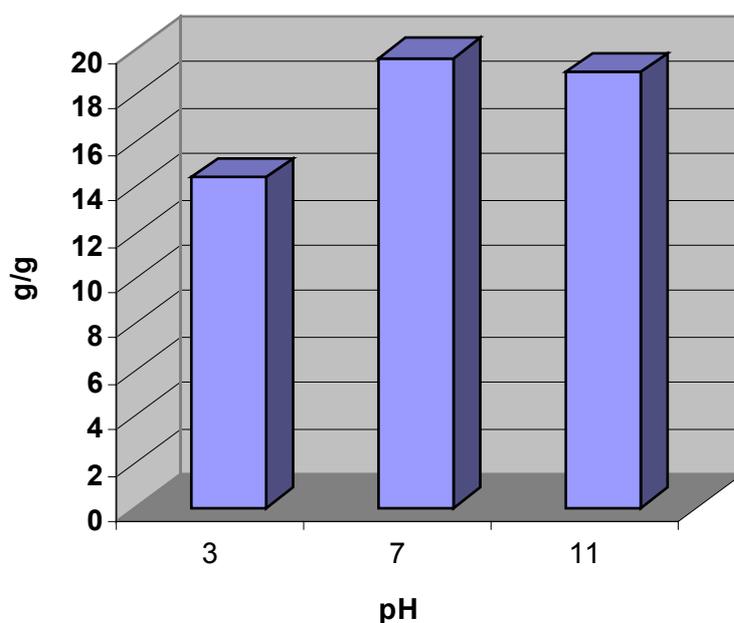


Figura 5.5- Absorção pelo PSA de soluções de NaCl a 0,1 M em tampões de diversos pH, por 2 horas (massa de solução absorvida/massa de supergel).

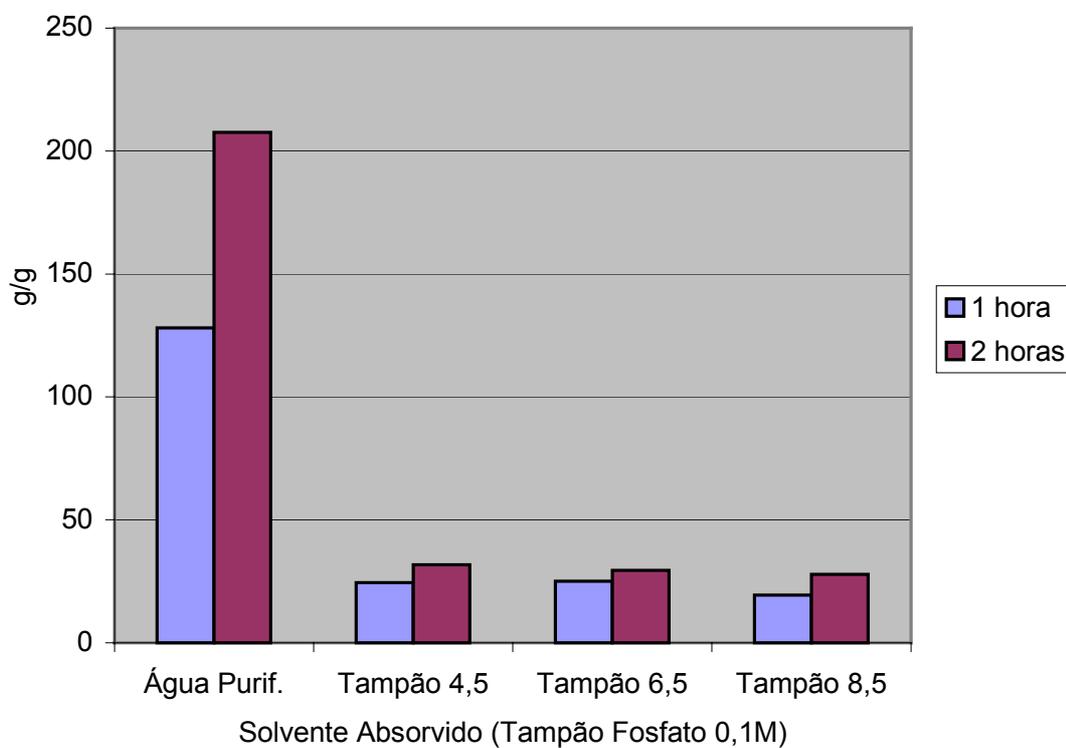


Figura 5.6 - Absorção pelo PSA de soluções 0,1 M de tampões de fosfato para diversos pH (massa absorvida/massa de supergel em 1 e 2 h).

5.4- Caracterização espectroscópica do PSA

A figura 5.7 mostra o espectro vibracional do PSA em pastilha de KBr prensada sob vácuo, obtido utilizando-se um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FT-IR) Brucker modelo IF66 (Central Analítica /DQF-UFPE). Os espectros foram registrados na região compreendida entre 4000 e 400 cm^{-1} , com resolução de 2 cm^{-1} . As bandas de absorção mais importantes para o presente trabalho são especificamente as duas bandas localizadas em torno de 1667 e 1540 cm^{-1} , relativas respectivamente à carboxila (C=O) e ao grupo amida (NH) [35], que conferem a esse material uma capacidade bastante grande de complexação de metais, podendo-se comparar ao EDTA, que é um excelente agente quelante. Pretende-se explorar esse efeito no sentido de se aumentar a concentração local do metal poluente para medidas mais precisas, em baixas concentrações reais. A correlação entre a concentração medida no supergel e a concentração real, permitirá correções para análises quantitativas.

Na tabela 5.4 temos um detalhamento melhor das bandas vibracionais do PSA, com relação a sua posição e natureza.

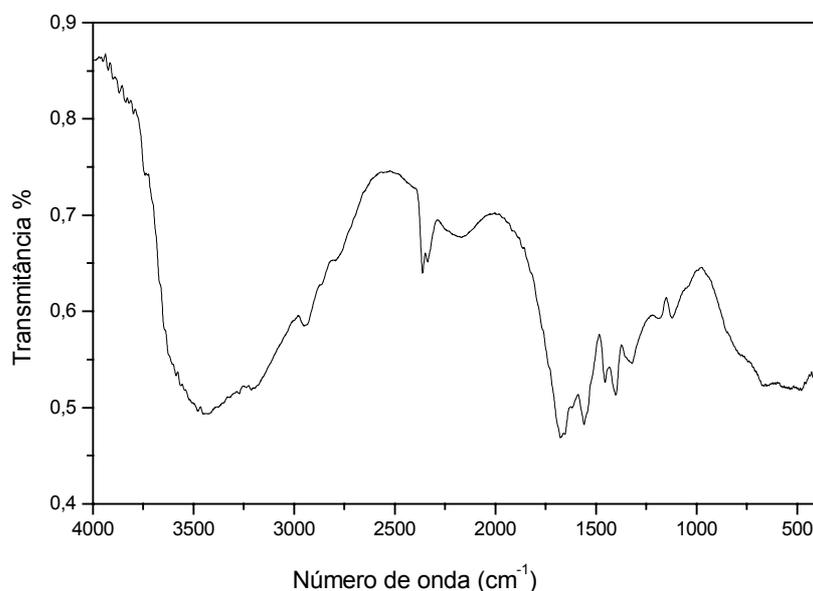


Figura 5.7- Espectro vibracional (FT-IR) do PSA em pastilha de KBr.

Γ

Tabela 5.4- Principais bandas de absorção no IV do PSA.		
	Posição (cm⁻¹)	Atribuições
POLÍMERO SUPERABSORVENTE	1540(m)	v(N-H) amida da rede de intercruzamento
	1667(F)	v(C=O) ácido acrílico
	3460(F)	v(O-H) água

Intensidades: (F) forte, (f) fraco. Natureza: v (estiramento)

5.5- Propriedade de Quelante do PSA

Tendo em vista as evidências obtidas no espectro vibracional do PSA, que o tornariam um quelante em potencial, testes para confirmação desta propriedade foram feitos utilizando-se sulfato de cobre (CuSO₄.5H₂O).

Através dos espectros de absorção mostrados na figura 5.8, observa-se que, a medida em que adicionamos amostras do polímero a uma solução de sulfato de cobre 0,10 M, é observado, no espectro de absorção da solução, um decréscimo na intensidade da banda de absorção situada em torno de 790 nm, relativa à transição d-d do metal. O decréscimo observado está relacionado à diminuição da concentração do metal na solução, já que parte desse metal fica aprisionada na estrutura polimérica adicionada. A solução de sulfato de cobre, de conhecida coloração azul, confere a mesma coloração ao polímero superabsorvente. A coloração adquirida pelo polímero com conseqüente diminuição do seu volume dá indícios fortes de complexação do metal, neste caso, o cobre.

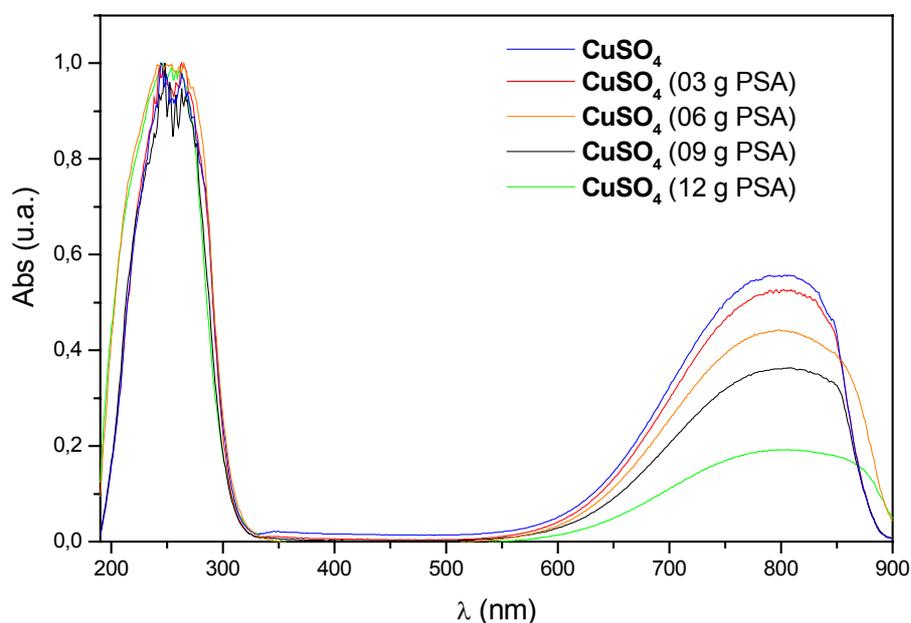


Figura 5.8- Espectros de absorção da solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, antes e após uma série de adições de amostras de PSA.

5.6- Estabilidade do complexo de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ na matriz de PSA

Conforme já mencionado, o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ é insolúvel em água, e esta insolubilidade, a princípio, pode representar uma propriedade importante para o sistema, visto que neste trabalho objetiva-se desenvolver um dispositivo para detecção de poluentes em meio aquoso. Se o complexo fosse solúvel, e não houvesse nenhuma interação química com a matriz do PSA, durante a primeira análise o complexo seria liberado, tornando o sistema inviável como precursor de dispositivo indicador do poluente.

Nesta seção serão apresentados resultados de testes com objetivo de se confirmar a estabilidade do sistema PSA + $\text{Eu}(\text{btfa})_3$. O sistema foi colocado em um banho contendo água destilada e deionizada, e em seguida um fluxo no interior da matriz foi obtido sob agitação ultrassônica. Amostras do banho foram colhidas em intervalos de 30 min, sendo a solução de banho renovada também nesse intervalo, e espectros de emissão da solução do banho foram obtidos a cada intervalo, conforme mostrado nas figuras 5.9 e 5.10.

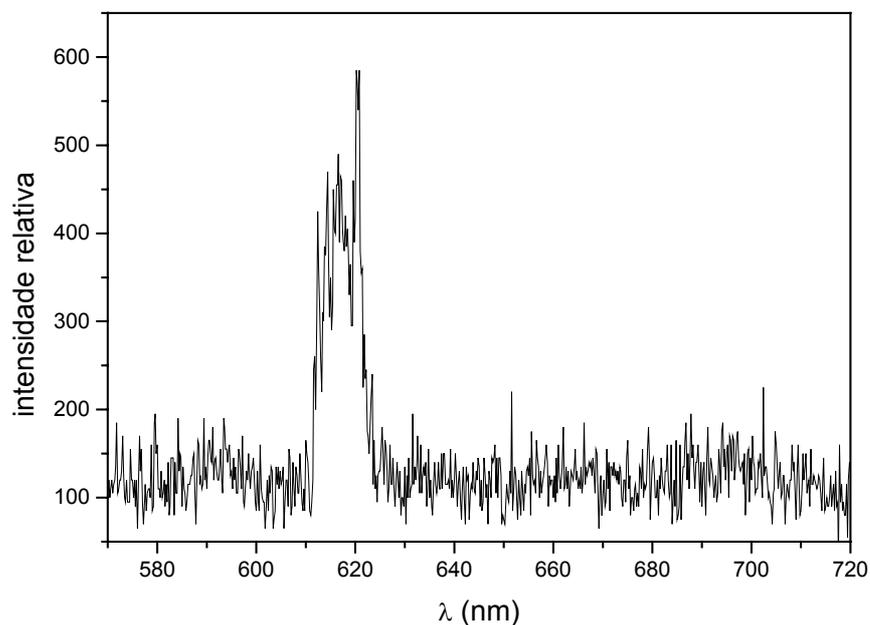


Figura 5.9- Espectro de emissão da solução de banho após 30 min de agitação ultrassônica na presença de PSA + Eu(btfa)₃terpy (Excitação em 372 nm).

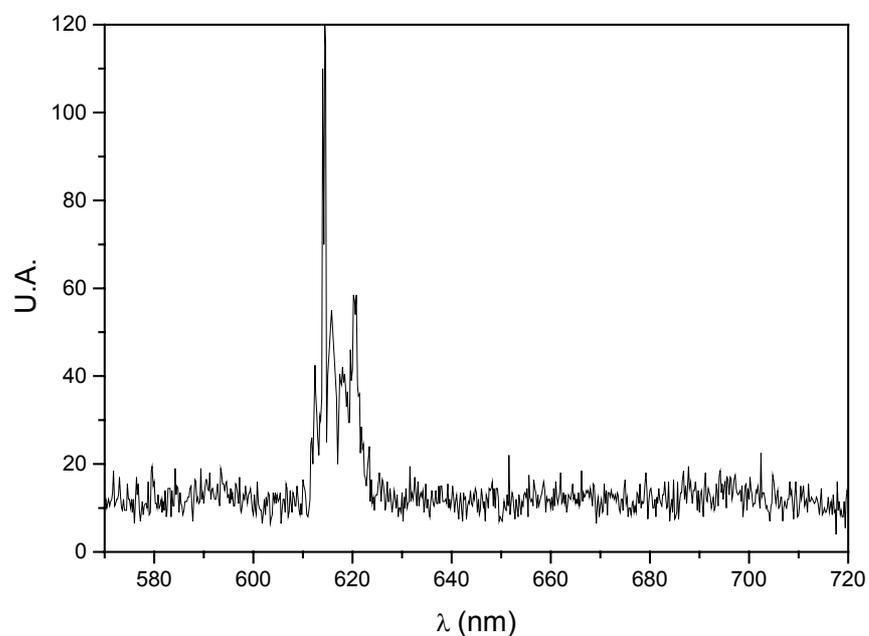


Figura 5.10- Espectro de emissão da solução de banho após 1 h de agitação ultrassônica na presença de PSA + Eu(btfa)₃terpy (Excitação em 372 nm).

Em um período máximo de 1 h, sob extrema agitação, ainda detecta-se liberação do complexo pelo polímero, mas após 1h esta liberação é não é mais detectada, e conforme observado na figura 5.11, o sistema continua apresentando uma intensidade bastante significativa da luminescência do complexo ainda retido no PSA.

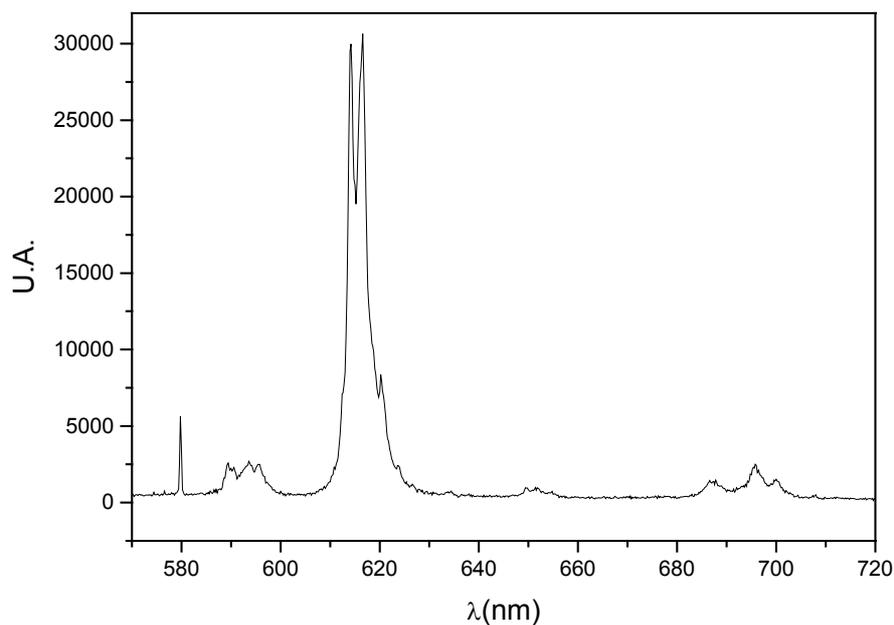


Figura 5.11- Espectro de emissão do PSA + Eu(btfa)₃terpy após banho sob agitação ultrassônica(Excitação em 372 nm).

5.7- Cinética de liberação monitorada por análise em fluxo

A técnica de análise em fluxo foi utilizada para determinar a cinética de liberação de material pelo PSA. O resultado pode ser visto na figura 5.12, em que o espectro de absorção da solução de banho do sistema contendo PSA + Eu(btfa)₃terpy foi monitorado em 372 nm pelo método T-drive de aquisição.

Observa-se que a concentração da solução de banho empregada no sistema se mantém constante por aproximadamente 45 min, cai para uma concentração mais baixa, se estabiliza por aproximadamente 20 min, até que o sinal se extingue completamente indicando o fim da liberação de material por volta de 1 h e 6 min. Os resultados aqui apresentados estão de acordo com os obtidos na seção anterior, em que se observava que a liberação do material cessava em torno de 1 hora. Após esta dinâmica, o espectro de emissão do gel contendo o complexo de Eu³⁺, foi obtido (figura 5.13).

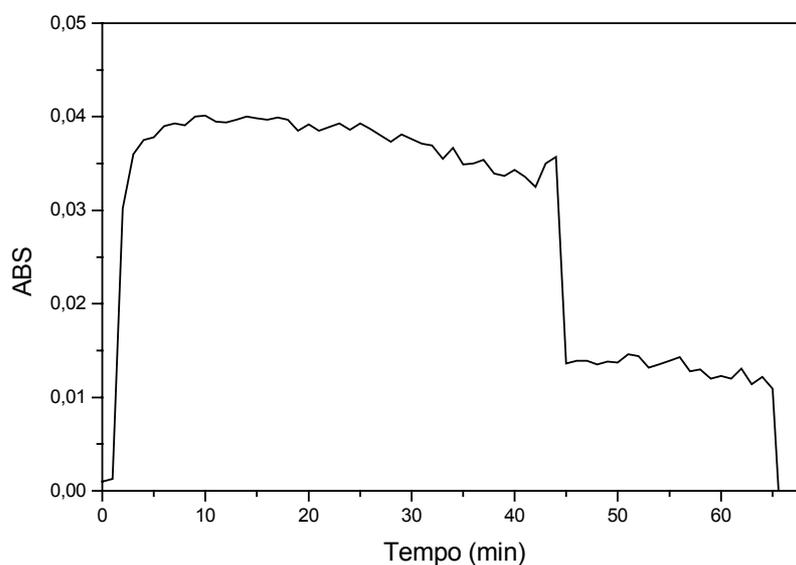


Figura 5.12- Espectro de absorção da solução de banho do sistema contendo PSA + Eu(btfa)₃terpy monitorado em 372 nm pelo método T-drive de aquisição, obtido por análise em fluxo.

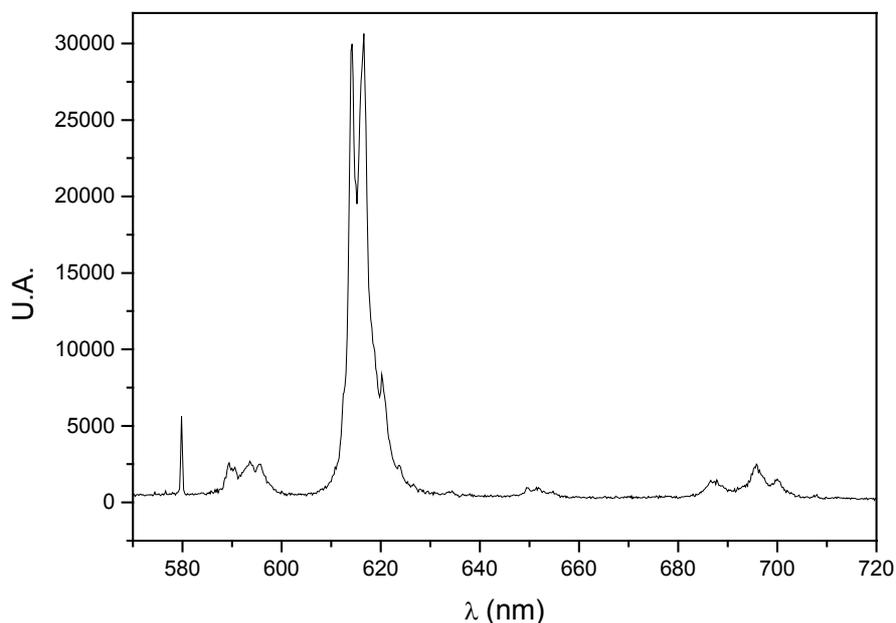


Figura 5.13- Espectro de emissão do PSA + Eu(btfa)₃terpy após estudo cinético de liberação utilizando análise em fluxo (Excitação em 372 nm).

5.8- Sistemas híbridos PSA+EuCl₃ e PSA+Eu(btfa)₃terpy

O PSA mostrou-se uma excelente matriz hospedeira, devido a sua transparência óptica e pelo fato de permitir a retenção tanto da parte opticamente ativa do sistema (compostos de Eu³⁺) quanto dos metais (potenciais poluentes) em sua estrutura, possibilitando uma alta estabilidade do sistema. Nas figuras 5.14 e 5.15, pode-se comparar a estrutura fina do espectro de luminescência do complexo e do sal de európio dentro e fora da matriz. Podemos observar em destaque a banda hipersensitiva (⁵D₀ → ⁷F₂), entre 610 e 625 nm, apresentando nítida variação na sua estrutura fina quando comparada dentro e fora da matriz do PSA, devido a alterações na vizinhança química em torno do íon Eu³⁺.

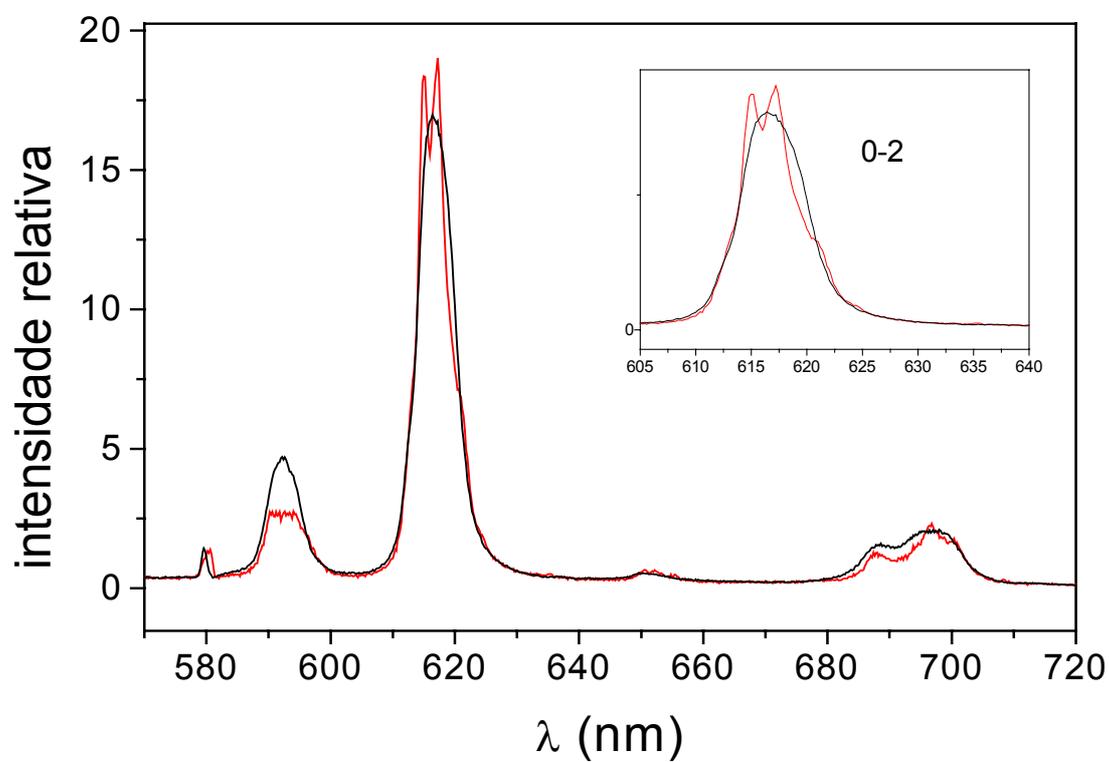


Figura 5.14- Espectro de emissão de EuCl_3 (preto) e $\text{PSA} + \text{EuCl}_3$ (vermelho), com destaque para a banda hipersensitiva (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) (Excitação em 372 nm).

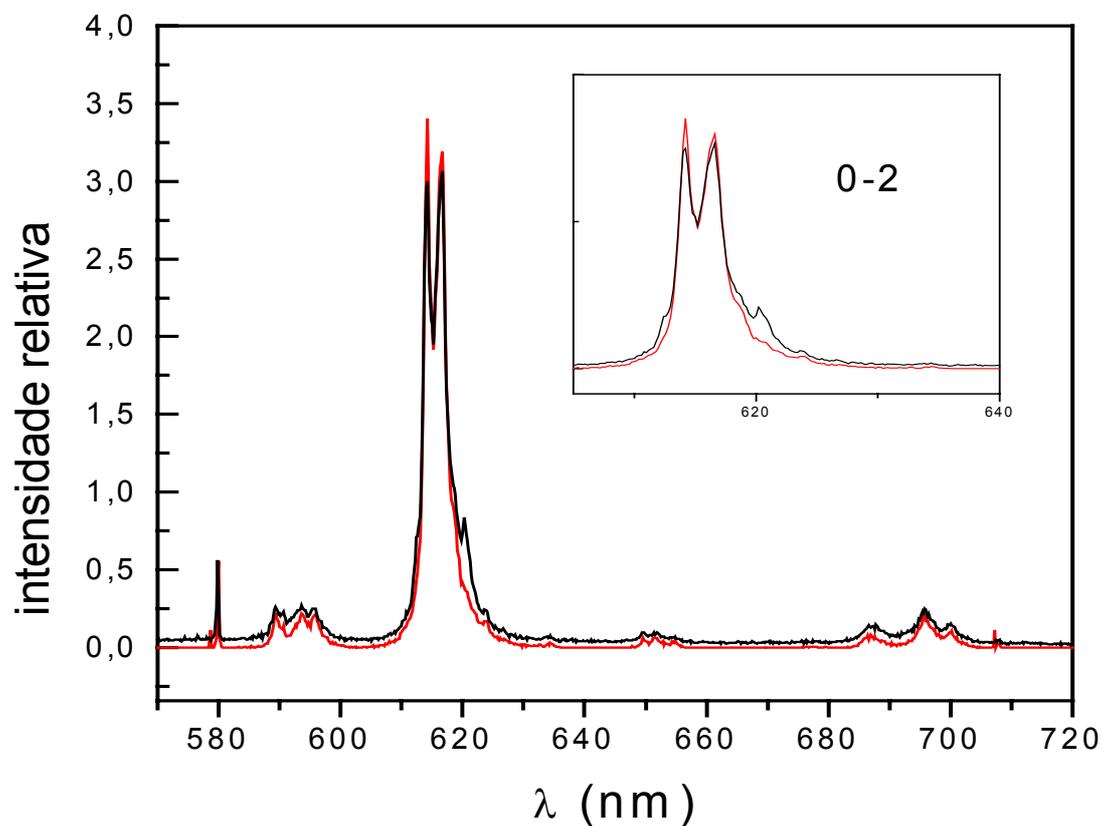


Figura 5.15- Espectro de emissão de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ (vermelho) e $\text{PSA} + \text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ (preto), com destaque para a banda hipersensitiva (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$) (Excitação em 372 nm).

5.9- Sensibilidade do sistema PSA+EuCl₃

Espectros de emissão do sistema contendo PSA + EuCl₃ foram obtidos após a adição de soluções de sulfatos e sais de uma série de metais de transição.

Os espectros obtidos para estudo da interação do sistema com soluções de sulfato de cobre, cobalto, níquel e manganês, e sais de mercúrio e zinco, na concentração 0,1 M, podem ser vistos na figura 5.16. Com o sistema PSA + EuCl₃ não foi possível se observar mudanças estruturais significativas na série de espectros, e a análise se concentra no fato de que a banda referente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é sensível à vizinhança química, ao passo que a banda de $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, permanece invariável, de modo que procedeu-se o cálculo das áreas das duas bandas, relacionado estas áreas como citado anteriormente (seção 4.6).

Os resultados podem ser vistos na tabela 5.5, onde observamos que, para alguns desses metais, a intensidade relativa da banda hipersensitiva ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) é reduzida mais de que para outros, de modo que os resultados da tabela estão dispostos seguindo a ordem crescente do percentual de redução. Para o mercúrio, tomando como parâmetro o manganês, o percentual de redução chega a ser superior a 20%.

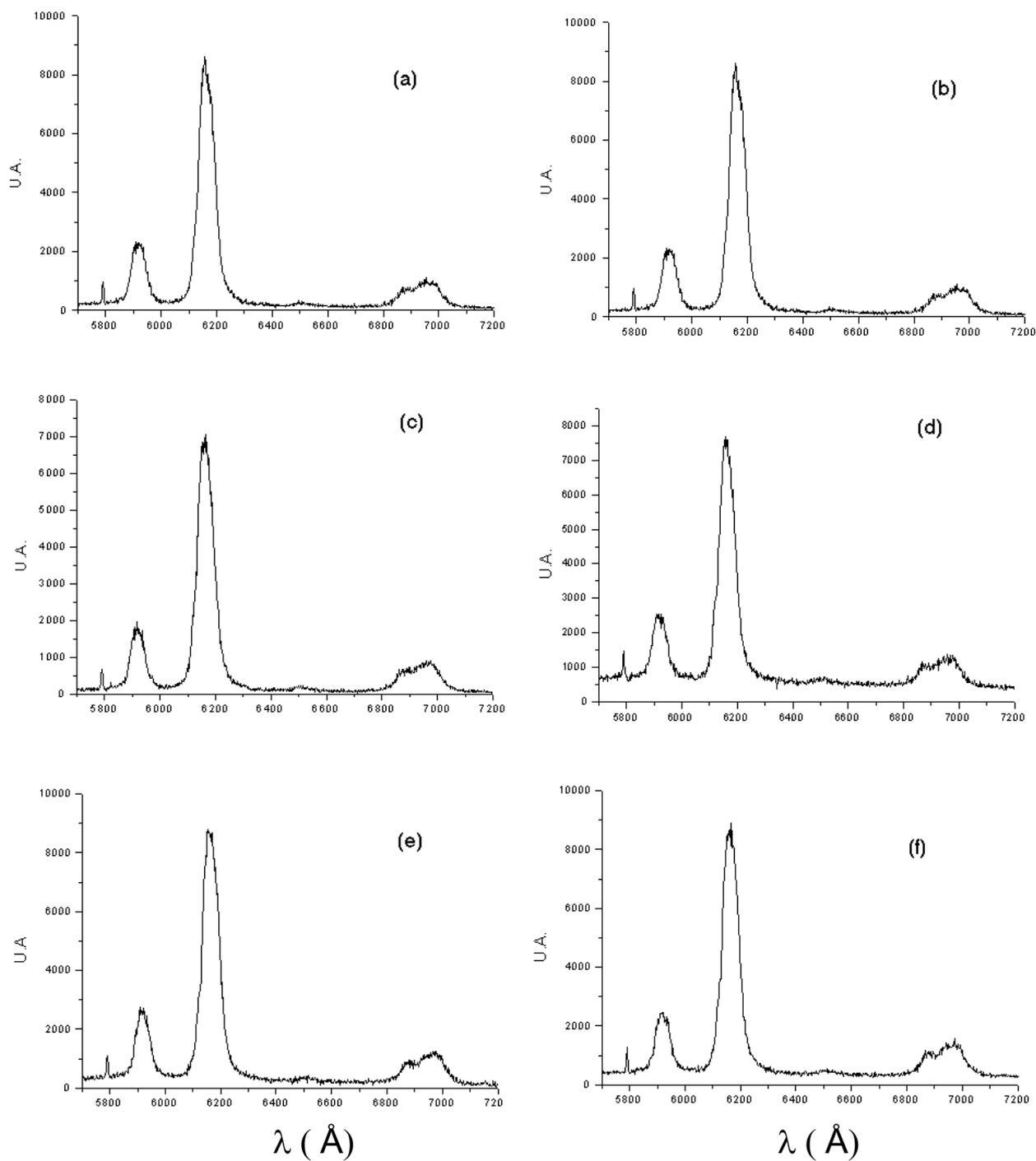


Figura 5.16- Espectros de emissão de PSA + EuCl₃, com soluções 0,1 M de (a) CuSO₄; (b) NiSO₄; (c) MnSO₄; (d) CoSO₄; (e) HgCl₂ e (f) ZnCl₂ (Excitação em 372 nm).

Tabela 5.5- Níveis de redução de intensidade relativa obtidos pela relação entre as áreas das bandas de emissão do Eu^{3+} sobre influência de diversos metais.

EuCl_3 / METAL	RAZÃO ENTRE AS ÁREAS DAS TRANSIÇÕES ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	PERCENTUAL DE REDUÇÃO (%)
Manganês	4,14	1,43
Níquel	3,66	12,85
Cobre	3,47	17,38
Zinco	3,41	18,81
Mercúrio	3,33	20,71
sem metal	4,20	-

5.10- Tempos de Vida do Sistema PSA + EuCl_3

As curvas de decaimento associadas à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} no sistema PSA + EuCl_3 são mostradas na figura 5.17, onde observou-se o decaimento em 615 nm, sob excitação em 372 nm. Uma série de soluções contendo metais de transição foram adicionadas ao sistema contendo PSA + EuCl_3 . Os valores de tempo de vida para cada uma das situações foram calculados com base nas curvas ajustadas (em vermelho). Para os sistemas sem a interferência de nenhum metal externo, obtivemos $\tau = 40,6 \mu\text{s}$. A curva de decaimento para este caso pode ser vista na figura 5.17 (a); o tempo de vida obtido com a adição de cloreto de zinco foi de $\tau = 20,4 \mu\text{s}$, sendo esse valor obtido a partir da curva mostrada na figura 5.17 (b); para a adição de cloreto de mercúrio temos $\tau = 20,1 \mu\text{s}$, e este valor foi calculado a partir da curva 5.17 (c); para sulfato de manganês o tempo de vida foi $\tau = 48 \mu\text{s}$, sendo a curva de decaimento vista na figura 5.17 (d); para o sulfato de níquel temos $\tau = 24 \mu\text{s}$, com curva de decaimento mostrada na figura 5.17 (e). Os valores de tempo de vida, bem como os percentuais de supressão para cada espécie, são indicados na tabela 5.6.

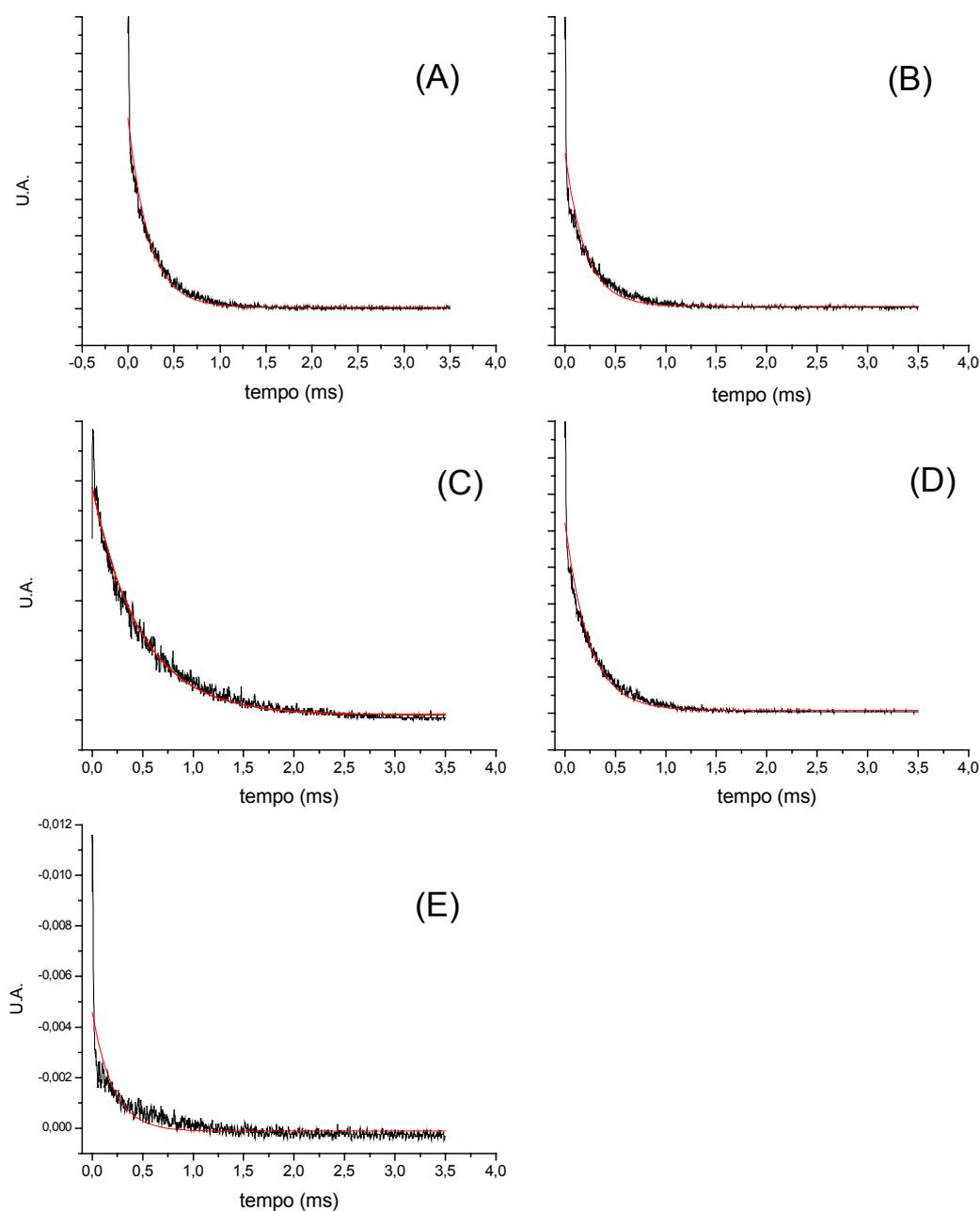


Figura 5.17 – Curvas de decaimento da luminescência referentes à transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, do Eu^{3+} monitorada em 615 nm sob excitação em 372 nm no sistema PSA + EuCl_3 (A) na presença dos metais (B) Zn, (C) Hg, (D) Mn e (E) Ni. As curvas ajustadas para cálculo de tempo de vida são mostradas em vermelho.

Γ

Tabela 5.6- Tempos de vida e percentuais de redução de luminescência para as diversas espécies, utilizando EuCl_3 como sensor.

Espécie	Tempo de vida (μs)	Percentual de Redução
PSA+ EuCl_3	48,6	-
PSA+ EuCl_3 +Mn	48,0	1,48%
PSA+ EuCl_3 + Ni	24,0	40,88%
PSA+ EuCl_3 + Zn	20,4	50,49%
PSA+ EuCl_3 + Hg	20,1	58,02%

5.11- Sensibilidade do sistema PSA + Eu(btfa)₃terpy

Conforme mencionado, as transições eletrônicas relativas ao íon Eu³⁺ (e lantanídeos em geral) apresentam-se nos espectros como bandas bastante finas, se comparadas às bandas associadas a moléculas orgânicas e metais de transição. A forte luminescência de complexos de lantanídeos deve-se ao fato de que a simetria ao redor do íon central é alterada por influência dos ligantes, que também são os responsáveis pela transferência de energia ao íon central, através do efeito antena descrito anteriormente.

Um sistema muito mais sensível à presença de metais potencialmente poluentes é apresentado nesta seção. Espectros de emissão do sistema contendo PSA + Eu(btfa)₃terpy em contato com amostras contendo sulfato de manganês, sulfato de cobre, sulfato de cobalto e sulfato de níquel podem ser vistos respectivamente nas figuras 5.18 , 5.19 , 5.20 e 5.21.

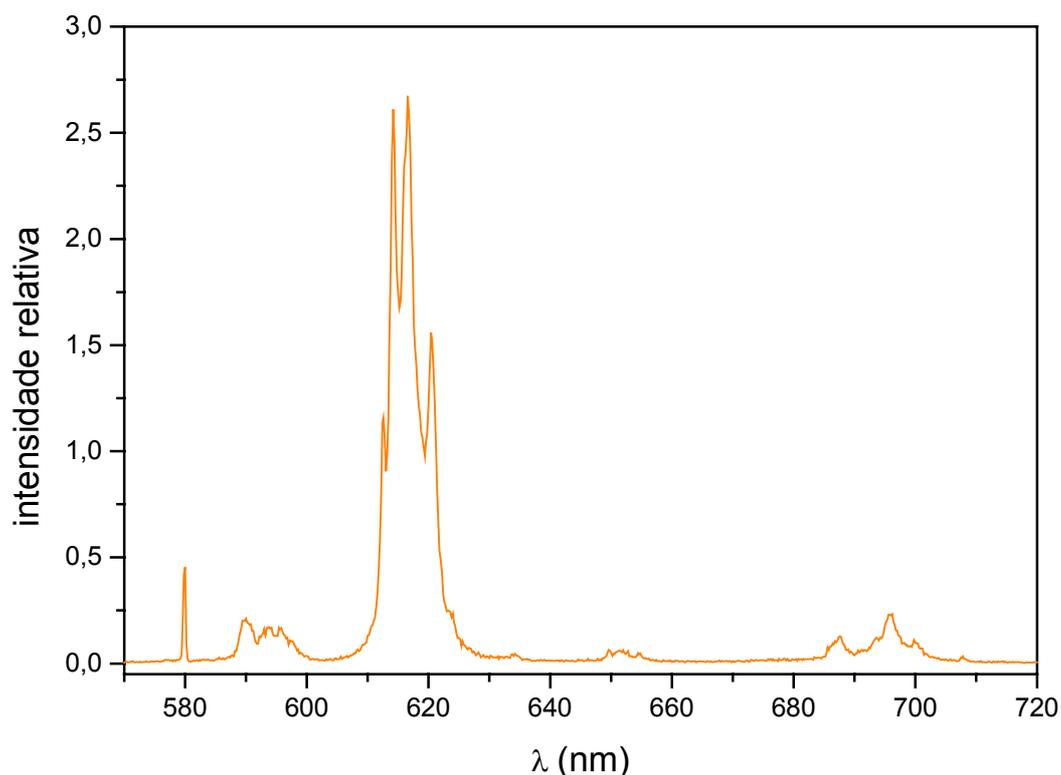


Figura 5.18- Espectro de emissão de PSA + Eu(btfa)₃terpy em presença de sulfato de manganês (Excitação em 372 nm).

Cada um desses espectros apresenta características que são típicas da influência do metal (potencial poluente) introduzido ao sistema contendo o gel dopado com o complexo de Eu^{3+} , de modo que torna-se possível caracterizar o tipo de metal através das alterações na estrutura fina no espectro de emissão do Eu^{3+} .

As figuras 5.22 e 5.23 destacam a transição hipersensitiva ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} na presença de cada metal (potencial poluente), bem como as demais transições em escala mais detalhada (separando-se a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$).

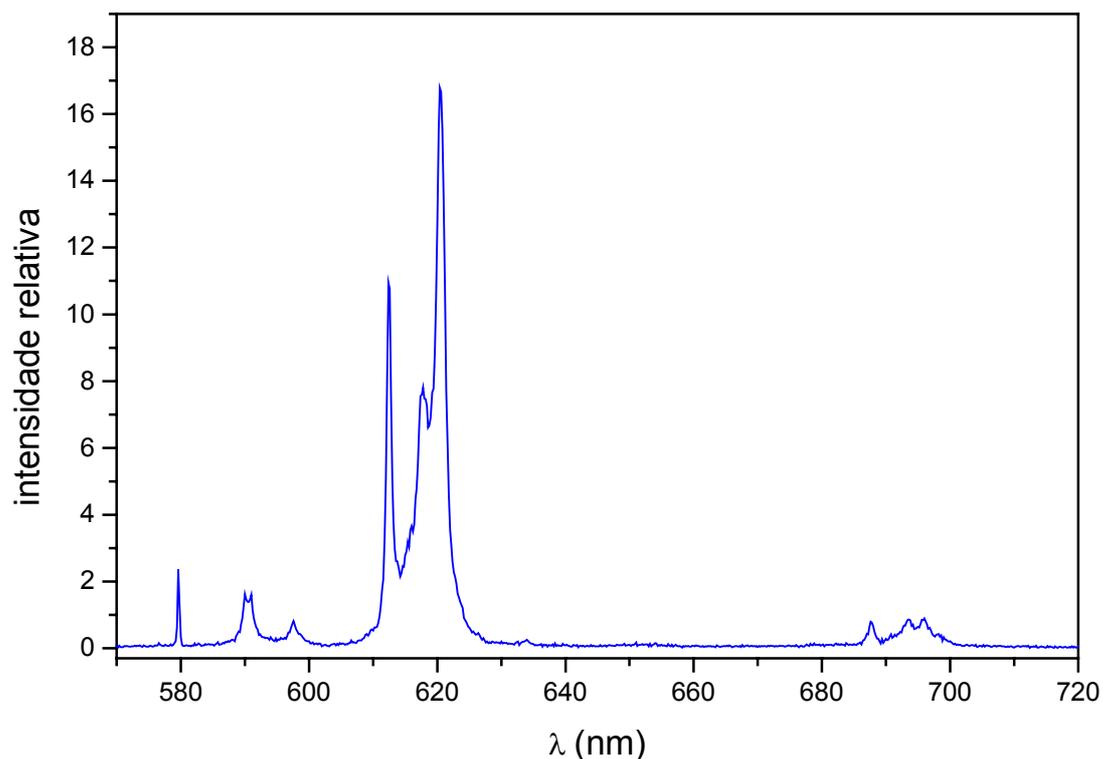


Figura 5.19- Espectro de emissão de PSA + $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ em presença de sulfato de cobre (Excitação em 372 nm).

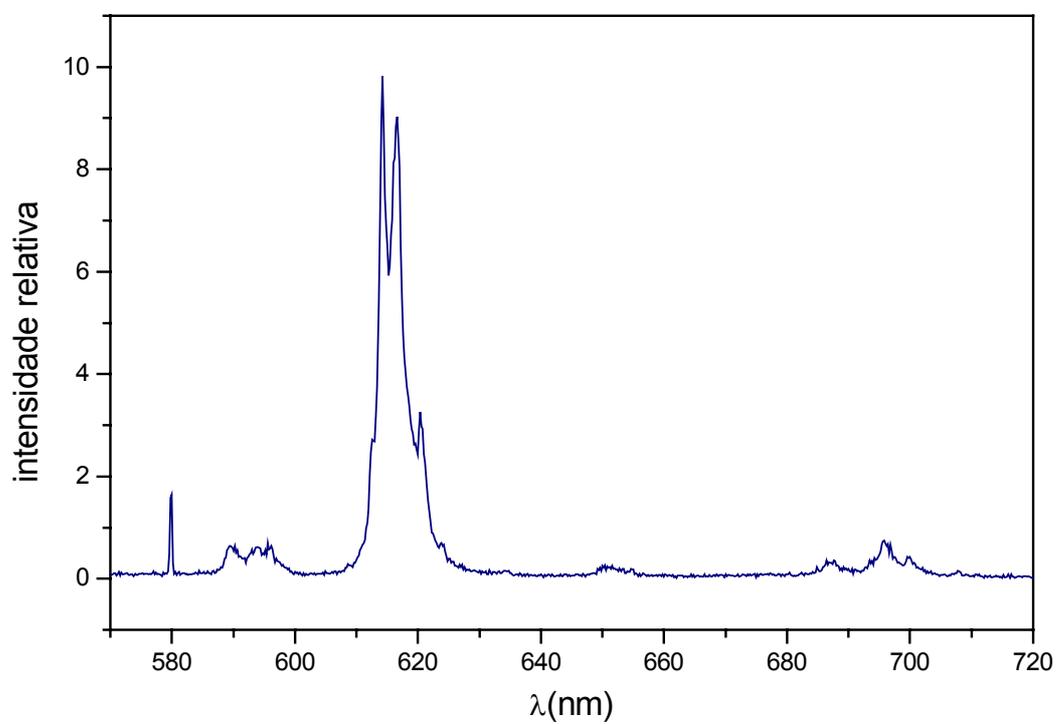


Figura 5.20- Espectro de emissão de PSA + Eu(btfa)₃terpy em presença de sulfato de cobalto (excitação em 372 nm).

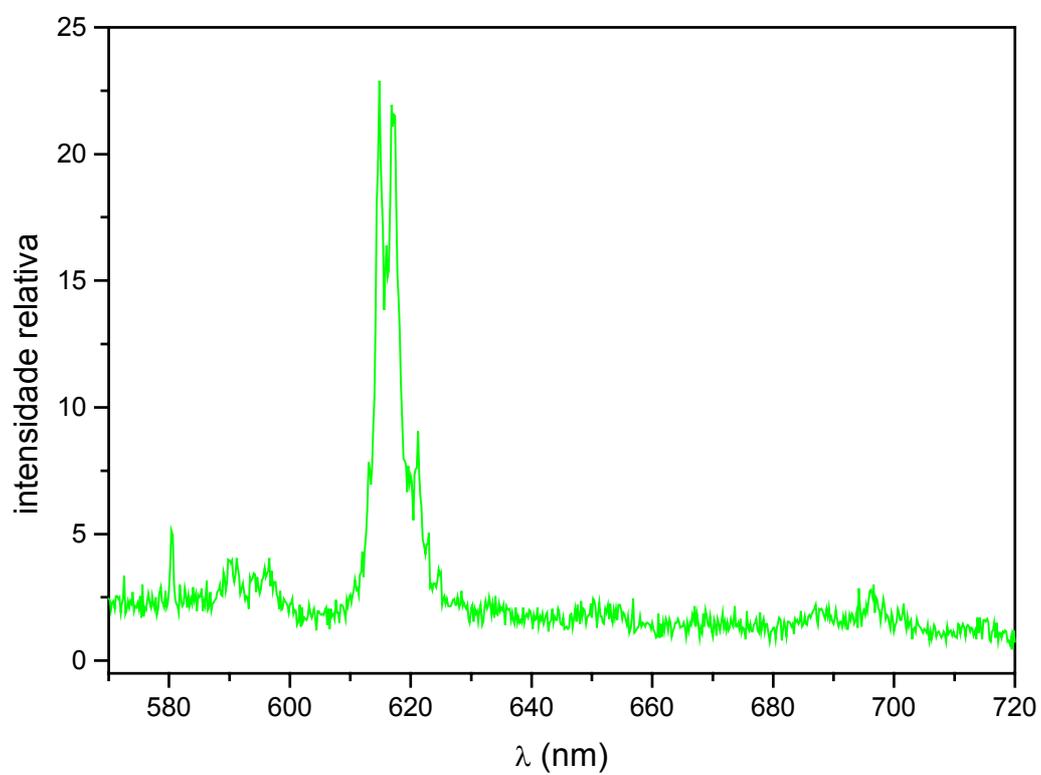


Figura 5.21- Espectro de emissão de PSA + Eu(btfa)₃terpy em presença de sulfato de níquel (excitação em 372 nm).

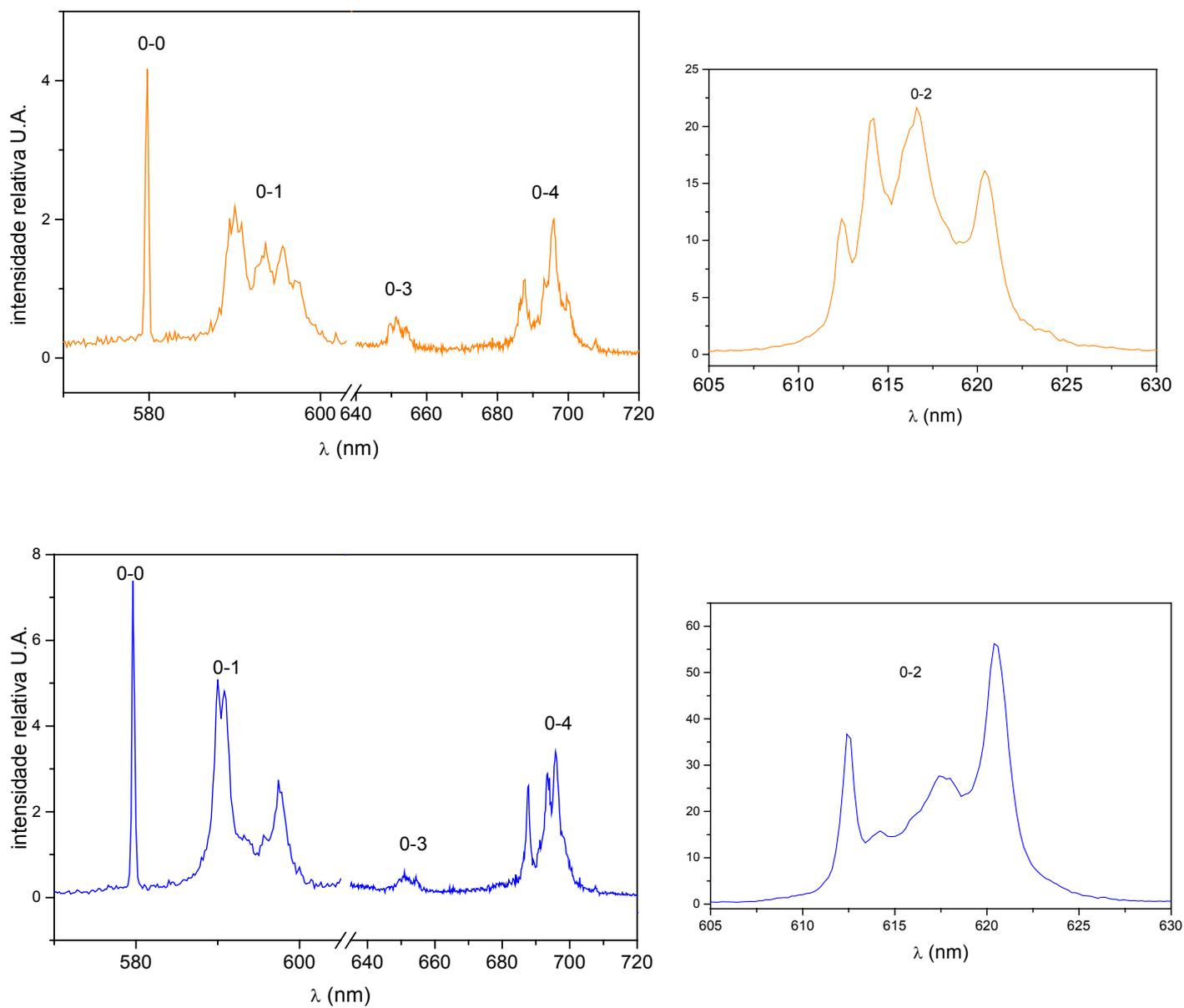


Figura 5.22 - Espectros de emissão de PSA + Eu(btfa)₃terpy em solução de sulfato de manganês (laranja) e de sulfato de cobre (azul), com destaque à transição hipersensitiva (0-2) (Excitação em 372 nm).

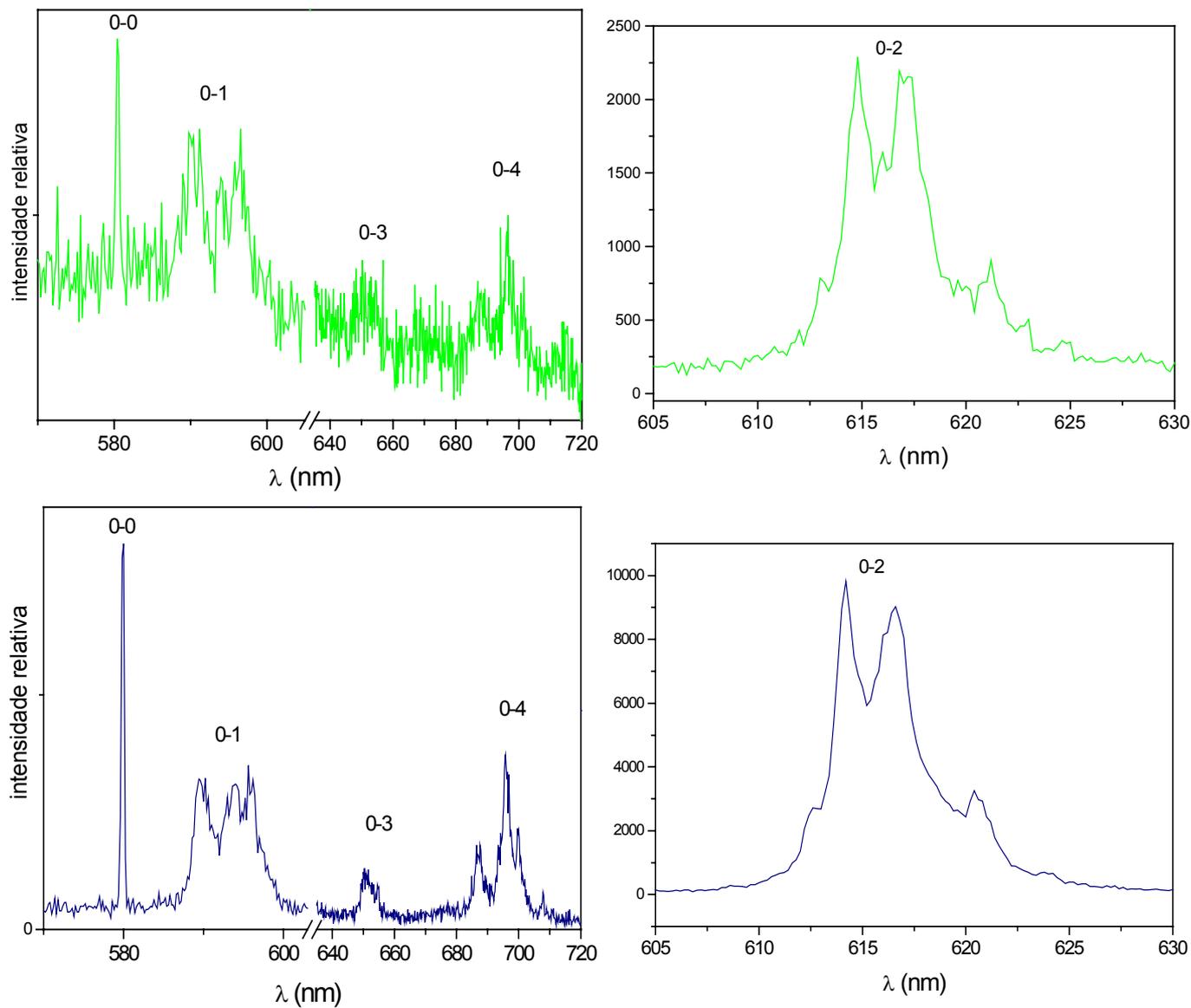


Figura 5.23 - Espectros de emissão de PSA + Eu(btfa)₃terpy em solução de sulfato de cobalto (azul escuro) e sulfato de níquel (verde), com destaque à transição hipersensitiva (0-2) (Excitação em 372 nm).

5.12- Capacidade de detecção do Sistema PSA + Eu(btfa)₃terpy

Para uma análise comparativa, as regiões hipersensitivas do espectro do Eu³⁺ afetadas por cada um dos metais “poluentes” foram ampliadas nas figuras 5.22 e 5.23, de modo a se visualizar melhor cada um dessas regiões, onde percebe-se variações nas posições e intensidades relativas dos multipletos, devido a alterações na simetria ao redor do íon central (há aparente aumento de simetria na presença dos metais).

A estrutura química associadas aos espectros mostrados é proveniente de uma simetria baixa. As transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, com intensidades apresentadas particularmente altas, podem ser observadas em torno de 580 nm. Esta alta intensidade é decorrente de simetrias pontuais C_n , C_{nv} e C_s [36]. Se esta transição (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$) apresentasse desdobramento, implicaria na existência de isômeros [37], ou vários sítios para o Eu³⁺, o que não foi o caso na presença de nenhum dos metais poluentes, a não ser quando o polímero não foi “lavado”, e observou-se dois picos para esta transição (0-0), um deles associado ao complexo não ligado ao polímero.

Em recente trabalho publicado por Janina Legendziewicz [38], em que os espectros para os complexos de Eu³⁺ são obtidos em condições semelhantes aos nossos, o uso da variação da temperatura tem demonstrado que os complexos contendo mais de um sítio para o íon Eu³⁺ podem ocasionar o aparecimento de uma segunda banda para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ com desdobramento detectável, em alguns casos, apenas a baixas temperaturas, em torno de 4 K.

Nas seqüências da figura 5.22, pode-se comparar as transições do Eu³⁺ : ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ e ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ para o íon na presença de Mn⁺² (em laranja) e Cu²⁺ (em azul). O mesmo pode também ser visto na figura 5.23, para a presença de Co⁺² (em azul escuro) e Ni⁺² (em verde). Podemos observar que, nesta seqüência de trechos espectrais, as alterações na estrutura fina dos espectros são marcantes para cada tipo de metal posto em contato com o sistema PSA + Eu(btfa)₃terpy.

Para misturas complexas contendo mais de um metal, faz-se necessário um estudo quimiométrico com análise multivariada para a identificação simultânea dos poluentes. Um melhor detalhamento dos picos de emissão associados aos multipletos de cada à transição pode ser visto nas tabelas 5.7, 5.8, 5.9 e 5.10.

Γ

Tabela 5.7- Detalhamento do espectro de Eu(btfa)₃terpy em solução de sulfato de manganês.		
	Transição	Posição dos picos (nm)
Eu(btfa)₃terpy + Solução de Manganês	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	579,7
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	593,6
		595,5
		597,3
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	612,4
		614,1
		616,5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	620,4	
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	652,0	
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	687,6	
	695,6	
	700,0	

I

Tabela 5.8- Detalhamento do espectro de Eu(btfa)₃terpy em solução de sulfato de cobre.		
	Transição	Posição dos picos (nm)
Eu(btfa)₃terpy + Solução de CuSO₄	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	579,5
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	589,9
		590,9
		597,5
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	612,6
		617,7
		620,5
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	652,3	
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	687,5	
	693,6	
	695,8	

I

Tabela 5.9- Detalhamento do espectro de Eu(btfa)₃terpy em solução de sulfato de cobalto.		
	Transição	Posição dos picos (nm)
Eu(btfa)₃terpy + Solução de CoSO₄	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	579,7
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	589,3
		593,7
		596,3
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	614,2
		616,1
		620,6
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	652,9	
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	687,0	
	695,3	
	699,7	

┌

Tabela 5.10- Detalhamento do espectro de Eu(btfa)₃terpy em solução de sulfato de níquel.		
	Transição	Posição dos picos (nm)
Eu(btfa)₃terpy + Solução de NiSO₄	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	580,8
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	590,3
		- 595,8
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	614,9
		617,2
		621,0
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	653,0
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	687,7	
	696,22 702,3	

5.12- Capacidade de detecção do Sistema PSA + Eu(btfa)₃terpy (parte II)

Ao contrário das medidas descritas na seção anterior, nesta parte vários metais foram colocados simultaneamente em contato com o sistema PSA+Eu(btfa)₃terpy. Uma série de novas medidas de luminescência foi feita com amostras em contato com vários conjuntos de íons de metais de transição em concentrações de 10⁻⁴ M.

Os resultados para a junção de Cu²⁺ e Mn²⁺ podem ser vistos no espectro do Eu³⁺ no PSA, mostrado na figura 5.24. A identificação detalhada das transições deste espectro encontra-se na tabela 5.11. Para o sistema em contato com uma amostra de Cu²⁺ e Ni²⁺ o espectro de Eu³⁺ pode ser visto na figura 5.25, com detalhes na tabela 5.12. Para o sistema em contato com três poluentes simultaneamente, Mn²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺, o espectro de Eu³⁺ é mostrado na figura 5.26, com detalhes na tabela 5.13. Para contato simultâneo com os íons Mn²⁺ e Co²⁺, o espectro do Eu³⁺ é mostrado na figura 5.27, com detalhes na tabela 5.14.

Na figura 5.28 tem-se, finalmente, o espectro do Eu³⁺ no PSA na presença simultânea dos quatro potenciais poluentes: Mn²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ e Ni²⁺, com detalhes na tabela 5.15.

Novamente observa-se que, através da espectroscopia do sistema PSA+Eu(btfa)₃terpy após contato com potenciais poluentes em água, é possível se reconhecer um padrão típico para cada poluente, através das alterações na estrutura fina das transições do íon Eu³⁺. Associa-se, portanto, alterações na estrutura fina, resultante de interações com cada potencial poluente, permitindo-se, inclusive, a identificação de poluentes em misturas. Neste caso, faz-se necessário uma análise multivariada baseada nas informações das tabelas apresentadas, em que as intensidades relativas das transições stark-stark são analisadas e comparadas a padrões dos espectros na presença dos poluentes individuais.

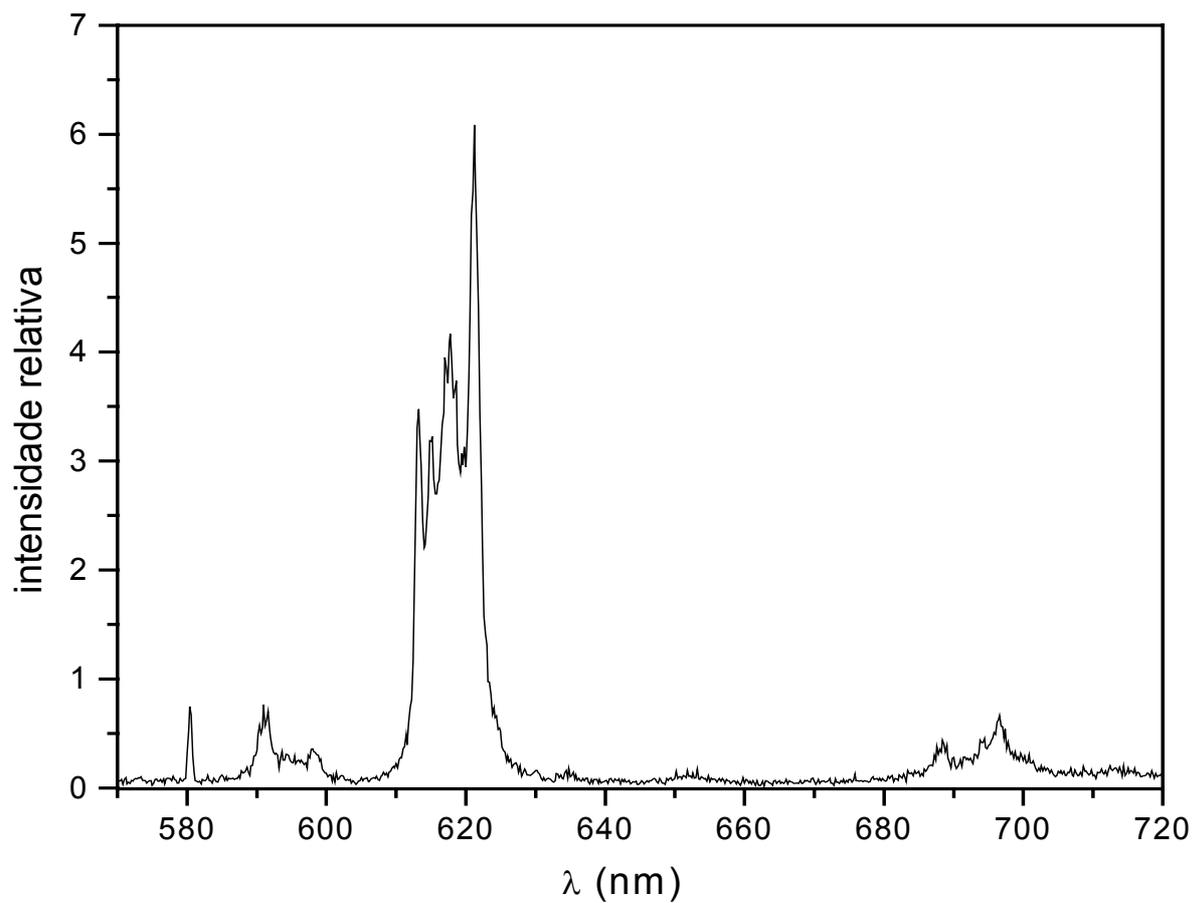


Figura 5.24- Espectro de emissão de Eu(btfa)₃terpy à temperatura ambiente em solução de CuSO₄ e MnSO₄ (Excitação em 372 nm).

I

Tabela 5.11- Detalhamento do espectro de Eu(btfa)₃terpy em solução de sulfato de cobre e de manganês.		
	Transição	Posição dos picos (nm)
Eu(btfa)₃terpy + Solução de CuSO₄ + Solução de MnSO₄	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	580,9
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	591,5
		598,0
		-
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	613,0
		615,1
		617,9 621,58
⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	652,0	
⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	688,5	
	696,6 -	

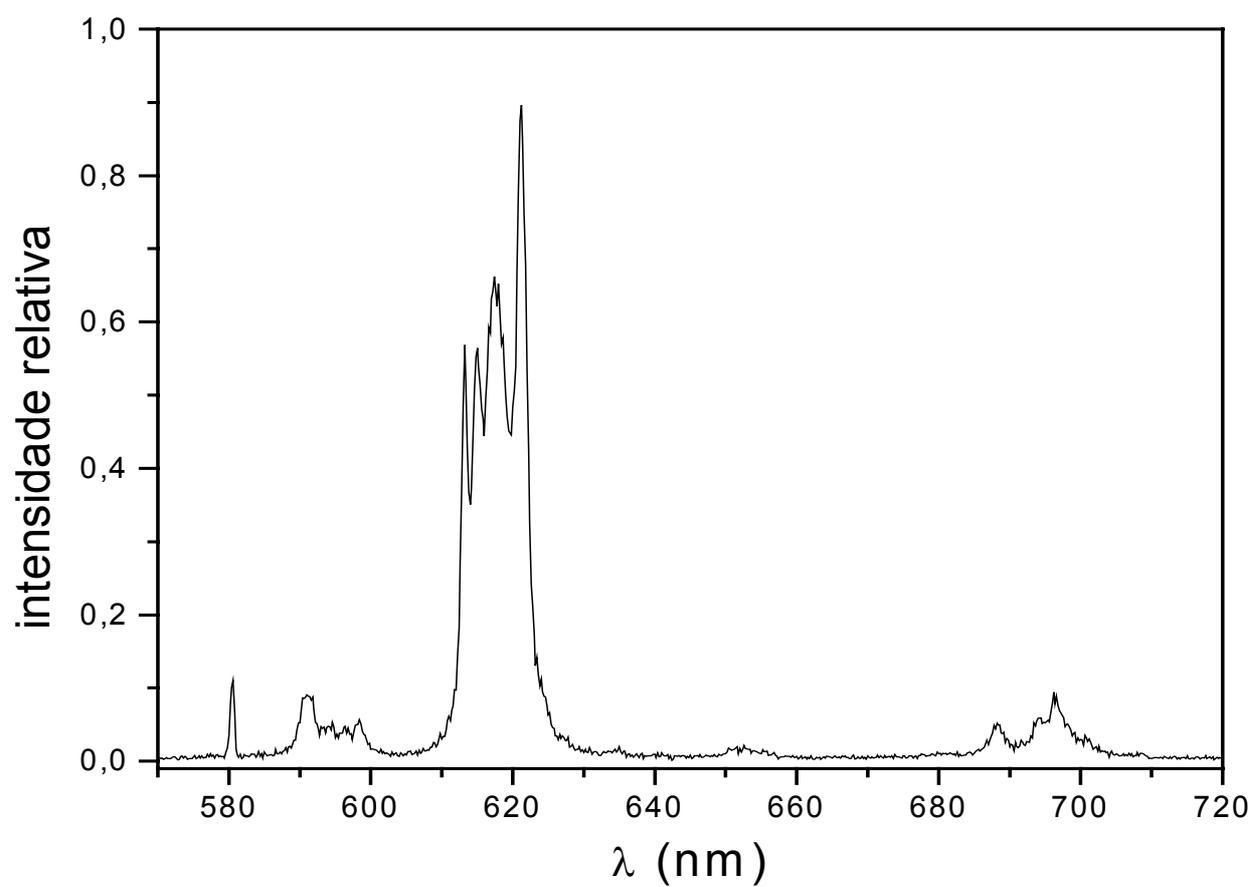


Figura 5.25- Espectro de emissão de Eu(btfa)₃terpy à temperatura ambiente em solução de CuSO₄ e NiSO₄ (Excitação em 372 nm).

I

Tabela 5.12- Detalhamento do espectro de luminescência de Eu(btfa)₃terpy em solução de sulfato de cobre e de níquel.		
	Transição	Posição dos picos (nm)
Eu(btfa)₃terpy + Solução de CuSO₄ + Solução de NiSO₄	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	580,5
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	591,1
		- 598,4
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	613,0
		615,1
		617,4 621,1
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	652,4
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	688,1	
	- 696,2	

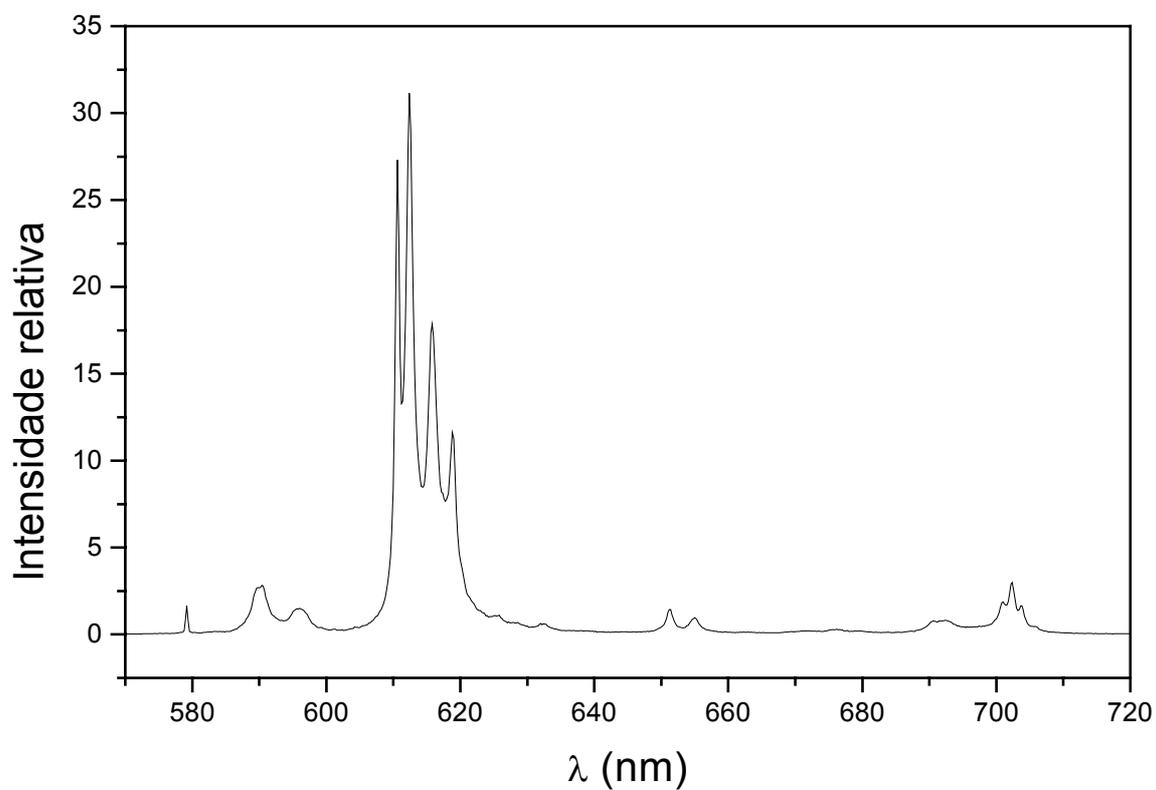


Figura 5.26- Espectro de emissão de Eu(btfa)₃terpy à temperatura ambiente em solução de MnSO₄, NiSO₄ e CoSO₄ (Excitação em 372 nm).

I

Tabela 5.13- Detalhamento do espectro de luminescência de Eu(btfa)₃terpy em solução de sulfato de manganês, de cobalto e de níquel.		
	Transição	Posição dos picos (nm)
Eu(btfa)₃terpy + Solução de MnSO₄ + Solução de CoSO₄ + Solução de NiSO₄	$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	579,0
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	590,1
		- 595,6
	$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610,5
		612,8
		615,9
		618,9
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	651,0	
	654,8	
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	692,0	
	- 702,5	

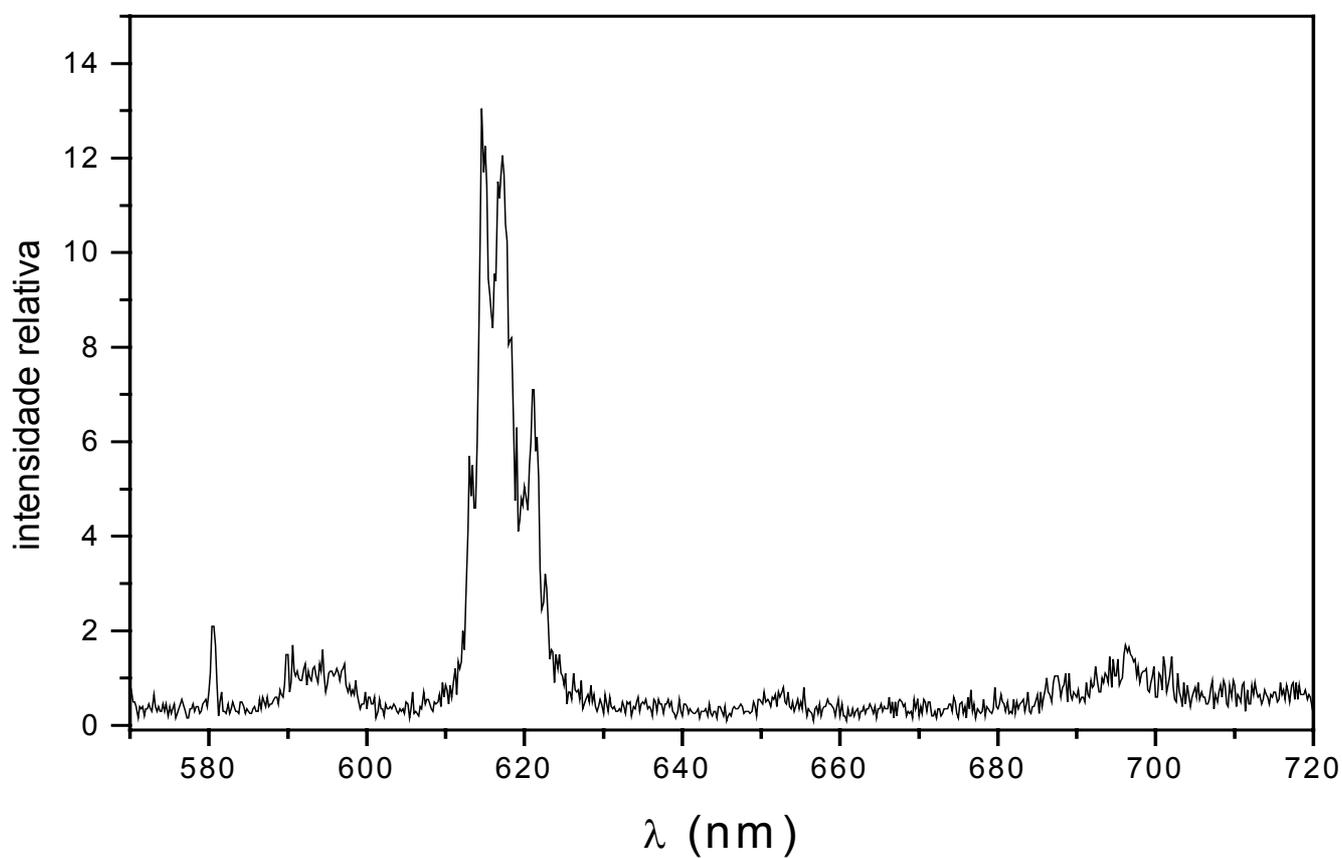


Figura 5.27- Espectro de emissão de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ à temperatura ambiente, em solução de MnSO_4 e CoSO_4 (Excitação em 372 nm).

I

Tabela 5.14- Detalhamento do espectro de luminescência de Eu(btfa)₃terpy em solução de sulfato de manganês e de cobalto.		
	Transição	Posição dos picos (nm)
Eu(btfa)₃terpy + Solução de MnSO₄ + Solução de CoSO₄	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	580,5
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	580,7
		- 596,4
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	613,0
		614,6
		617,1 621,1
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	652,7
⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	687,7	
	- 696,6	

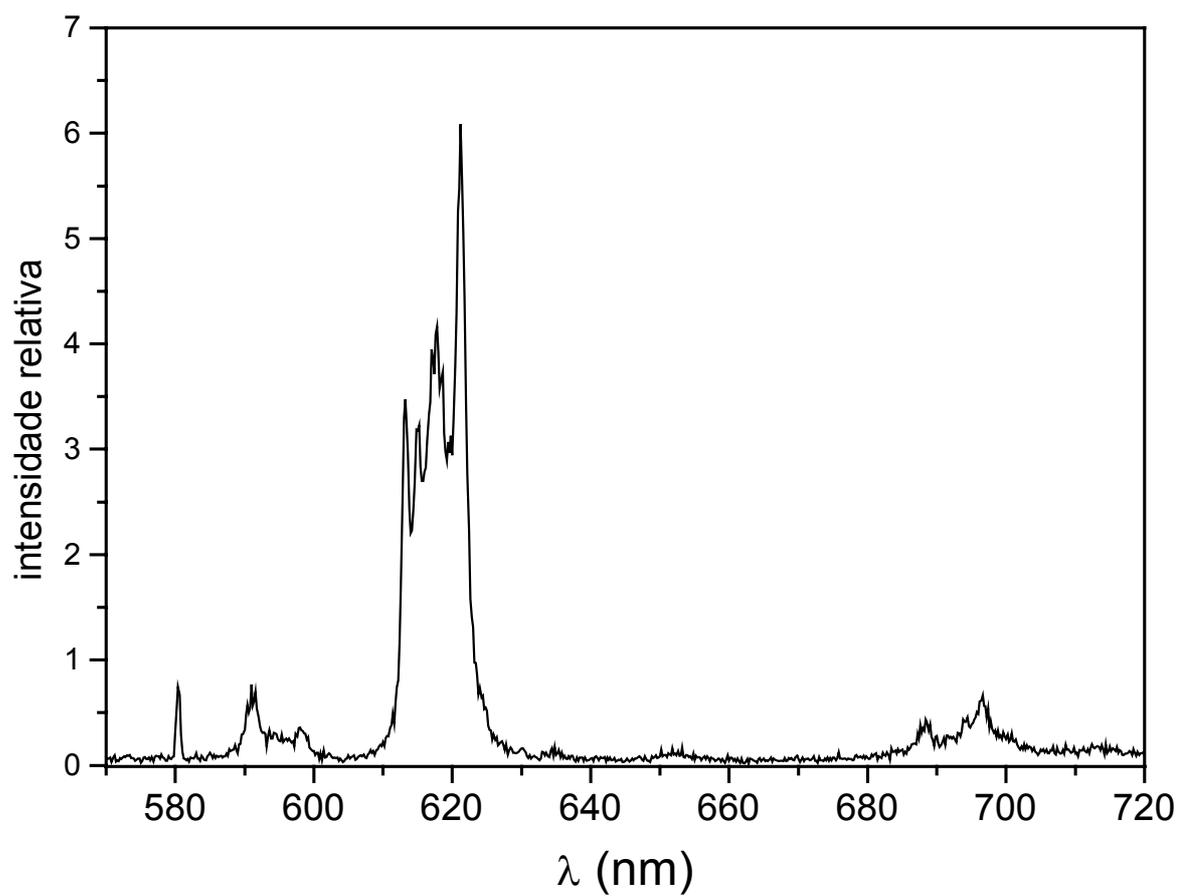


Figura 5.28- Espectro de emissão de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ à temperatura ambiente, em solução de CuSO_4 , MnSO_4 , NiSO_4 e CoSO_4 (Excitação em 372 nm).

I

Tabela 5.15- Detalhamento do espectro de Eu(btfa)₃terpy em solução de sulfato de cobre, de manganês, de cobalto e de níquel.		
	Transição	Posição dos picos (nm)
Eu(btfa)₃terpy + Solução de CuSO₄ + Solução de MnSO₄ + Solução de CoSO₄ + Solução de NiSO₄	⁵ D ₀ → ⁷ F ₀	580,1
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₁	591,1
		- 598,0
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₂	613,4
		615,1
		617,9 621,5
	⁵ D ₀ → ⁷ F ₃	652,4
⁵ D ₀ → ⁷ F ₄	688,6	
	- 696,6	

5.13- A reprodutibilidade no sistema PSA+Eu(btfa)₃terpy

Para a elaboração da figura 5.29 foram preparados dois sistemas PSA+Eu(btfa)₃terpy partindo-se de diferentes fragmentos de PSA. Nas figs. 5.29 (a) e (b) dois sistemas preparados separadamente foram imersos em meio aquoso contendo manganês, e nas figuras 5.29 (c) e (d) dois sistemas preparados separadamente foram imersos em meio aquoso contendo cobre.

Um cuidado especial para se otimizar a reprodutibilidade do sistema consiste em se re-solubilizar todo excesso de complexo remanescente sobre a matriz polimérica, evitando diferenças entre a concentração nominal e a efetiva do complexo no PSA, que resulta em alterações principalmente na relação sinal/ruído e sensibilidade do sistema. Este efeito pode ser observado particularmente entre o sistema que deu origem ao espectro da figura 5.29 (c), que apresenta menor concentração efetiva do complexo que o sistema que deu origem ao espectro mostrado na figura d.

Apesar da forma e tamanho irregular dos fragmentos de PSA utilizados na preparação do sistema PSA+Eu(btfa)₃terpy, a espectroscopia do mesmo apresenta uma excelente reprodutibilidade, em particular no tocante às intensidades relativas das estruturas das bandas do íon Eu³⁺, o que viabiliza este sistema para aplicações, inicialmente em detecção qualitativa de poluentes em águas, e posteriormente em medidas quantitativas, através do estabelecimento de padrões baseados nas tabelas aqui apresentadas.

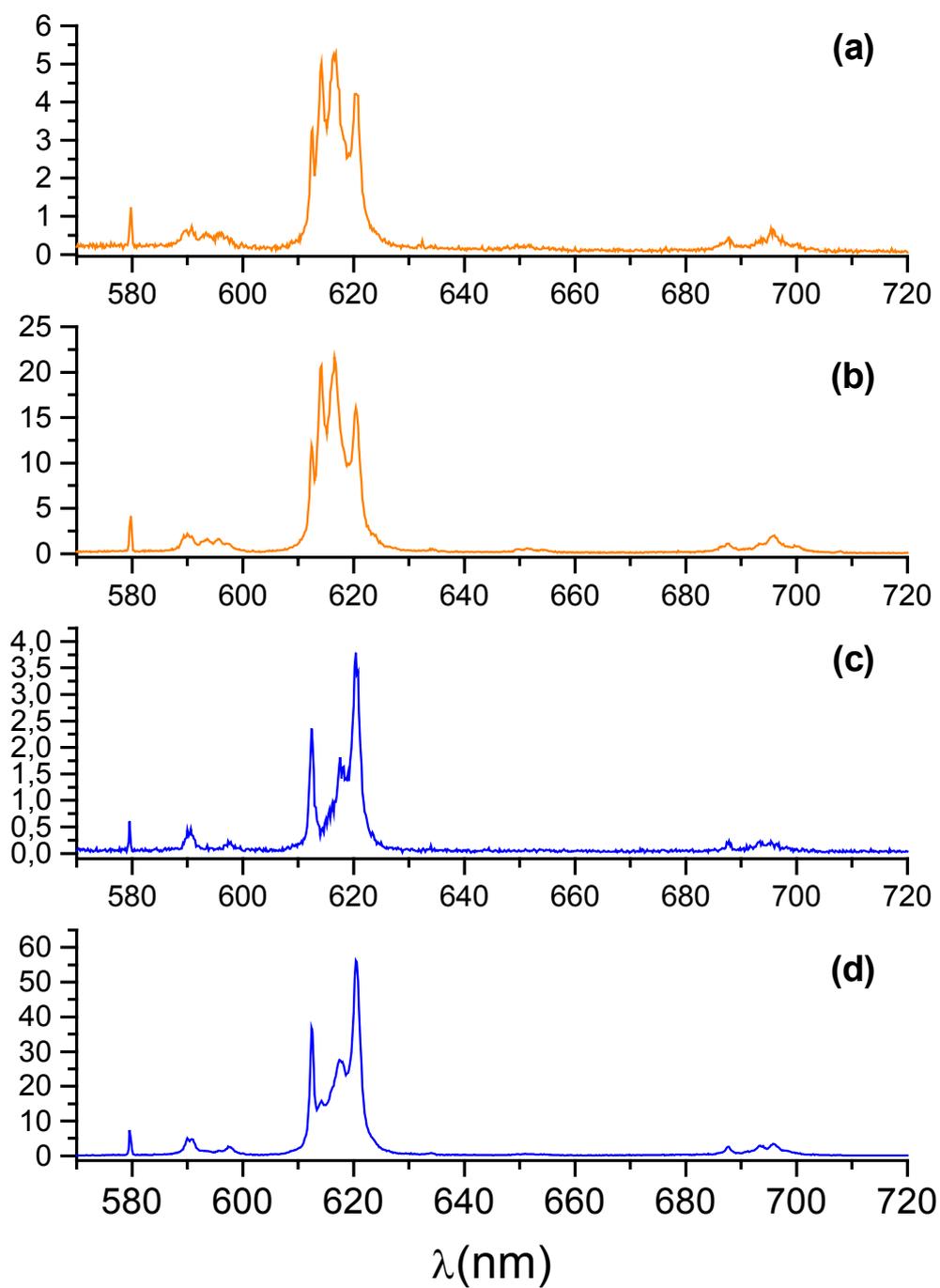


Figura 5.29- Espectros de emissão para PSA + $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ em contato com (a) e (b) manganês, e (c) e (d) cobre, em duas preparações diferentes para cada metal (Excitação em 372 nm).

6- Conclusões

Durante o desenvolvimento deste trabalho definiu-se e caracterizou-se um sistema capaz de atuar isoladamente como um dispositivo fotônico - um sensor molecular de poluentes em água, ou como parte ativa de um dispositivo optoeletrônico para o mesmo fim: a detecção da presença de metais em águas fluviais e outros recursos hídricos, como barragens e reservatórios de água potável.

Estabeleceu-se e caracterizou-se como adequado para este fim o sistema **PSA+Eu(btfa)₃terpy**, um complexo fotônico de Európio ancorado em um polímero superabsorvente – o poli(ácido acrílico).

Conclui-se finalmente que:

- O PSA acrílico é capaz de aprisionar tanto metais potencialmente poluentes, quanto complexos opticamente ativos de lantanídeos, tais como $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ no interior de sua matriz polimérica, permitindo a arquitetura de um sistema fotônico de detecção, de alta sensibilidade, baseado no complexo fotônico ancorado no polímero, que também atua como sequêstrante de metais no meio aquoso;
- A estratégia permite a detecção de metais em concentrações menores do que as usuais, já que a matriz polimérica aumenta a concentração local do poluente. Desta forma, detecção é feita para uma concentração efetiva maior que a nominal, e posteriormente corrigida;
- A estratégia permite a detecção de vários tipos de poluentes monitorando-se sempre a mesma região espectral, a da sonda fotônica Eu^{3+} , e em particular sua transição hipersensitiva centrada em torno de 615 nm. A presença dos poluentes confere alterações na estrutura fina do espectro de luminescência da sonda, sendo estas alterações específicas para cada poluente, passando a atuar como uma *impressão digital* do mesmo;

I

- O fato de se inspecionar sempre a mesma região espectral, independente do tipo de poluente, facilita a utilização deste sistema como parte ativa na arquitetura de dispositivos optoeletrônicos;
- A técnica de análise em fluxo mostrou ser capaz de dar informações sobre a liberação do material contido no gel, permitindo a caracterização e análise da viabilidade do mesmo como matriz, além da análise de outras aplicações aqui não descritas;
- A matriz de PSA, do ponto de vista do dispositivo fotônico, mostrou-se muito promissora, não só por tornar capaz o aprisionamento de substâncias luminescentes indicadoras, mas também por promover um aumento da concentração local por complexação de substâncias externas ao sistema (potenciais poluentes);
- O Sistema mais simples inicialmente estudado, contendo Cloreto de Európio como parte ativa, permitiu, de uma forma indireta, qualificar o tipo de metal posto em contato com o sistema, simplesmente com base na análise quantitativa da supressão da luminescência do íon-sonda, através do estabelecimento de uma escala;
- Em resumo, os resultados mostraram que, para o sistema PSA + Eu(btfa)₃terpy, através de análise espectral há fácil detecção de compostos estranhos ao sistema, que sofre interferência pela mudança de simetria local, além de possíveis interações envolvendo transferência de energia entre o íon-sonda e o metal poluente. Este sistema, quando em contato com íons de metais de transição, tais como Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺ e Co²⁺ apresentou alterações espectrais que são únicas para cada metal, o que permite tê-lo como parte ativa de um sensor desses metais, quando na forma de poluentes em efluentes, barragens, rios e fontes de água potencialmente potáveis em geral.

7- Perspectivas

Para utilização em medidas de rotina do sistema proposto, e ao mesmo tempo para se arquitetar um dispositivo optoeletrônico utilizando o mesmo sistema como parte ativa, faz-se necessário se estabelecer padrões e curvas de calibração baseados nos dados aqui apresentados. Neste sentido, com perspectivas de continuação do presente trabalho, pretende-se:

- Elaborar estudo quimiométrico com base numa bateria de resultados a serem obtidos utilizando-se análise multivariada, de modo a viabilizar o uso do sistema proposto em dosimetria, como sensor quantitativo, sendo este dispositivo capaz de detectar a presença ou não de “poluentes” em sistemas com condições reais (amostras naturais), como por exemplo, um sensor que seja capaz de qualificar principalmente amostras de água contendo poluentes metálicos provenientes de efluentes industriais com potenciais poluentes típicos. O sistema proposto poderá conter tanto EuCl_3 quanto $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{terpy}$ ancorado no gel, ou ambos, num sistema híbrido fisicamente isolado;
- Estudar a relação do tempo de exposição do poluente ao sistema (cinética), de modo que se possa qualificar, e com base na variação da intensidade dos multipletos presentes no espectro, quantificar o poluente ou os diversos poluentes presentes por método cinético alternativo;
- Calcular as taxas radiativas e não radiativas, com base nos espectros de emissão e tempo de vida de luminescência do sistema, através de cálculos semi-empíricos;
- Estudar os prováveis mecanismos de interação do metal poluente com o complexo-sonda, para que se possa propor um modelo que considere possíveis mecanismos de transferência de energia inter-sistemas a nível eletrônico.

Referências

- [1] J. C. Derísio, Introdução ao Controle de Poluição Ambiental. ACETESB, São Paulo (1992).
- [2] S.M. Branco, A.A. Rocha, Poluição, Proteção e Usos Múltiplos de Represas. Ed. E. Bluscher, São Paulo, (1989).
- [3] S.M. Branco, Hidrologia Aplicada a Engenharia Sanitária. ACETESB, São Paulo, (1986).
- [4] C.G. Gameiro, E.F. da Silva Jr., S. Alves Jr., G.F. de Sá, P.A. Santa-Cruz, Materials Science Forum, **315** (1999) 249.
- [5] P.A. Santa-Cruz e C. G. Gameiro, patente PI9705743-6, RPI **1490** (1999) 187.
- [6] G.F. Buono-Core, H. Li, Coord. Chem. Rev., **99** (1990) 55.
- [7] J.C. Bünzli, J. M. Pfefferlé, Helv. Chim. Acta., **77** (1994) 323.
- [8] J.C. Bünzli, Lanthanide Probes in Life, Medical and Environmental Science. G. R. Choppin and J. C. Bunzli, Elsevier, Amsterdam, Ch.7 (1989).
- [9] I. Hemmilä, J. Alloys Compounds **225(1-2)** (1995) 480
- [10] B.C. Sherman, W.B. Euler, R.R. Forcé, J. Chem. Educ. (1994) A94-A96.
- [11] C.M. Garner, M. Nething, P. Nguyen, J. Chem. Educ. 74 (1997) 95-96
- [12] G.F. de Sá, Polyhedron, 2 (1983) 1057.
- [13] A.F.M. Camargo, et al. The influence of the physiography and human activities on the limnological characteristics of the lotic ecosystems of the south coast of São Paulo, Brazil. Acta Limnol. Brasil, **8** (1996) 231-243.
- [14] J.G. Tundisi, & T.M. Tundisi, The Lobo-Broa Ecosystems Research. (Eds) Limnology in Brazil. Braz. Acad. Scien. and Braz. Limnol. Soc. (1995) 219-244.
- [15] A. Werne and S. Matissen. Helv. Chim. Acta., **1** (1918) 78.
- [16] B.G Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths, John Wiley & Son, Inc., USA, chapter 1 (1995).
- [17] A. Bril and A.W. De Jager-Veenis, J. Res. Bureau Stand., **80A** (1996) 401.
- [18] G.A. Melson, D.J. Olszanski, E.T. Roach, J. Chem. Soc. Chem. Comm. (1974) 226.
- [19] S. Alves Júnior, F. V. de Almeida, G. F. de Sá, C. de Mello Donegá, J. Lumin., **72-74**, (1997) 478-480.
- [20] M.E. Mesquita, G.F. de Sá and O.L. Malta, J. Chem. Res. (s) (1996) 120.
- [21] W. De Horrocks Jr. and M. Albin, Prog Inorg. Chem., **31** (1984) 9.
- [22] S.T. Frey, M.L. Gong, and W.D. Horrocks Jr., Inorg. Chem. **33** (1994)3229-3234.
- [23] F. R. Gonçalves, Síntese, Caracterização e Análise dos Parâmetros de Intensidade das transições do íon Európio Trivalente com Ligantes derivados da Piridina, Dissertação de Mestrado, UFPE (1995).
- [24] G. A. Crosby, R. E. Whan and R. M. Alire, J. Chem. Phys., **34** (1961) 743.

- [25] M. Kleinerman, *Bull. Amer. Phys. Soc.*, **9** (1964) 265.
- [26] M.L. Bhaumik and M. A. El-Sayed, *J. Chem. Phys.*, **42** (1965) 787.
- [27] S. Alves Jr., *Estudos Espectroscópicos de Complexos Mistos de β -dicetonas com Íons Lantanídeos (III)*. Tese de Doutorado, UFPE (1998).
- [28] H.L. Schäfer and G. Gliemann, “Basic Principles of Ligand Field Theory”, Wiley-Interscience, London (1969).
- [29] F.A. Cotton, “Chemical Application of Group Theory”, Wiley-Interscience, New York (1971).
- [30] E. B. Mano, “Introdução à Polímeros” – Edgard Blücher, Rio de Janeiro (1999).
- [31] O. Wichterle, *Nature*, **185** (1960) 117-118.
- [32] F.L. Buchholz and N.A. Peppas, “Superabsorbent Polymers” *Amer. Chem. Soc.* (1994).
- [33] B. G. Kabra, S.H. Gehrke, *Polymer Commun*, **32** (1991) 322-323.
- [34] B. G. Kabra, S.H. Gehrke, M. K. *Polymer*, **33** (1991) 990-995.
- [35] A.Z. Mohammed and C.T. Lin, *J. Phys. Chem. B*, **101** (1997) 1857-1860.
- [36] P. Porcher, P.E. Caro, “Étude En Phase Solide Du Chelate de Dipivloylmethane Di Europium”, *Semin. Chim. Etat Solide*, **5** (1972) 141-163.
- [37] G.F. de Sá, L. H. A. Nunes and O.L. Malta, *J. Chem. Res.*, **78-79** (1992).
- [38] J. Legendziewicz, *J. Alloys and Compounds*, **300-301** (2000) 71-87.
- [39] V. A. Komarov, *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*, **31**, 366-378, **1976**.
- [40] R. G. Charles and E. P. Riedel, *Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 3005-3018, **1966**.
- [41] J. C. Bünzli, *Lanthanide Probes in Life, Medical and Environmental Science*. G. R. Choppin and J. C. Bünzli, Elsevier, Amsterdam, cap.7, **1989**.
- [42] F. Scheinmann, *An Introduction to Spectroscopic Methods for the Identification of Organic Compounds*, **2**, 211-219, **1973**.
- [43] J. Kido, W. I. Kedo, M. Kimura and K. Nagai, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **35**, 394, **1996**.
- [44] A. Werne and S. Matissen. *Helv. Chim. Acta.*, **1**, 78, **1918**.
- [45] G. A. Crosby, R. E. Whan and R. M. Aline, *J. Chem. Phys.*, **34**, 743, **1961**
- [46] H. M. Samelso, A. Lempic, V. A. Bhophy and C. Brecher, *J. Chem. Phys.*, **40**, 2545, **1964**.
- [48] S. T. Frey, M. L. Gong, and W. D. Horrocks Jr., *Inorg. Chem.* **33**, 3229-3234, **1994**.
- [49] G. Blasse and L. H. Brixner, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **109**, 172-175, **1990**.
- [50] D. B. Bol'shoi, S. B. Meshkova, Z. M. Topilova, M. O. Lozinskii, and Yu. E. Shapiro, *Opt. Spectrosc.*, **83**, 627, **1997**.
- [51] S. Alves Júnior, F. V. de Almeida, G. F. de Sá, C. de Mello Donegá, *J. Lumin.*, **72-74**, 478-480, **1997**.

ANEXO

Patente de Invenção PI 0402833-3

NANODOSÍMETRO FOTÔNICO DE POLUENTES EM ÁGUA
P.A. Santa-Cruz, I. C. Costa (**D**), 9 páginas, 6 reivindicações,
INPI PI0402833-3, Patentado com depósito no INPI em
05/2004.