



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS COM EDTA
COVALENTEMENTE LIGADOS À SUPERFÍCIE DA QUITOSANA:
PREPARAÇÃO E SENSIBILIZAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA POR
LIGANTES β -DICETONATOS**

Israel Ferreira da Costa

**João Pessoa – PB -Brasil
fevereiro/2014**



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

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS COM EDTA
COVALENTEMENTE LIGADOS À SUPERFÍCIE DA QUITOSANA:
PREPARAÇÃO E SENSIBILIZAÇÃO DA LUMINESCÊNCIA POR
LIGANTES β -DICETONATOS**

Israel Ferreira da Costa

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do título de Mestre em Química pela
Universidade Federal da Paraíba.

Orientador: Prof. Dr. Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

**João Pessoa – PB - Brasil
fevereiro/2014**

C837c Costa, Israel Ferreira da.

Complexos de íons lantanídeos com EDTA covalentemente ligados à superfície da quitosana: preparação e sensibilização da luminescência por ligantes β -dicetonatos / Israel Ferreira da Costa.-- João Pessoa, 2014.

161f. : il.

Orientador: Ercules Epaminondas de Sousa Teotonio

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CCEN

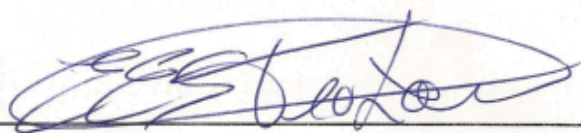
1. Química. 2. EDTA. 3. Propriedades fotoluminescentes. 4. Íons lantanídeos. 5. Quitosana.

UFPB/BC

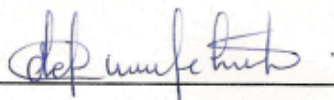
CDU: 54(043)

Complexos de Íons Lantanídeos com EDTA Covalentemente Ligados à Superfície da Quitosana: Preparação e Sensibilização da Luminescência por Ligantes β -Dicetonatos.

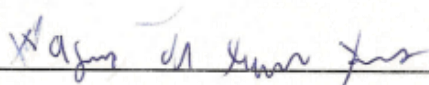
Dissertação de Mestrado de Israel Ferreira da Costa aprovada pela banca examinadora em 28 de fevereiro de 2014:



Prof. Dr. Ercules Epamiondas de Sousa Teotonio
Orientador/Presidente



Profa. Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto
Examinadora



Prof. Dr. Wagner de Mendonça Faustino
Examinador

A TODOS que amo, com muito carinho.

AGRADECIMENTOS

- À DEUS, pela vida e por ter me proporcionado saúde, sabedoria e paciência para que eu pudesse superar os momentos difíceis dessa caminhada.
- Ao meu orientador, Prof. Dr. Ercules Epaminondas Sousa Teotonio, pela orientação, confiança, amizade e conhecimentos repassados durante todos esses anos de convivência e muito trabalho. A sua dedicação a ciência me inspira.
- Ao meu Pai, Antônio, minha mãe, Maria José, meus irmãos Igor, Iradilson e Ismael e minha irmã, Iara. Sem o apoio e amor de todos vocês eu não teria conseguido. Essa vitória também é de vocês.
- À todos os meus familiares pelo apoio e incentivo aos estudos.
- À minha Namorada Eugênia, pelo amor, paciência e auxílio na elaboração desse trabalho. As minhas cunhadas, Mariana e Inara pelo apoio e incentivo, principalmente na reta final.
- Aos meus grandes amigos: Jaelson Farias, a toda família Brito, Bel, Lucas, Wellington, Valdir, Felipe e por aí vai.
- Ao Prof. Dr. Ilauro por ter me guiado no início desse trabalho e repassado seus conhecimentos a respeito da quitosana.
- Ao Prof. Dr. Severino Francisco e às Professoras Dra. Maria Gardênia do DQ/UFPB e Dra. Luiza Arakaki pelos ensinamentos e incentivo durante os primeiros anos de Iniciação científica.
- Ao Prof. Dr. Wallace Duarte pela compra das matrizes de quitosana utilizadas nesse trabalho.
- Ao Prof. Dr. Wagner Faustino de Mendonça, pelas valiosas sugestões que melhoraram esse trabalho, e pelo aprendizado diário.

- Aos professores que compõem o LCCQS, Dr. José Geraldo de Paiva Espínola, Dr. Júlio Santos Rebouças e Dr. Fernando Volpi, os quais contribuem para o crescimento científico deste laboratório.
- Ao Prof. Dr. Hermi Felinto de Brito do IQ/USP, a prof^a. Dra. Maria Cláudia França da Cunha Felinto do IPEN/USP, pelas discussões que enriqueceram o desenvolvimento desse trabalho, e pelo apoio concedido para realização de análises, a todos do Laboratório dos Elementos do Bloco f.
- Ao Prof. Dr. Gilberto Sá, e ao Dr. Severino Alves Junior da UFPE pela oportunidade em realizar as medidas de luminescência no Laboratório de Terras Raras (BSTR), a Leonis e Rodrigo pelo auxílio durante as medidas de luminescência.
- Ao Prof. Mário Vasconcelos, e a todos do LASOM pela oportunidade de realizar as medidas de infravermelho que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.
- À Abraão (LACOM) pelas medidas de TG/DTG, a Marcelo, Stefani, Inakã, Hugo, Clarissa, Georgia e Hebert pelas idas divertidas a UFPE.
- À Universidade Federal da Paraíba, ao corpo docente PPGQ (Programa de Pós Graduação em Química), pela contribuição na minha formação, e a todos os funcionários do DQ-UFPB.
- A todos os amigos e colegas do LCCQS que fazem ou já fizeram parte dessa grande família: Hugo, Clarissa, Dariston, Evandro, André (Camarada), Handerson, Iran, Francisco (Chico), Hundemberg, Ivson, Gilvan, Georgia, Jacqueline, Elaine, Bruna, Amanda, Yolanda, Isabelle, Ferreira, Paulo, Katharine, Laura, Helenise, Ane, Ana Paula, Franklin, Haryane, Josiane, Flávia, Jackeline (prima), João Batista, Poliane, Kaline, Márcia, Raquel, Saloana, Ulysses e Vera, pelos bons momentos compartilhados.
- Aos amigos do Departamento de Química: Marilia Gabriela (Gaby), Cleilson, Dayvson, Marcelo, Inakã, Eduardo, Sófacles, Estefani, Renan, Flaviano, Igor, Italo, Karla, Dani, Suervy, Fábio
- À CAPES pela concessão da bolsa.

- Ao CNPQ pelo suporte financeiro e a FACEPE que através do projeto PRONEX auxiliaram no desenvolvimento desta pesquisa.
- Ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia: Nanotecnologia para Marcadores Integrados (inct-INAMI) pelo suporte financeiro e por proporcionar interações científica com diferentes grupos de pesquisa.
- Ao Prof. Oscar. L. Malta e a Gustavo, do DQF/UFPE pelo apoio financeiro para compra de passagens e diárias necessárias ao desenvolvimento deste trabalho.
- A todos que de alguma forma contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, o meu muito obrigado. E não poderia deixar de agradecer a todas as bandas Iron Maiden, Metallica, Pink Floyd, Black Sabbath, Angra e tantas outras que me trazem conforto e inspiração nos momentos mais difíceis.

“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É essa emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e toda arte”.

Albert Einstein

RESUMO

No presente trabalho são relatadas as preparações, caracterizações e a investigação das propriedades fotoluminescentes de novas matérias híbridas contendo complexos de EDTA de íons lantanídeos (Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) covalentemente ligados às superfícies das matrizes de quitosana de baixo (QPB) e médio (QPM) pesos moleculares, precursoras e previamente reticulada com epícloridrina (EPH). Os materiais foram preparados através das reações entre a solução de dianidrido de EDTA em 2-metilpirolidone e as superfícies de quitosana a temperatura de aproximadamente 60°C , enquanto os complexos foram obtidos pela reação das matrizes resultantes deste processo com as soluções dos cloretos dos íons Ln^{3+} . Os novos materiais luminescentes foram definidos pelas seguintes fórmulas: QPB-EDTA- Ln-L , QPM-EDTA- Ln-L , QPB-EPH-EDTA- Ln-L e QPB-EPH-EDTA- Ln-L , em que $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ e os ligantes dicetonatos (ACAC, BZAC, DBM e TTA). Todas as matrizes foram caracterizadas por análises elementar de C, H e N, espectroscopia de absorção na região do IV e análises termogravimétricas TG/DTG. Os dados de análises elementares evidenciaram um aumento no processo de funcionalização com o EDTA nas superfícies reticuladas, quando comparadas com as precursoras. Os espectros IV apresentaram as principais bandas do ligante EDTA evidenciando a eficiência no processo de funcionalização das superfícies. As curvas TG/DTG demonstraram que os materiais decompõem em aproximadamente duas etapas: a primeira correspondente ao processo de desidratação ($50\text{-}150^\circ\text{C}$) e a segunda etapa associada à decomposição dos anéis glicopiranosídicos do biopolímero. Os dados de TG/DTG indicaram ainda uma diminuição na estabilidade térmica dos materiais funcionalizados, quando comparado com as matrizes precursoras. Os novos materiais contendo os íons lantanídeos exibem altas intensidades de luminescência. Os espectros de emissão dos materiais contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} foram caracterizados pelas transições intraconfiguracionais- $4f^N$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0\text{-}6$), respectivamente. Bandas largas da matriz polimérica também foram observadas nos espectros de emissão, no entanto, suas intensidades diminuem significativamente nos sistemas com ligantes dicetonatos, na mesma ordem esperada de aumento no efeito antena. Os valores dos parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 dos complexos de Eu^{3+} nas superfícies mostraram pouca variação com a substituição das moléculas de água pelos ligantes dicetonatos, sugerindo que o ambiente químico é dominado pelo ligante EDTA. Os valores das taxas A_{rad} dos sistemas híbridos contendo os ligantes dicetonatos foram maiores que aqueles dos compostos contendo o ligante H_2O . Já os valores das taxas A_{nrad} apresentaram comportamento contrário. Esses dados contribuíram para um aumento nos valores de eficiência quântica de emissão (η). Finalmente, os resultados obtidos evidenciam que as superfícies biopoliméricas apresentam grande potencialidade de aplicações em dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL).

ABSTRACT

In this paper are reported the preparation, characterization and investigation of the photoluminescence properties of new hybrid materials containing EDTA lanthanide ions (Eu^{3+} , Gd^{3+} and Tb^{3+}) complexes covalently bonded on the chitosan surfaces matrices of low (QPB) and medium (QPM) molecular weights, precursor and previously crosslinked with epichlorohydrin (EPH). The materials were prepared by the reactions between the solution of dianhydride of EDTA in 2-metilpirolidone and the surfaces of chitosan at around 60°C , while the complexes were obtained from the reaction resulting matrices with the solutions of the ions Ln^{3+} chloride. The new luminescent materials are defined by the following formulas: QPB-EDTA-Ln-L, QPM-EDTA-Ln-L, QPB-EPH-EDTA-Ln-L and QPB-EPH-EDTA-Ln-L, where $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ and diketonates ligands (ACAC, BZAC, DBM and TTA). All matrices were characterized by elemental analyzes of C, H and N, absorption spectroscopy in the IR region and thermogravimetric analysis TG/DTG. The elemental analysis data showed an increase of the functionalization process with EDTA on the crosslinked surfaces, as compared to the precursor ones. IR spectra showed the main bands of the EDTA ligand indicating the efficiency of the functionalization process. The TG/DTG curves showed that the materials decompose in approximately two stages: the first process corresponding to the dehydration ($50\text{-}150^{\circ}\text{C}$) and the second one is associated with the decomposition of the biopolymer piranosílicos ring. The data TG/DTG also indicated a decrease in thermal stability of the functionalized materials, as compared with the matrix precursor. New materials containing lanthanide ions exhibited high luminescence intensities. Emission spectra of materials containing the Eu^{3+} and Tb^{3+} ions were characterized by the intraconfigurational- $4f^N$ transitions, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J= 0\text{-}6$), respectively. Some broad bands from the polymeric matrix were also observed in the emission spectra, however, their relative intensities decrease significantly in systems with diketonate ligands in the same order as the increases in antenna effect. The values of the intensity parameters Ω_2 e Ω_4 of the Eu^{3+} complexes on the surfaces showed little variation with water molecules substitution by the diketonates ligands, suggesting that the chemical environment is dominated by the EDTA ligand. The values of the radiative rates of A_{rad} of the hybrid systems containing diketonate ligands were higher than those ones of the compounds containing water molecules. The values of the non-radiative rates A_{nrad} showed otherwise behavior. These data contributed to an increase in the values of emission quantum efficiency (η). Finally, the results show that the biopolymer surfaces have great potential for applications in molecular devices light converters (MDLCs).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1	Diferentes aplicações de materiais contendo íons lantanídeos.....	26
Figura 2.1	Principais fontes da quitina.....	31
Figura 2.2	Representação da estrutura molecular do copolímero de quitina- quitosana.....	32
Figura 2.3	Processo de obtenção da quitosana.....	33
Figura 2.4	Arranjo estrutural da quitosana hidratada projetado ao longo do eixo-a	35
Figura 2.5	Arranjo estrutural da quitosana hidratada projetado ao longo do eixo-c	36
Figura 2.6	Estrutura molecular do monômero da quitina (a) e quitosana(b)..	39
Figura 2.7	Quitosana reticulada com glutaraldeído, epícloridrina e tripolifosfato de sódio.....	41
Figura 2.8	Quitosana modificada com hidroxibenzaldeído (a), imidazolcarboxaldeído (b), 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil- 6-formil-fenol (c), quitosana reticulada com glutaraldeído e funcionalizada com 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6- formil-fenol (d).....	44
Figura 2.9	Perfil dos espectros de excitação e emissão dos íons Ln^{3+} (Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} e Sm^{3+}).....	48
Figura 2.10	Representação esquemática dos processos de absorção, transferência de energia para o centro metálico.....	51
Figura 2.11	Diferentes modos de coordenação para os íons carboxilatos.....	54
Figura 2.12	Estrutura do complexo $[\text{Dy}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ obtida por difração de raios-X (método monocristal). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.....	56
Figura 2.13	Estrutura geral da β -dicetona.....	57

Figura 2.14	Esquema ilustrando a estrutura aproximada dos níveis de energia de alguns íons Ln^{3+} , bem como a posição dos estados tripletos de algumas β -dicetonas.....	58
Figura 2.15	Estruturas moleculares das β -dicetonas acetilacetona (ACAC), tenoiltrifluoracetona (TTA), dibenzoilcetona (DBM) e Benzoilcetona (BZAC).....	59
Figura 2.16	Filmes de compósitos a base de quitosana com complexos de Eu^{3+}	60
Figura 3.1	Sistema utilizado para realizar a síntese do dianidrido de EDTA.....	63
Figura 3.2	Esquema de reação da síntese do dianidrido de EDTA.....	63
Figura 3.3	Espectros de absorção da ninidrina e da quitosana de baixo e médio peso molecular.....	65
Figura 3.4	Curva de calibração para quantificação dos grupos aminos da quitosana.....	65
Figura 3.5	Esquema reacional da formação do roxo de Ruheman pela reação entre a quitosana e a ninidrina.....	66
Figura 3.6	Reação de modificação da quitosana com dianidrido de EDTA.....	68
Figura 3.7	Esquema da reação de reticulação da quitosana com a epícloridrina.....	69
Figura 3.8	Processo de adsorção dos íons Ln^{3+} em mesa agitadora.....	71
Figura 3.9	Luminescência das diferentes matrizes de quitosana contendo o complexo EDTA-Eu-TTA QPB-EDTA-Eu-TTA, QPM-EDTA-Eu-TTA, QPB-EPH-EDTA-Eu-TTA e QPM-EPH-EDTA-Eu-TTA.....	72
Figura 3.10	Luminescência da matriz de quitosana QPM-EPH-EDTA-Eu-L com diferentes ligantes, em que L= H_2O , ACAC, BZAC, DBM e TTA.....	72
Figura 3.11	Esquema da reação de complexação dos íons Ln^{3+} e coordenação dos β -dicetonatos	73
Figura 3.12	Esquema do complexo EDTA-Eu-TTA covalentemente ligado a superfície da quitosana.....	73

Figura 4.1	Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) Ácido de EDTA, b) Dianidrido de EDTA.....	79
Figura 4.2	Espectros na região do infravermelho da quitosana de peso molecular baixo precursora (QPB), funcionalizada com dianidrido de EDTA (QPB-EDTA), reticulada com epicloridrina (QPB-EPH) e reticulada e funcionalizada com EDTA (QPB-EPH-EDTA).....	81
Figura 4.3	Espectros na região do infravermelho da quitosana de peso molecular médio precursora (QPM), funcionalizada com dianidrido de EDTA (QPM-EDTA), reticulada com epicloridrina (QPM-EPH) e reticulada e funcionalizada com EDTA (QPM-EPH-EDTA).....	82
Figura 4.4	Curvas TG/DTG da quitosana precursora de peso molecular baixo (QPB), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂	85
Figura 4.5	Curvas TG/DTG da quitosana de peso molecular baixo reticulada com epicloridrina (QPB-EPH), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂	85
Figura 4.6	Curvas TG/DTG da quitosana de peso molecular baixo funcionalizada com dianidrido de EDTA (QPB-EDTA), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ ..	86
Figura 4.7	Curvas TG/DTG da quitosana de peso molecular baixo reticulada com epicloridrina e funcionalizada com dianidrido de EDTA (QPB-EPH-EDTA), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂	86
Figura 4.8	Curvas TG/DTG da quitosana precursora de peso molecular médio (QPM), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂	88
Figura 4.9	Curvas TG/DTG da quitosana de peso molecular médio reticulada com epicloridrina (QPM-EPH), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂	88
Figura 4.10	Curvas TG/DTG da quitosana de peso molecular médio Funcionalizada com o dianidrido de EDTA (QPM-EDTA), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂ ...	89
Figura 4.11	Curvas TG/DTG da quitosana de peso molecular médio reticulada com epicloridrina e funcionalizada com dianidrido de EDTA (QPM-EPH-EDTA), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N ₂	89

Figura 5.1	Espectros de excitação das matrizes de quitosana de baixo e peso molecular médio, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em 390 e 525 nm respectivamente.....	93
Figura 5.2	Espectros de emissão das matrizes de quitosana de baixo e peso médio molecular, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 330 nm.....	94
Figura 5.3	Espectros de emissão das matrizes de quitosana de baixo e peso molecular médio funcionalizadas com EDTA registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 330 nm.....	95
Figura 5.4	Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular baixo contendo os complexos EDTA-Gd-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura de 77 K, com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPB-EDTA-Gd-ACAC foi excitado em 310 nm.....	98
Figura 5.5	Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular baixo reticuladas com epicloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Gd-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura de 77 K, com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPB-EPH-EDTA-Gd-ACAC foi excitado em 310 nm.....	99
Figura 5.6	Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular médio contendo os complexos EDTA-Gd-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura de 77 K, com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPM-EPH-EDTA-Gd-ACAC foi excitada em 310 nm.....	100
Figura 5.7	Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular médio reticuladas com epicloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Gd-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura de 77 K, com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPM-EPH-EDTA-Gd-ACAC foi excitada em 310 nm.....	101
Figura 5.8	Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular baixo contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~613 nm.....	104
Figura 5.9	Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular baixo reticuladas com epicloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~613 nm.....	105

Figura 5.10	Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular médio contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~613 nm.....	106
Figura 5.11	Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular médio reticulada com EPH contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~613 nm.....	107
Figura 5.12	Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular baixo contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPB-EDTA-Eu-H ₂ O foi excitado em 394 nm.....	110
Figura 5.13	Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular baixo reticuladas com epicloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPB-EPH-EDTA-Eu-H ₂ O foi excitado em 394 nm.....	111
Figura 5.14	Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular médio contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPM-EDTA-Eu-H ₂ O foi excitado em 394 nm.....	112
Figura 5.15	Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular médio reticuladas com epicloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPM-EPH-EDTA-Eu-H ₂ O foi excitado em 394 nm.....	113
Figura 5.16	Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular baixo contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~545 nm.....	122
Figura 5.17	Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular baixo reticuladas com epicloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~545 nm.....	123

Figura 5.18	Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular médio contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~545 nm.....	124
Figura 5.19	Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular médio reticuladas com epicloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~545 nm.....	125
Figura 5.20	Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular baixo contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPB-EDTA-Tb-H ₂ O foi excitado em 370 nm.....	127
Figura 5.21	Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular baixo reticuladas com epicloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPB-EPH-EDTA-Tb-H ₂ O foi excitado em 370 nm.....	128
Figura 5.22	Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular médio contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPM-EDTA-Tb-H ₂ O foi excitado em 370nm.....	129
Figura 5.23	Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular médio reticuladas com epicloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPM-EPH-EDTA-Tb-H ₂ O foi excitado em 370 nm.....	130
Figura 5.24	Curvas das cores padrões CIE para x(λ), y(λ) e z(λ).....	131
Figura 5.25	Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as cores da região espectral do visível. Os pontos representam as cores geralmente exibidas pelos compostos de íons Ln ³⁺	133
Figura 5.26	Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores (x,y) das matrizes de quitosana QPB-EDTA-Ln-L, em que Ln= Eu e Tb e L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA.....	136

Figura 5.27	Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores (x,y) das matrizes de quitosana QPM-EDTA-Ln-L, em que Ln= Eu e Tb e L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA.....	137
Figura 5.28	Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores (x,y) das matrizes de quitosana QPB-EPH-EDTA-Ln-L, em que Ln= Eu e Tb e L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA.....	138
Figura 5.29	Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores (x,y) das matrizes de quitosana QPM-EPH-EDTA-Ln-L, em que Ln= Eu e Tb e L= H ₂ O, ACAC, BZAC, DBM e TTA.....	139

Lista de Tabelas

Tabela 3.1	Solventes e reagentes utilizados na síntese dos materiais.....	62
Tabela 4.1	Dados de análises elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras de quitosana precursoras de baixo (QPB) e médio pesos moleculares (QPM), modificadas com epicloridrina e EDTA e contendo os complexos de Eu^{3+} com o ligante TTA.....	77
Tabela 4.2	Percentuais de perdas de massa (%m) através das curvas termogravimétricas nos estágios 1 e 2 das amostras de quitosana pura(QPB e QPM) e modificadas (QPB-EPH, QPB-EDTA e QPB-EPH-EDTA QPM-EPH, QPM-EDTA e QPM-EPH-EDTA.....	90
Tabela 5.1	Parâmetros de intensidade experimentais e tempo médio de vida (τ_{AV}) dos complexos EDTA-Eu- β -dicetonato covalentemente ligados sobre as matrizes de quitosana de e peso molecular baixo (QPB-EDTA-Eu-L e QPB-EPH-EDTA-Eu-L).....	118
Tabela 5.2	Parâmetros de intensidade experimentais e tempo médio de vida (τ_{AV}) dos complexos EDTA-Eu- β -dicetonato covalentemente ligados sobre as matrizes de quitosana de e peso molecular médio (QPM-EDTA-Eu-L e QPM-EPH-EDTA-Eu-L).....	119
Tabela 5.3	Coordenadas x,y CIE das matrizes de quitosana com EDTA contendo os complexos de Eu^{3+} covalentemente ligados a superfície.....	134
Tabela 5.4	Coordenadas x,y CIE das matrizes de quitosana funcionalizada com epicloridrina e EDTA contendo os complexos de Eu^{3+} covalentemente ligados a superfície.....	134

Lista de Abreviaturas

QPB	Quitosana de peso molecular baixo
QPM	Quitosana de peso molecular médio
EPH	Epicloridrina
EDTA	Etilenodiaminotetracético
DTPA	Dietilenotriaminopentacético
Ln^{3+}	Lantanídeos trivalente
TTA	Tenoiltrifluoroacetona
DBM	Dibenzoilmetano
BZAC	Benzoilacetona
ACAC	Acetilacetona
DAMP	Diantipirilpropilmetano
DMLC	Dispositivo Molecular Conversor de Luz
Py	Piridina
AC_2O	Anidrido acético
UV	Radiação Ultravioleta
Ω	Parâmetros de intensidade experimentais
τ	Tempo de vida
η	Eficiência quântica de emissão
ε	Coeficiente de absorção molar
A	Coeficiente de emissão espontânea de Einstein

Sumário

1. Considerações Iniciais.....	23
1.1. Motivação.....	23
1.2. Introdução	26
1.3. Objetivos	28
1.3.1. Objetivo Geral	28
1.3.2. Objetivos específicos	28
2. Fundamentação Teórica.....	31
2.1. Quitina e Quitosana.....	31
2.1.1. Obtenção da quitosana	32
2.1.2. Quitosana: estrutura e características funcionais.....	34
2.1.3. Propriedades da quitosana	36
2.1.4. Modificação da superfície da quitosana	38
2.1.4.1. Reações de Reticulação	39
2.1.4.2. Reações de modificação com diferentes grupos orgânicos	42
2.2. Lantanídeos.....	47
2.2.1. Transições Intraconfiguracionais- $4f^N$	49
2.2.2. Sensibilização da Luminescência dos íons Ln^{3+} : Efeito Antena.....	50
2.2.3 Lantanídeos e seus Complexos	52
2.2.3.1 Complexos de lantanídeos com ligantes carboxilatos	53
2.2.3.2 Complexos de lantanídeos com β -dicetonatos	56
2.2.4 Complexos de íons Ln^{3+} imobilizados em quitosana.....	59
3. Parte Experimental	62
3.1. Reagentes e solventes:.....	62
3.2. Síntese do dianidrido de EDTA	63
3.3. Quantificação dos grupos Aminos livres	64
3.4. Tratamento da quitosana	68
3.5. Reação de modificação da quitosana com o EDTA.	68
3.6. Reação de Reticulação da quitosana.....	69
3.7. Reação de modificação da quitosana (QPM-EPH e QPB-EPH) com o EDTA.	70
3.8. Síntese dos cloretos de lantanídeos	70
3.9. Adsorção do íon Ln^{3+} à quitosana modificada com EDTA	71
3.10. Coordenação de ligantes β -dicetonatos	72
3.11. Medidas Instrumentais	75
3.11.1 Análises Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio	75

3.11.2 Espectroscopia de absorção na região UV-VIS	75
3.11.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	75
3.11.4. Análise termogravimétrica	75
3.11.5 Espectroscopia de Luminescência.....	76
4. Resultados e Discussão	78
4.1 Análise elementar	78
4.2. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho	80
4.2.1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho dos Compostos	80
4.3. Análise Termogravimétrica.....	84
5. Fotoluminescência.....	93
5.1. Propriedades luminescentes das matrizes poliméricas.....	93
5.2. Propriedades luminescentes das matrizes de quitosana contendo complexos de íons Ln^{3+}	97
5.2.1. Luminescência dos compostos contendo o íon Gd^{3+}	97
5.2.2. Luminescência dos compostos contendo o íon Eu^{3+}	103
5.2.2.1. Espectros de excitação dos sistemas contendo o íon Eu^{3+}	103
5.2.2.2. Espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+}	109
5.2.3. Luminescência das matrizes de quitosana contendo complexos do íon Tb^{3+}	121
5.2.3.1. Espectros de excitação dos sistemas contendo o íon Tb^{3+}	121
5.2.3.2. Espectros de emissão dos complexos de Tb^{3+}	127
5.2.4. Medidas das coordenadas de cores (x,y)	131
6. Conclusões e Perspectivas	142
6.1. Conclusões	142
6.2. Perspectivas.....	144
Referências	145

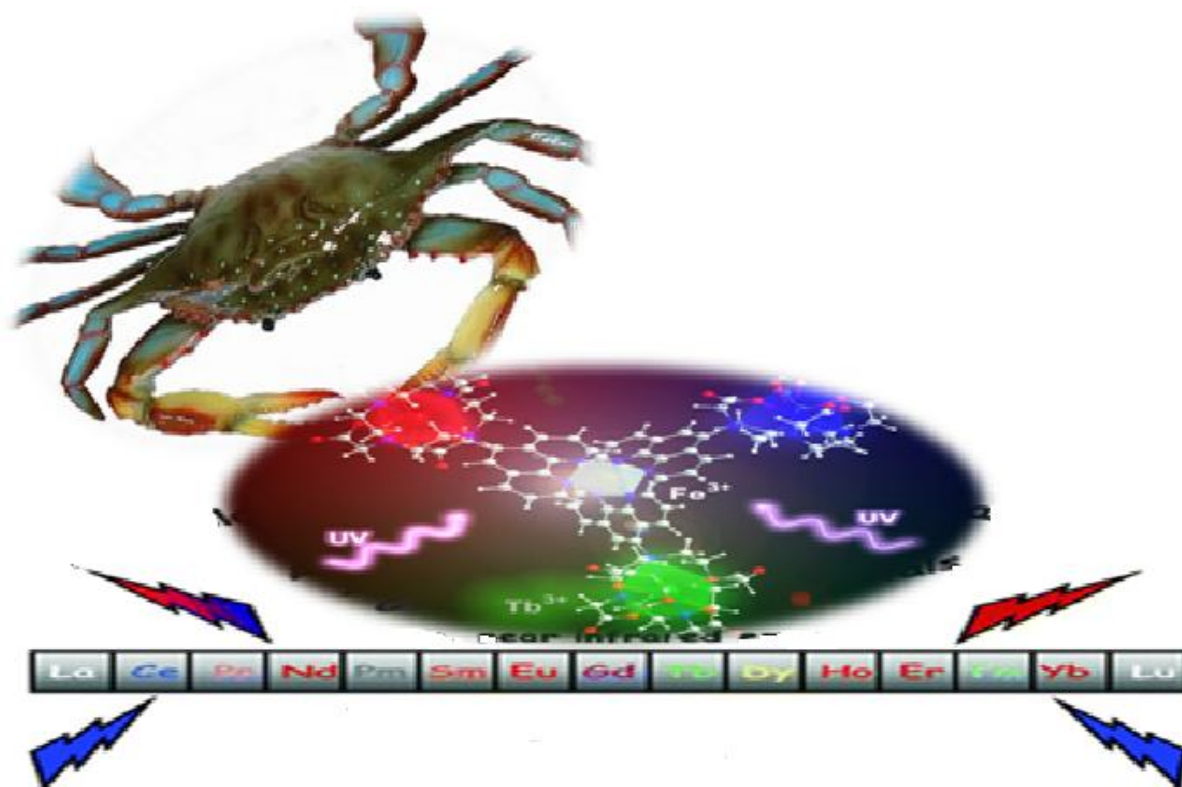
Capítulo 1

1. Considerações Iniciais

1.1 Motivação

1.2 Introdução

1.3 Objetivos



1. Considerações Iniciais

1.1. Motivação

A busca por novos materiais luminescentes a base de complexos de íons lantanídeos (Ln^{3+}) tem se tornado objetivo principal de diversas pesquisas em diferentes áreas da ciência (BINNEMANS, 2009). O crescente interesse por essa classe de elementos deve-se às suas propriedades espectroscópicas singulares, tais como: Tempos-de-vida de emissão longos, bandas de emissão e absorção extremamente finas e espectros dominados por praticamente uma única banda, originando materiais que emitem cores puras (ARMELAO *et al.*, 2010; DE SÁ *et al.*, 2000). Tais propriedades são bastante vantajosas para diversas aplicações (BÜNZLI, 2010; CARLOS *et al.*, 2009).

Neste contexto, complexos de íons Ln^{3+} bem como seus óxidos têm sido incorporados em diversas matrizes inorgânicas e em polímeros orgânicos (ELISEEVA; BÜNZLI, 2011). Em geral, o que se observa são sistemas que associam as propriedades espectroscópicas e magnéticas dos íons Ln^{3+} com as características da matriz. No entanto, uma nova propriedade que não é intrínseca dos constituintes pode ser adquirida pelo material misto (DE SÁ *et al.*, 2000; WOODRUFF; WINPENNY; LAYFIELD, 2013).

No entanto, existem poucos estudos envolvendo a incorporação de complexos íons Ln^{3+} na superfície da quitosana. Este polímero apresenta algumas propriedades que são muito atrativas, tais como, biocompatibilidade, biodegradabilidade, solubilidade em meio ácido e a não toxicidade (MAJETI; KUMAR, 2000). A superfície da quitosana quando modificada quimicamente com moléculas orgânicas pode melhorar suas propriedades mecânicas e ópticas (MOURYA; INAMDAR, 2008; LIU *et al.*, 2010; PINTO *et al.*, 2013), além disso, tais modificações podem aumentar significativamente a capacidade da quitosana em adsorver diversos íons metálicos (MONIER *et al.*, 2010; REPO *et al.*, 2011).

Muitas pesquisas têm sido conduzidas com o intuito de investigar as propriedades adsorptivas desses materiais funcionalizados. Recentemente, Roosen e

Binnemans ([ROOSEN; BINNEMANS, 2014](#)) reportaram sobre o grande potencial do biopolímero quitosana funcionalizado com os ligantes aminopolicarboxilatos EDTA e DTPA na adsorção de íons Ln^{3+} . Esse estudo revelou que as superfícies funcionalizadas com esses ligantes apresentam maior eficiência de adsorção quando comparados com a superfície não modificada. Deste modo, a quitosana se apresenta como um material promissor na área de separação de íons terras raras.

A presença de íons Ln^{3+} nestes materiais poliméricos torna-os mais versáteis, abrindo um caminho promissor para a fabricação de dispositivos fotoluminescentes e apresentando potencialidades de aplicações nos chamados Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL). Apesar de alguns estudos envolvendo a incorporação de íons Ln^{3+} em matrizes de quitosana já terem sido realizados, os materiais produzidos não apresentaram altas intensidades de luminescência ([DE OLIVEIRA, 2007](#)), devido à ausência de ligantes sensibilizadores de luminescência, que possam atuar absorvendo e transferindo energia para os estados emissores dos íons Ln^{3+} ([CHOPPIN; PETERMAN, 1998](#)).

Sendo assim, o presente trabalho visa desenvolver compostos poliméricos que associarão as propriedades espectroscópicas dos íons Ln^{3+} com as propriedades da quitosana. Além disso, será realizado um estudo sistemático das propriedades fotoluminescentes dos sistemas obtidos, identificando os canais que envolvem os processos de sensibilização da luminescência pelos ligantes β -dicetonatos. Nesse sentido, matrizes de quitosana de baixo e peso molecular médio foram reticuladas com epícloridrina e subsequentemente funcionalizadas com o EDTA. As propriedades desses materiais foram comparadas com aquelas dos sistemas com funcionalização direta de EDTA sobre a matriz precursora. Complexos de Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} foram formados sobre a superfície dos materiais modificados. Adicionalmente, ligantes β -dicetonatos (ACAC, BZAC, DBM e TTA) foram utilizados com o objetivo de contornar os baixos coeficientes de absorvidade molar ($\epsilon \sim 10^{-1} \text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) intrínseca das transições intraconfiguracionais- $4f^N$ dos íons Ln^{3+} .

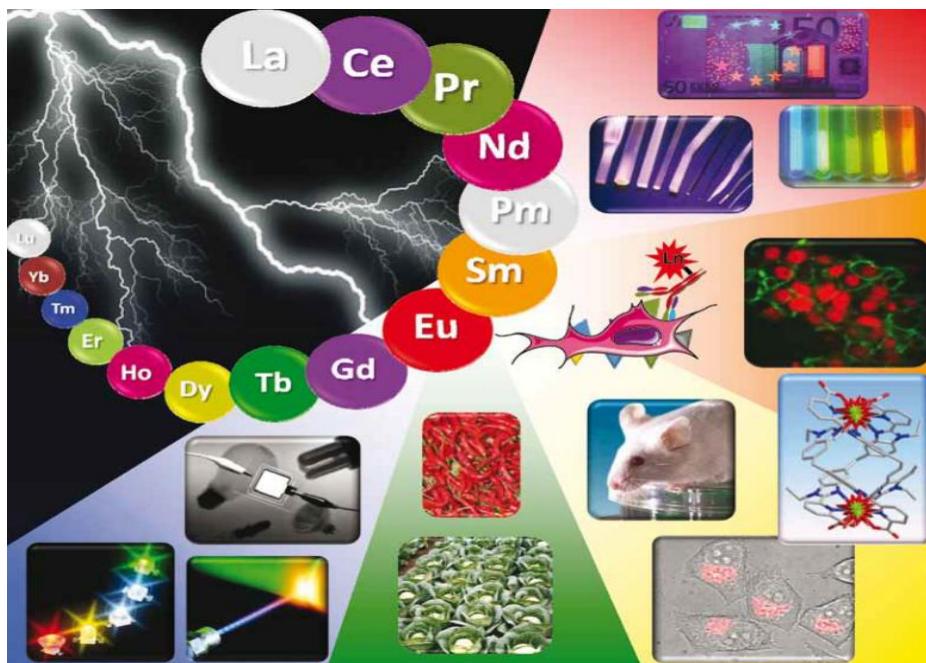
As propriedades fotoluminescentes destes materiais poliméricos foram investigadas tanto de forma qualitativa como quantitativa a partir de espectros de emissão, excitação e curvas de decaimento de luminescência, permitindo determinar experimentalmente os parâmetros de intensidade (Ω_2 e Ω_4), o coeficiente de emissão

espontânea de Einstein (A) e a eficiência quântica do nível emissor 5D_0 do íon Eu^{3+} . Outra propriedade muito importante que foi investigada é a cor de emissão que o material exibe, essa cor está relacionada a emissão proveniente da matriz de quitosana, do ligante β -dicetonato e a emissão intrínseca dos íons lantanídeos. Desse modo, quanto mais eficiente é o processo de sensibilização da luminescência, mais intensa é a emissão proveniente do centro metálico, originando materiais que emitem cores puras.

1.2. Introdução

Nas últimas décadas vêm ocorrendo um grande interesse no sentido de produzir materiais multifuncionais, que atendam à crescente demanda de melhoria no desempenho de vários dispositivos tecnológicos. Neste contexto, o desenvolvimento de novos materiais híbridos, não representa apenas uma alternativa criativa para o desenvolvimento de pesquisas acadêmicas, mas também suas características não usuais abrem precedentes para aplicações promissoras em diversas áreas, tais como: em óptica, eletrônica, mecânica, energia, ambiente, biologia e medicina (SANCHEZ, *et al.*, 2011). Em particular, os materiais de íons lantanídeos trivalentes têm sido produzidos e aplicados em diferentes áreas (figura 1.1). As propriedades ópticas e magnéticas singulares exibidas pelos íons lantanídeos se complementam com as propriedades químicas e mecânicas intrínsecas do material em uma relação de sinergismo. Nesse contexto, a funcionalização de materiais poliméricos com complexos de íons Ln^{3+} representa um caminho promissor para a fabricação de dispositivos luminescentes (CARLOS, *et al.*, 2009).

Figura 1.1: Diferentes aplicações de materiais contendo íons lantanídeos.



Fonte: (ELISEEVA; BÜNZLI, 2010).

Recentemente, o biopolímero quitosana vem despertando o interesse de pesquisadores que realizam estudos na área de materiais luminescentes contendo íons Ln^{3+} (DE OLIVEIRA, 2007; LIU *et al.*, 2010; ROOSEN; BINNEMANS, 2014). A quitosana possui grupos bastante reativos em sua superfície que oferecem diversas possibilidades de modificação com moléculas orgânicas. Isso faz da quitosana um dos polímeros mais atraentes para preparação de materiais híbridos funcionais (MOURYA; INAMDAR, 2008).

Esses novos materiais surgem como uma alternativa para suprir as limitações dos materiais ditos convencionais, ou seja, materiais orgânicos ou inorgânicos em suas formas puras (SANCHEZ, *et al.*, 2011). A inserção de diferentes grupos orgânicos, principalmente quando estes possuem átomos de oxigênio, nitrogênio ou enxofre, podem tornar a superfície da quitosana adsorvedora eficiente de íons Ln^{3+} (ROOSEN; BINNEMANS, 2014).

Os materiais híbridos contendo íons lantanídeos têm sido muito explorados como suporte para formação de novos materiais nano estruturados luminescentes, para uma ampla variedade de aplicações em dispositivos conversores de luz e atuam, também, como sondas espectroscópicas ou sensores (químicos ou biológicos). Tais sistemas vêm sendo amplamente utilizados na fabricação de diodos emissores de luz (LEDs) (BUTUN, 2008), marcadores luminescentes em ensaios imunológicos mais sensíveis (KATHRYN, 2009), catálise, fase sólida luminescente em cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE) (WENZEL, 1998), sensores biológicos (ELISEEVA; BÜNZLI, 2010), em tecnologias fotodinâmicas nas terapias do câncer e sondas biológicas (BÜNZLI; ELISEEVA, 2013). Desse modo, a presença de íons Ln^{3+} nesses sistemas torna o material mais versátil.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo Geral

Desenvolver novos materiais poliméricos luminescentes contendo complexos β -dicetonatos de íons lantanídeos trivalentes (Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) ligados à superfície da quitosana por meio do dianidrido etilenodiaminotetracético (dianidrido de EDTA).

1.3.2. Objetivos específicos

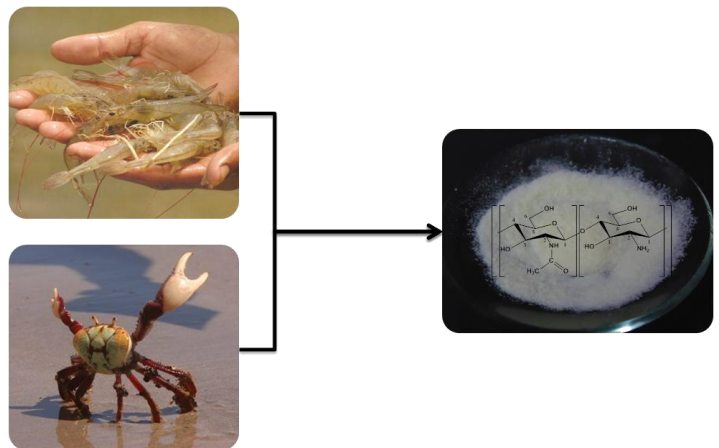
- Sintetizar e caracterizar o dianidrido de EDTA;
- Sintetizar a quitosana de baixo e peso molecular médio (QPB e QPM respectivamente) reticulada com a epiclorigrina (EPH);
- Desenvolver metodologia para quantificar grupos aminos na superfície da quitosana;
- Funcionalizar a quitosana normal e reticulada com o dianidrido de EDTA;
- Caracterizar as superfícies de quitosana (QPB e QPM) reticuladas com EPH e EDTA, por meio de análise elementar, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e análise térmica;
- Investigar as propriedades térmicas das superfícies de quitosana modificadas utilizando as análises de TG/DTG;
- Sintetizar e caracterizar os compostos de íons lantanídeos (Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) sobre as matrizes de quitosana reticulada e precursora;
- Estudar a adsorção dos íons lantanídeos sobre os polímeros funcionalizados com EDTA;
- Estudar a sensibilização dos complexos de EDTA covalentemente ligados à superfície da quitosana por meio de ligantes β -dicetonatos;
- Estudar as propriedades fotoluminescentes dos sistemas poliméricos contendo os íons lantanídeos trivalentes;
- Determinar os parâmetros espectroscópicos: taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}) do estado emissor, parâmetros de intensidade ($\Omega_{\lambda=2}$ e 4) e eficiência quântica de emissão (η);

- Investigar os processos de transferência de energia intramolecular β -dicetona- Ln^{3+} e quitosana-EDTA- Ln^{3+} ;
- Determinar as coordenadas de cores (x, y) CIE de emissão das matrizes de quitosana contendo os complexos de íons lantanídeos;

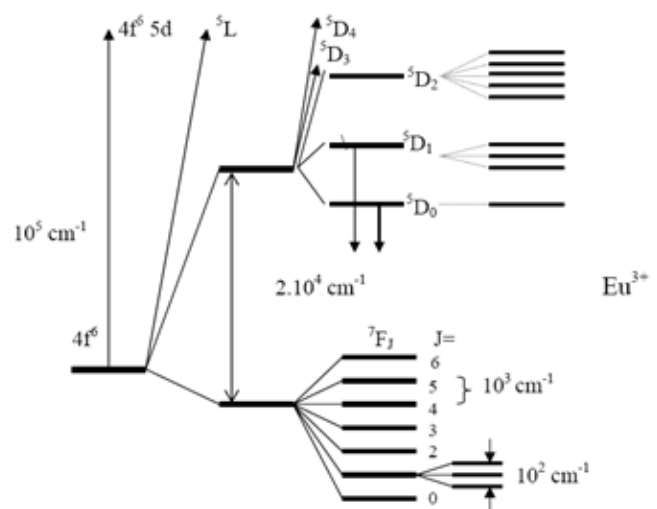
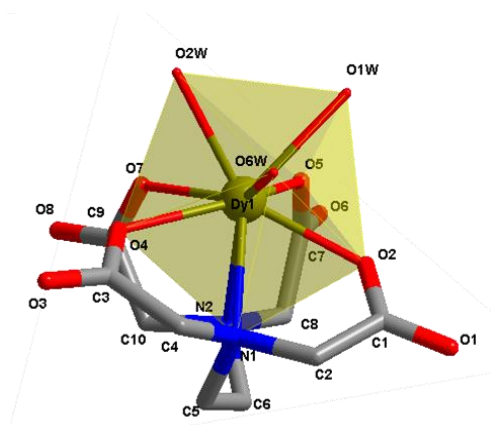
Capítulo 2

1 Fundamentação Teórica

1.1 Quitina e Quitosana



1.2 Lantanídeos



Configurações Repulsões intereletrônicas Acoplamento spin-orbita Campo Ligante

Termos (^{2S+1}L) **Níveis** ($^{2S+1}L_J$) **Sub-níveis** ($^{2S+1}L_J a_1$)

2. Fundamentação Teórica

2.1. Quitina e Quitosana

A quitina ($\beta(1\rightarrow4)$ 2-acetamido-2-desoxi-D-glicopirranose) é um polímero de origem natural descoberto em 1811 pelo francês Henri Braconnot (KEAN; THANOU, 2011). A quitina é um dos polímeros mais abundante na natureza ao lado da celulose, e é extraída de diferentes fontes, principalmente das carapaças de crustáceos, insetos, e em fungos em que é um importante componente da parede celular (figura 2.1) (TRUTNAU; BLEY; ONDRUSCHKA, 2011).

Figura 2.1: Principais fontes da quitina.

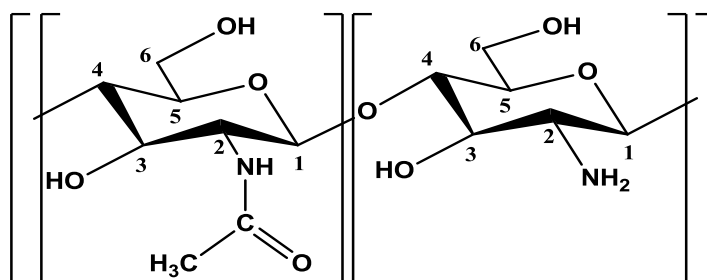


A quitina possui alta cristalinidade, é altamente hidrofóbica, insolúvel em água e na maioria dos solventes orgânicos, essa insolubilidade é o maior fator que limita a sua utilização, tornando-se um grande problema no desenvolvimento de processos para preparação desse biopolímero nas formas de filmes, grânulos, esponjas e etc (KUMAR, 2000; EL-HEFIAN, 2011).

A quitosana ($\beta(1\rightarrow4)$ 2-amino-2-desoxi-D-glicopirranose) é um polissacarídeo que é obtido a partir da quitina. A descoberta da quitosana ocorreu quando Odier e Children purificaram a quitina e estimaram uma fórmula empírica considerando duas unidades do monômero como sendo, $C_{11}H_{17}O_7N_2$, no entanto, essa fórmula se aproximava mais da quitosana que da quitina ($C_{16}H_{26}O_{10}N_2$). Estudos posteriores mostraram que o produto obtido da purificação da quitina era solúvel em diversos ácidos orgânicos e inorgânicos, o que demonstrava uma relevante diferença nas estruturas da quitina e da quitosana (MUZZARELLI, *et al.*, 1982; DE SOUSA, 2009).

Esses polímeros possuem estruturas moleculares semelhantes. A quitina é rica em grupos acetamidos, enquanto que a quitosana tem predominância de grupos aminos distribuídos em sua estrutura (DE SOUSA, 2009). Desse modo, embora a quitosana seja representada como um homopolímero apresentando apenas grupos amino, a maioria dos produtos comerciais são de copolímeros compostos por unidades repetidas de quitosana e quitina alternadamente, pois raramente a etapa de desacetilação é completa. Dessa forma, a quitosana é composta por unidades repetidas de grupos aminos em maior quantidade alternando com grupos acetamidos em menor quantidade (LIMA, 2005). A percentagem destes grupos pode variar de 60 a 97,67%, de forma que o polissacarídeo só é denominado quitosana quando este possui grau de desacetilação (GD) maior que 50%. Dessa forma, a estrutura molecular da quitosana pode ser representada por grupos acetamidos provenientes da quitina e grupos aminos (Figura 2.2).

Figura 2.2: Representação da estrutura molecular do copolímero de quitina-quitosana.

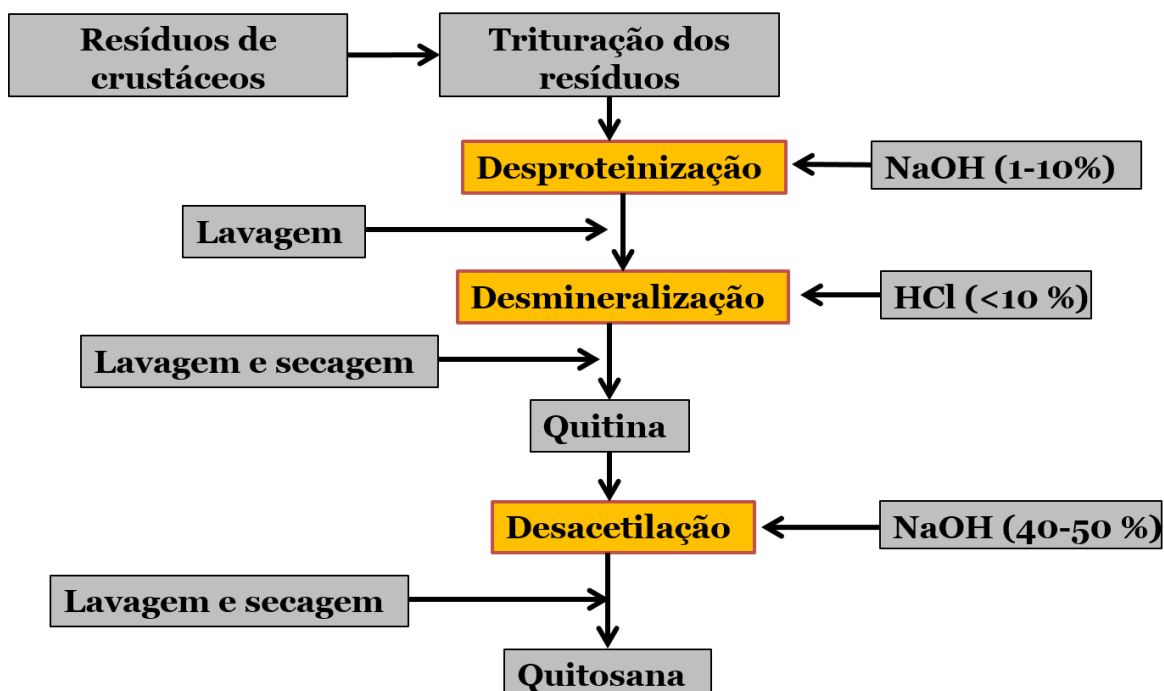


2.1.1. Obtenção da quitosana

Em processos industriais, a obtenção da quitosana a partir de fontes marinhas como crustáceos, envolve três etapas principais: a desproteinização, desmineralização e desacetilação (Figura 2.3). Na etapa de desproteinização, o resíduo é tratado com solução de hidróxido de sódio diluído (1-10%) com uma temperatura que pode variar entre 65 e 110 °C. A desmineralização é realizada com solução de HCl (<10%) a temperatura ambiente, para dissolver o carbonato de cálcio. Em seguida, é realizada a desacetilação, uma hidrólise em condições fortemente alcalina com hidróxido de sódio ou potássio (40 – 50%) a quente, a temperatura, e

concentração do álcali e o tempo de exposição da quitina ao álcali influencia significativamente o grau de desacetilação (LIMA, 2005).

Figura 2.3: Processo de obtenção da quitosana.



Geralmente, é necessária uma etapa adicional durante a produção da quitina extraída de crustáceos antes da desacetilação, esta etapa envolve a retirada dos pigmentos tais como: astaceno, astaxantina, cantaxantina, luteína e β -caroteno entre outros. Esse processo de descoloração ou branqueamento é realizado com solventes orgânicos e hipoclorito, após essa etapa obtém-se a quitina pura (KHO, 2002).

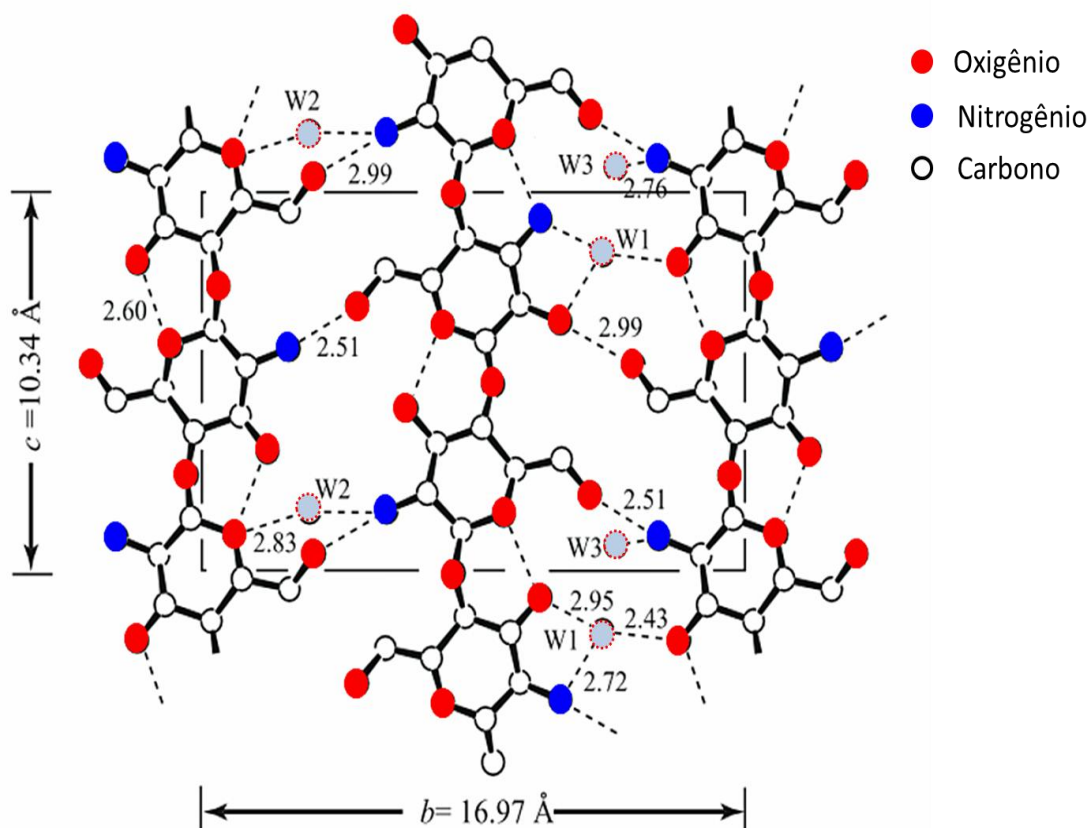
O tamanho das partículas do material de partida e as condições em que ocorrem os processos químicos de desproteínização, desmineralização e desacetilação, afetam diretamente o grau de polimerização, a acetilação, a cristalinidade e a pureza da quitosana obtida. Outro processo para obtenção da quitosana a partir da quitina é a degradação enzimática da quitina. Esse método oferece condições mais brandas para obtenção de quitosana com um maior controle do grau de acetilação. No entanto, este processo ainda não atingiu um nível de

desenvolvimento adequado para produção de quitosana em uma escala industrial (SUGINTA; KHUNKAEWLA; SCHULTE, 2013).

2.1.2. Quitosana: estrutura e características funcionais

A quitina apresenta diferentes formas de arranjo estrutural, podendo ser: α , β e γ . No entanto, a quitina α (extraída de crustáceos e alga marinha) é a mais estudada. Os diferentes arranjos estruturais refletem diretamente na cristalinidade da quitina e da quitosana posteriormente obtida. A quitosana é um polímero semi-cristalino, que apresenta polimorfismo (RINAUDO, 2006). Os estudos de difração de raios X indicam que a quitosana hidratada (in situ) possui uma conformação de dupla hélice estendida (OGAWA *et al.*, 2004; OKUYAMA *et al.*, 2000), essa conformação é estabilizada por fortes interações intermoleculares, em que as moléculas de água (W1, W2 e W3) presentes na estrutura do biopolímero formam uma coluna entre as “camadas” e contribuem para estabilizar a estrutura semi-cristalina através da rede de ligações de hidrogênio. Essa característica da quitosana deixa os grupos aminos ($-NH_2$) menos acessível a reagentes químicos. Conforme pode ser visualizado na Figura 2.4.

Figura 2.4: Arranjo estrutural da quitosana hidratada projetado ao longo do eixo-a.

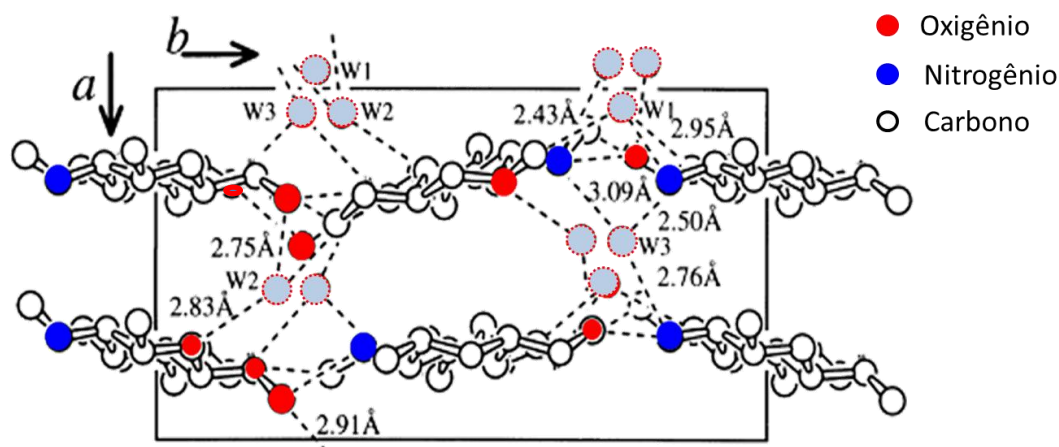


Fonte: (OGAWA *et al.*, 2004)

As cadeias individuais da quitosana assumem uma estrutura essencialmente linear, a qual é submetida a uma força de torção que é completada, a aproximadamente $10,5 \text{ \AA}$ ao longo do eixo da cadeia. Essas cadeias da quitosana e as moléculas de água que interagem entre si, estão organizadas em uma unidade de célula unitária ortorrômbica, onde cada uma das cadeias da quitosana tem uma conformação de dupla hélice estendida ou, simplesmente, uma estrutura em zigue-zague, que se repetem a cada $10,34 \text{ \AA}$. Nesse tipo de quitosana hidratada, existem quatro cadeias poliméricas que passam através da célula unitária. As duas cadeias adjacentes ao longo do eixo **b** são cristalograficamente independentes e dispostas de uma forma antiparalela e ligados por dois conjuntos de ligações de hidrogênio envolvendo os grupos aminos e hidroxilas ($-\text{NH}_2$ e $-\text{OH}$) com $2,51$ e $2,99 \text{ \AA}$ respectivamente, de modo a formar uma estrutura de “folhas” paralelas ao plano **bc**. Ao longo do eixo **b** essas cadeias sofrem interações por ligações de hidrogênio formando várias camadas ao longo desse eixo (Figura 2.5). Dessa forma as cadeias

da quitosana são empacotadas juntas de uma forma antiparalela (OGAWA *et al.*, 2004).

Figura 2.5: Arranjo estrutural da quitosana hidratada projetado ao longo do eixo-c.



Fonte: (OGAWA *et al.*, 2004)

Um estudo sobre a cristalização de quitosana anidra indicou que o cristal não se dissolve em solução ácida, essa quitosana também não complexam metais de transição, mostrando que a desidratação completa da quitosana afeta diretamente nas suas características biodegradáveis. Esse estudo mostra a importância da estrutura conformacional da quitosana para determinadas aplicações (OGAWA *et al.*, 2004). Uma das vantagens da quitosana é que ela pode mudar de conformação quando solubilizada na forma de gel. Isso se dá devido à presença e funcionalidade dos grupos aminos livres. Estes grupos podem ser protonados e formar sais com diversos ácidos. Os grupos aminos também podem complexar íons metálicos e alterar sua conformação. Esta flexibilidade conformacional é um dos fatores que mais têm contribuído para seu uso avançado em diversas áreas.

2.1.3. Propriedades da quitosana

As propriedades mais importantes da quitosana são o grau de desacetilação (GD) e o grau de polimerização que por sua vez define o peso molecular médio (M_w) desse polímero. Essas propriedades influenciam de modo determinante os

parâmetros físicos, químicos e biológicos da quitosana, tais como: reatividade, viscosidade, elasticidade, solubilidade, biodegradabilidade, biocompatibilidade e etc. Estes parâmetros são de grande importância e ditam as regras para utilização da quitosanas em várias aplicações (RINAUDO, 2006; DASH *et al*, 2011).

A quitina natural tem um peso molecular médio na faixa de $1,0 \times 10^6$ – $2,5 \times 10^6$ Da. No entanto, devido às fortes condições que o processo de desacetilação é realizado, o que provoca a quebra das cadeias poliméricas e diminuição dos grupos acetil, o peso molecular médio da quitosana diminui variando na faixa de $5,0 \times 10^4$ – $2,0 \times 10^6$ Da. A quitosana é dividida em três classes de peso molecular. A quitosana de peso molecular alto tem M_w maior que 500 kDa, as de peso molecular médio possui M_w entre 50-500 kDa e a quitosana de peso molecular baixo tem M_w menor que 50 kDa (MOURYA; INAMDAR, 2008).

A solubilidade desses biopolímeros é utilizada por muitos pesquisadores como um parâmetro para distinguir quitina de quitosana. A solubilização ocorre devido à protonação dos grupos $-NH_2$, que estão na posição C-2 da unidade de repetição da D-glucosamina, em que o polissacarídeo é convertido em um polieletrólito em meio ácido (RINAUDO, 2006). Deste modo, quanto mais grupos aminos livres na superfície da quitosana maior a solubilidade desse polímero. Assim, existe uma dependência entre a solubilidade e o grau de desacetilação. A quitosana é o único polímero catiônico de origem natural. Essa característica faz da quitosana um ótimo agente de floculação para a recuperação de proteínas, despoluição de efluentes industriais por adsorção de metais pesados, corantes e etc (KUMAR, 2000; RENAULT *et al*, 2009.).

Grande parte do potencial da quitosana em atuar como um biomaterial está ligado a sua natureza catiônica e alta densidade de carga em solução (CROISIER; JÉRÔME, 2013). Essa densidade de carga possibilita a formação de diversos complexos em solução, tanto solúveis como insolúveis. Outra vantagem dessa propriedade que a quitosana possui, é que ela pode ser moldada e trabalhada em diferentes formas, podendo formar géis, membranas porosas, filmes, esferas e fibras, essas diferentes formas da quitosana abrem diversas possibilidades de aplicações desse polímero. Estas diferentes formas de se obter a quitosana quando associada às características únicas tais como: alta biocompatibilidade, biodegradação, atividade biológica e de baixa toxicidade, fazem da quitosana o polímero mais utilizado em aplicações biomédicas para muitas finalidades (KHOR; LIM, 2003).

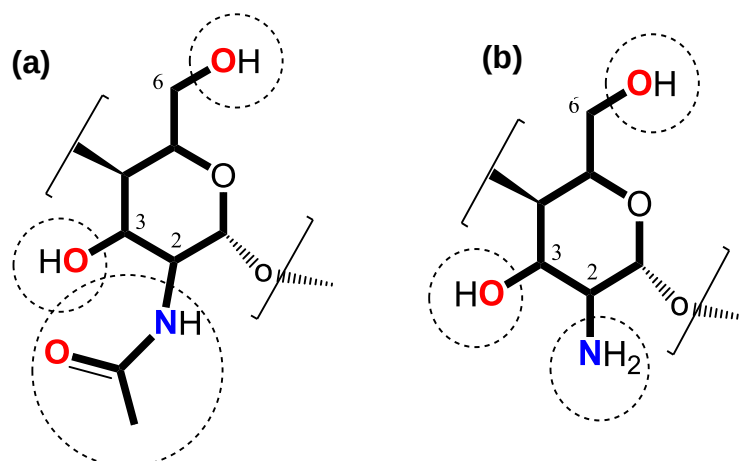
Embora no estado sólido a quitosana seja um polímero semicristalino, insolúvel em pH neutro e alcalino, a mesma torna-se solúvel em meio levemente ácido. Esse aumento na solubilidade está associado a alta densidade de carga proveniente da protonação dos grupos aminos, permitindo a solubilização em soluções de ácido clorídrico e de ácidos orgânicos como acético, fórmico, oxálico e láctico (DE SOUSA, 2009; LIMA, 2005).

No entanto, diversos fatores podem influenciar na solubilidade desse material, e sabe-se que para algumas aplicações, esse é um parâmetro importante e deve ser controlado. O conhecimento desses parâmetros poderá levar a criação de polímeros mais elaborados que vão tornar possíveis novas conquistas na exploração das propriedades peculiares a esta classe de polissacarídeos.

2.1.4. Modificação da superfície da quitosana

Embora as estruturas moleculares da quitina e da quitosana pareçam bastante semelhantes (Figura 2.6), as características físicas e as reações de modificação químicas que estes polímeros são submetidos são surpreendentemente diferentes (KUMAR, 2000; MOURYA; INAMDAR, 2008). Ambos os polímeros possuem grupos hidroxilas e grupos aminos livres com alta reatividade. No entanto, a quitina possui baixa reatividade, sua estrutura é mais estável, com fortes ligações intra e intermoleculares devido a grande quantidade de grupos acetil, formando uma estrutura mais cristalina que a quitosana. Por outro lado, a quitosana possui elevada reatividade, como consequência do grande número de grupos aminos livres em sua superfície, que possibilitam realizar diversas reações de modificações químicas no anel glicopiranosídeo, formando diversos sistemas derivados de quitosana. Como mencionado anteriormente, a estrutura menos cristalina da quitosana deixa os grupos aminos mais disponíveis para reagir com diferentes grupos orgânicos.

Figura 2.6: Estrutura molecular do monômero da quitina (a) e quitosana(b).



A quitosana tem um grupo amino reativo em C2 e dois grupos OH em C3 e C6. As reações químicas sobre estes grupos originam vários derivados de quitosana. Deste modo, muitas reações com diferentes grupos orgânicos têm sido realizadas na quitosana com propósito de melhorar suas propriedades, como tamanho de poros, resistência mecânica, estabilidade química, hidrofiliicidade e biocompatibilidade. No entanto, um elevado esforço tem sido demonstrado no sentido de melhorar a capacidade de complexar centros metálicos bem como aumentar a seletividade da matriz frente a diversos íons metálicos (MOURYA; INAMDAR, 2008).

2.1.4.1. Reações de Reticulação

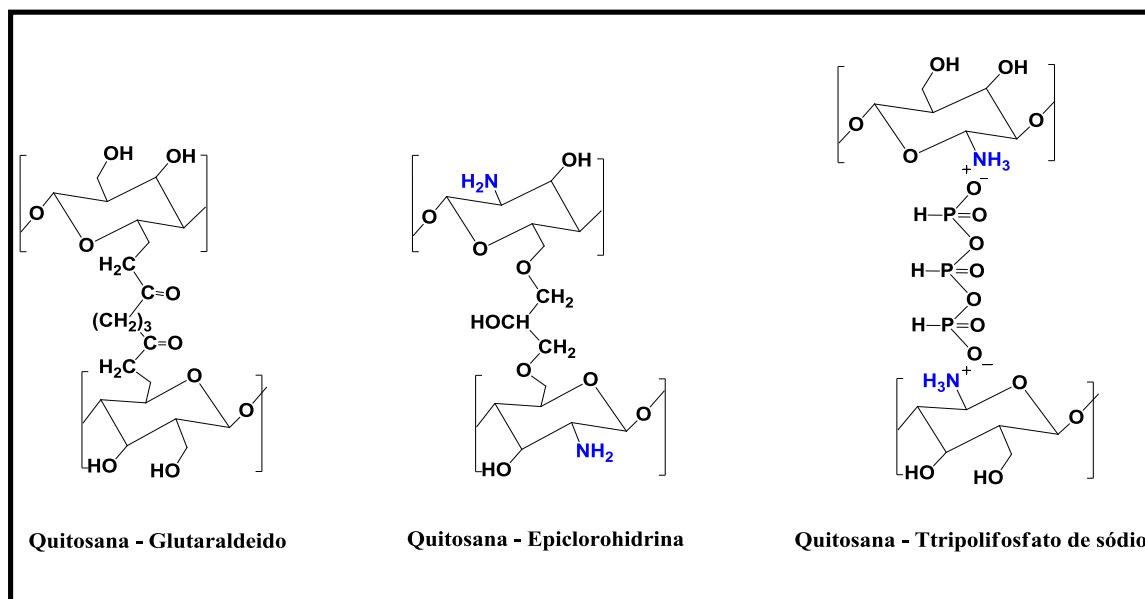
As reações de reticulação englobam uma importante classe de reações realizadas na quitosana, e envolve a ligação entre duas cadeias do polímero por meio da adição dos agentes de ligação cruzada (ou reticulante). Essas reações ocorrem pelos diferentes grupos da quitosana e promovem uma melhoria no tamanho de poro, força mecânica, estabilidade química e etc. No entanto, com o aumento das ligações cruzadas à quitosana diminui sua habilidade coordenante aos centros metálicos. Isso ocorre devido a participação dos grupos amino e hidroxila nas ligações cruzadas (CHEN *et al.*, 2008; NGAH; ENDUD; MAYANAR, 2002).

Diferentes rotas podem ser utilizadas para promover as reações de reticulação. Na rota homogênea, o polímero é dissolvido em meio ácido e, em seguida, reage com um agente reticulante. A reticulação homogênea pode produzir um aumento na capacidade de adsorção de íons metálicos, como resultado do aumento da

hidrofilicidade, que é causado pela destruição parcial da cristalinidade do polímero, em comparação com a reticulação heterogênea (VARMA *et al.*, 2004; JUSTI, 2006). Na rota heterogênea, as reações de reticulação se processam com a quitosana na forma sólida (de pó ou esferas). Essas reações são influenciadas principalmente pela natureza do agente reticulante, tamanho e grupo funcional da quitosana escolhido para tal finalidade. Quanto menor o tamanho molecular do agente de reticulação, mais rápida é a reação de reticulação, uma vez que a difusão é mais fácil. Já no caso da natureza do agente reticulante, alguns destes podem formar ligação covalente com a quitosana enquanto outros formam ligações iônicas (figura 2.7).

Os principais agentes de ligação cruzadas são o glutaraldeído (GLA), epiamido-2-deoxi-D-glucopiranosose (epiclorohidrina), tripolifosfato de sódio e éter diglicidiletilenoglicol. Esses agentes de ligação cruzada, bifuncionais ligam-se em diferentes sítios reativos da quitosana. Podem reagir tanto pelos grupos amino como pelas hidroxilas presentes na quitosana (GONÇALVES; LARANJEIRA; FÁVERE, 2005). Os grupos aldeídos do glutaraldeído formam ligações covalentes do tipo imina com os grupos amino da quitosana, com formação de base de Schiff. Enquanto que a epiclorohidrina reage pelo átomo de carbono do anel epóxido com as hidroxilas presentes no carbono 6 da quitosana. A vantagem em realizar o processo de ligação cruzada com epiclorohidrina é que pode-se preservar os grupos $-NH_2$ que permanecem livres para coordenar a centros metálicos ou sofrerem reações desejadas (LIMA, 2005; CHEN *et al.*, 2008; DE SOUSA, 2009).

Figura 2.7: Quitosana reticulada com glutaraldeído, epícloridrina e tripolifosfato de sódio.



A quitosana na forma reticulada é estável e resistente em soluções ácidas e básicas. Mas, geralmente a superfície reticulada perde um pouco de sua capacidade de adsorver centros metálicos, sendo este efeito dependente do agente reticulante e da extensão da reticulação. Estudos realizados por Lee e colaboradores com microesferas de quitosana modificada com tripolifosfato de sódio, indicaram uma melhoria na capacidade de adsorção de Cu²⁺. Esse mesmo estudo mostrou também que o alto grau de reticulação nesses sistemas diminuía a capacidade adsortiva do material. (LEE *et al.*,2001).

Na maioria das vezes, o processo de reticulação leva a uma diminuição da adsorção, bem como na reatividade da superfície com grupos orgânicos. Isso é resultado da redução da flexibilidade da cadeia polimérica o que afeta drasticamente a habilidade coordenante do polímero e, principalmente, do comprometimento dos sítios amino pela reação com o agente reticulante (NGAH; ENDUD; MAYANAR, 2002). Esse problema pode ser superado através da funcionalização da quitosana com novos grupos, tais como: éteres coroa, aminoácidos, carboxilatos, etc, que podem aumentar a capacidade de adsorção da quitosana a centros metálicos, ampliando significativamente, seu o potencial de aplicação.

2.1.4.2. Reações de modificação com diferentes grupos orgânicos

Diferentes grupos orgânicos podem ser ligados covalentemente à estrutura da quitosana. A vantagem em realizar tais modificações nesse biopolímero é que em muitos casos, essas modificações não provocam alterações na estrutura fundamental da quitosana, mantendo suas propriedades físicas, químicas e bioquímicas originais. Dentre os principais motivos para realizar modificações químicas na quitosana pode-se destacar, a necessidade de modificar a solubilidade ou outras propriedades físicas da quitosana, introduzir ligantes que possam formar complexos estáveis com diferentes íons metálicos, modificar a atividade biológica (por exemplo, através da introdução de um sítio receptor ou um sítio de reconhecimento específico para vírus, proteínas e etc). Assim, novos sistemas com propriedades melhoradas são criados com potenciais aplicações em diferentes áreas, tais como em catálise, liberação controlada de fármaco, engenharia de tecidos e indústria de alimentos (MOURYA; INAMDAR, 2008; GUIBAL, 2005; LARANJEIRA; FÁVERE, 2009; CROISIER; JÉRÔME, 2013.).

Embora a quitosana seja bem conhecida por sua capacidade de adsorver uma série de íons metálicos, muitas vezes, é necessário introduzir ligantes específicos que possam conferir seletividade e aumento da estabilidade química. A modificação da superfície do polímero através da introdução de novos grupos complexantes formará diferentes quelatos e poderá aumentar a capacidade de adsorção e a sua seletividade para íons metálicos em solução, tornando o material um bom candidato para atuar como catalisadores e sensores (KONDO *et al.*, 1997; INOUE *et al.*, 1999; BECKER *et al.*, 2000; SUGINTA; KHUNKAEWLA; SCHULTE, 2013).

A seletividade para um íon metálico específico, que é dependente do tipo de agente complexante introduzido na cadeia do polímero, pode ser entendida, como a afinidade que o agente complexante possui por certo íon metálico em relação a outro. De acordo com a teoria de Pearson, íons metálicos classificados como ácidos duros, possuem alto estado de oxidação, baixa eletronegatividade e pequenos raios iônicos. Estes coordenam-se às bases duras, com alta eletronegatividade, com alta capacidade para doar elétrons e pouca polarizabilidade. A interação entre esses sistemas é predominantemente iônica. Por outro lado, ácidos moles, são espécies de tamanho

grande, com baixo estado de oxidação, e exibem baixa polarizabilidade, estas espécies coordenam-se facilmente a bases moles como CO e CN⁻. Pearson relacionou o efeito da polarização de átomos e moléculas com o caráter ácido ou básico e estabeleceu uma ordem de reatividade (PERSON, 1963; COSTA, 2005).

Com base nos conhecimentos supracitados, derivados de quitosana têm sido sintetizados por diferentes metodologias. Assim como no processo de reticulação, estas ocorrem basicamente por duas rotas experimentais de síntese: homogêneas ou heterogêneas. Na rota homogênea a quitosana é solubilizada e em seguida modificada com os grupos de interesse, enquanto que na rota heterogênea a reação se processa com a quitosana em suspensão na forma de pó, esferas ou filmes (LIMA, 2005).

O grupo aldeído é um dos mais reativos frente à quitosana devido a nucleofilicidade dos grupos aminos. A reação entre esses grupos pode ser realizada facilmente em condições brandas resultando na formação de uma base de Schiff. Essa classe de reações tem sido utilizada para ligar vários grupos, particularmente os aldeídos aromáticos, e tem encontrado utilização em diferentes áreas, como na síntese de adsorventes, catalisadores, liberação controlada de fármacos e de gene (KUMAR, 2000; SHI *et al.*, 2013).

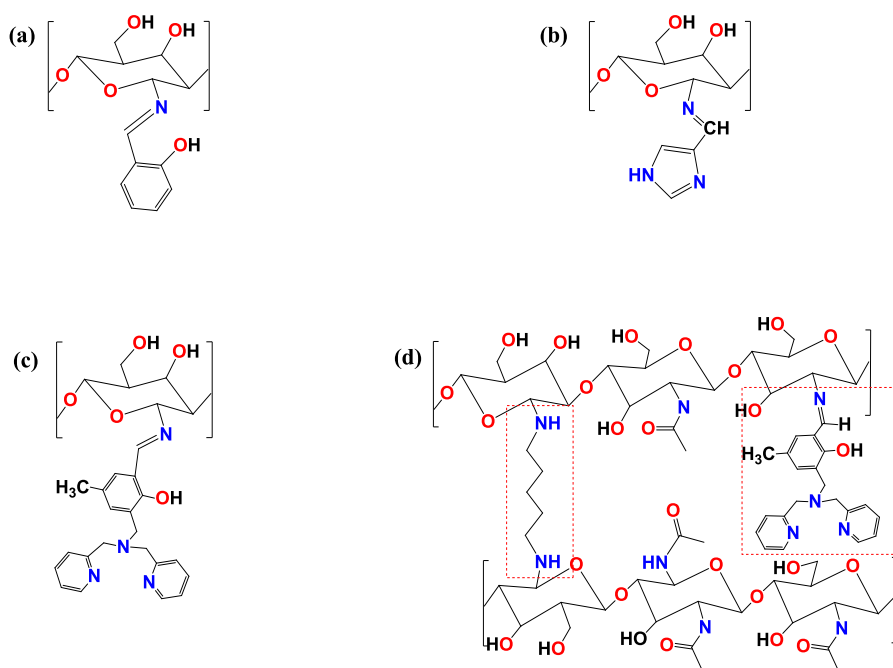
Um novo sistema derivado da quitosana com o 2-hydroxubenzaldeído (Figura 2.8a) foi sintetizado e suas habilidades adsorptivas e de seletividade foram estudadas. Os autores examinaram a dependência do pH com a razão de distribuição de diferentes íons e encontraram a seguinte ordem de seletividade: Fe³⁺ > Ga³⁺ >> Cu²⁺ > Ag⁺ > Ni²⁺ > Zn²⁺ > Co²⁺. Esse material demonstrou especial afinidade pelos íons Cu²⁺ e Ag⁺. Enquanto o íon Mn²⁺ não foi adsorvido pelo material na faixa de pH de 1-5. Esse material se mostrou promissor para atuar na área de separação e purificação de íons metálicos (BABA, *et al.*, 1994).

Um novo derivado de quitosana foi sintetizado por Shi e colaboradores com o 4-imidazolcarboxaldeído (Figura 2.8b), esse sistema une as propriedades da quitosana como a biocompatibilidade e biodegradabilidade e as propriedades bioquímicas do imidazol, este grupo está presente como unidade funcional de várias biomoléculas a exemplo da histidina. O biopolímero quando modificado com o 4-imidazolecarboxaldeído apresentou solubilidade na faixa de pH 6-10, a melhoria na solubilidade em água e capacidade de ligação com o plasmídeo de DNA (pDNA) é

atribuída à presença de vários átomos de nitrogênio, com diferentes capacidades de protonação. Esse trabalho apresentou resultados animadores na terapia gênica, como vetor na entrega de gene, de baixa toxicidade (SHI *et al.*, 2013).

Outro estudo com quitosana modificada com aldeído na área de adsorção de metais foram reportados por Justi e colaboradores (JUSTI, 2006), este trabalho reporta a modificação da superfície da quitosana com o agente complexante 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol (Figura 2.8c) e, em seguida, o material obtido foi reticulado com glutaraldeído 2,5% para aumentar a resistência do biopolímero em meio ácido (Figura 2.8d). O material apresentou capacidade de adsorver os íons Cd^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , sendo o processo de adsorção dependente do pH das respectivas soluções dos íons, em que a capacidade de adsorção segue a ordem $\text{Cu}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$. Para todos os sistemas estudados, a cinética de adsorção segue um mecanismo de pseudo-segunda ordem, e os resultados deste estudo de adsorção apresentaram melhor ajuste ao modelo de Langmuir, sugerindo um processo de adsorção homogêneo em monocamada. A capacidade máxima de adsorção de Cu^{2+} foi 109 mg.g^{-1} em pH 5,5, para o Cd^{2+} $38,5 \text{ mg.g}^{-1}$ em pH 3,0 e Ni^{2+} $9,6 \text{ mg.g}^{-1}$ em pH 2,0.

Figura 2.8: Quitosana modificada com hidroxibenzaldeído (a), imidazolcarboxaldeído (b), 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol (c), quitosana reticulada com glutaraldeído e funcionalizada com 2-[bis-(piridilmetil)aminometil]-4-metil-6-formil-fenol (d).



A incorporação de ligantes contendo bases moles como o enxofre tem sido amplamente utilizada nas reações de modificação química da quitosana. Esse biopolímero reage facilmente com ditiocarbamato levando a um produto que possui características distintas do biopolímero original. Nesse sentido, Muzarelli e colaboradores ([MUZARELLI et al., 1982](#)) modificaram a quitosana com o ditiocarbamato, o polímero modificado se mostrou mais eficiente na retenção de metais de transição que o polímero não modificado. A retenção acontece em uma larga faixa de pH (3 - 12), com um tempo de contato de 1 h. Os íons Cu^{2+} e Cd^{2+} foram eficientemente retidos nas faixas de pH 3,5-7,0 e 10-12, já o Ni^{2+} apresentou aproximadamente 100% de retenção nas faixas de pH 5-7 e 10-12. Esses sistemas também têm sido estudados com potenciais aplicações nas áreas biológicas. Um sistema desenvolvido por Qin e colaboradores ([QIN et al., 2012](#)), semelhante ao desenvolvido por Muzzarelli, apresentou uma elevada atividade antifúngica. No entanto, foi verificado que diversos fatores influenciam a atividade antifúngica, principalmente o peso molecular, concentração e o valor do pH.

Uma série de anidridos orgânicos também tem sido utilizada para modificar a quitosana como o anidrido succínico, maleico, ftálico, pirromelítico, dianidrido de EDTA (etilenodiaminotetracético) e DTPA entre outros. O que se pretende nessas reações de funcionalização é incluir grupos carboxilatos na estrutura do biopolímero, oferecendo novas funcionalidades ao material para diversos fins. A modificação da quitosana com esses grupos orgânicos conduz à acilação do grupo amino ligado ao carbono 2 (N-acilação), porém também pode ocorrer a O-acilação. Neste caso, a reação é realizada com uma reação regioseletiva no substituinte do carbono 6. Além disso, pode-se efetuar reações no substituinte ligado ao carbono 3. Esses processos reacionais promovem a obtenção de novos polímeros com novas potencialidades de aplicações ([MOURYA, 2008](#)). Esses anidridos são derivados de ácidos carboxílicos e podem apresentar diferentes centros básicos em suas estruturas moleculares, principalmente oxigênio e nitrogênio. Os ácidos poliaminocarboxílicos de EDTA e DTPA possuem vários grupos carboxilatos além de átomos de nitrogênio em sua estrutura, são fortes agentes complexantes e coordenam-se a diferentes centros metálicos ([REPO et al., 2010](#)).

O grande interesse nesses policarboxilatos para as reações de modificação química da quitosana, é que mesmo após estarem ligados a superfície polimérica eles

mantêm a habilidade coordenante preservada. Apenas um grupo carboxílico é ligado à superfície, enquanto os outros grupos estão livres para encapsular centros metálicos ou, até mesmo, sofrerem outras modificações químicas. Assim, tanto o EDTA como o DTPA apresentam uma série de vantagens em relação aos anidridos succínico e ftálico, os quais foram utilizados em diversos estudos com quitosana.

2.2. Lantanídeos

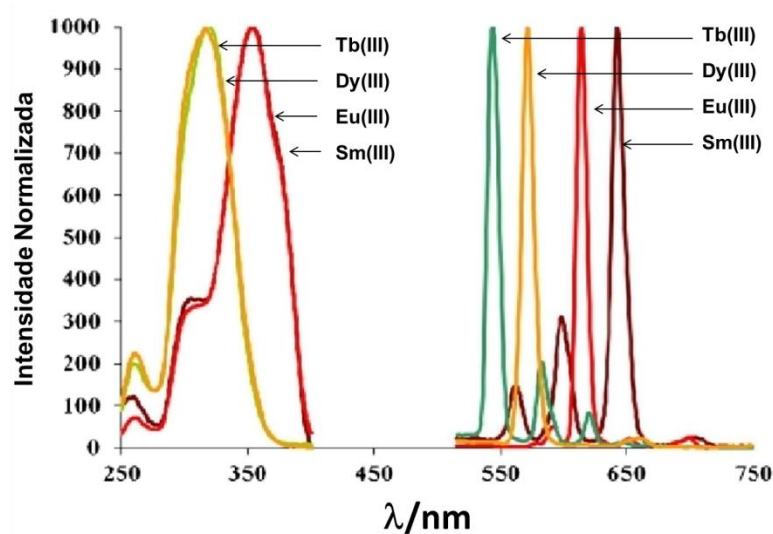
As diversas aplicações dos lantanídeos são atribuídas às suas propriedades intrínsecas, principalmente as espectroscópicas e magnéticas. No entanto, as propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes. Isto é uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^N$ ($N = 1 - 14$). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[Xe]4f^n5s^25p^65d^{0-1}6s^2$ e através desta, pode-se observar que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p e ainda 5d, 6s (MOELLER, 1973; COTTON, 2006).

Dentre os estados de oxidação possíveis, o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de íons lantanídeos. Sua estabilidade frente aos outros estados não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções (KARROKER, 1970; JOHNSON, 1980).

Os lantanídeos possuem uma importante característica que é a ocorrência da contração lantanídica, que representa uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico (COTTON, 2006). A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. Assim, é observada uma leve mudança nas propriedades químicas dos íons lantanídeos ao longo do período. Por exemplo, como consequência dessa contração, a basicidade dos elementos decresce ao longo da série e esta diferença de basicidade é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos ao longo da série.

O principal fator que distingue os íons Ln^{3+} dos outros íons metálicos é o preenchimento sucessivo da subcamada 4f. Esses orbitais são mais internos e consequentemente, estão blindados do ambiente químico externo pelos elétrons nas subcamadas 5s e 5p. Este fenômeno de blindagem faz com que as propriedades eletrônicas sejam apenas ligeiramente afetadas pelo ambiente químico ao redor do íon metálico central. Este fato é comprovado quando se observa os espectros de absorção e emissão dos compostos Ln^{3+} , que tanto no estado sólido como em solução, exibem bandas extremamente finas oriundas das transições intraconfiguracionais-4f, conforme ilustrado na [figura 2.9](#), facilitando a interpretação dos níveis de energia destes íons ([COTTON, 2006](#); [TEOTONIO, 2004](#)).

Figura 2.9: Perfil espectral dos espectros de excitação e emissão dos íons Ln^{3+} (Tb^{3+} , Dy^{3+} , Eu^{3+} e Sm^{3+}).



Fonte: ([BLOMBERG, 2011](#))

Dentre os compostos de lantanídeos que apresentam luminescência, os mais estudados são os dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , os quais emitem luz vermelha e verde, respectivamente, conferindo a estes uma gama de aplicações. Além disso, os compostos desses íons geralmente apresentam maiores intensidades de luminescência na região do visível, devido às estruturas dos seus níveis de energia. Porém, deve-se considerar, também, que existem compostos de Ln^{3+} que emitem em outras regiões espectrais tais como: infravermelho próximo (Yb^{3+} , Nd^{3+} e Er^{3+}), laranja (Sm^{3+}), amarelo (Dy^{3+}), azul (Tm^{3+}) e UV-próximo (Ce^{3+} e Gd^{3+}) ([HÄNNINEM; HÄRMÄ, 2011](#)).

2.2.1. Transições Intraconfiguracionais-4f^N

As transições intraconfiguracionais-4f^N dos íons lantanídeos são governadas pelos seguintes mecanismos: i) Dipolo elétrico forçado (DEF), induzido pela mistura de funções de paridades opostas devido aos termos ímpares no potencial de campo cristalino (campo estático); ii) Dipolo elétrico forçado (DEF), induzido por interações vibrônicas; iii) Dipolo magnético (DM), permitidas por paridade e iv) Quadrupolo elétrico, permitidas por paridade. No entanto, as contribuições de quadrupolo elétrico são muito pequenas e aquelas devido aos acoplamentos vibrônicos são importantes somente quando o centro metálico encontra-se em um centro de inversão. Neste caso, as transições pelos mecanismos de DEF (campo estático) e dipolo magnético são geralmente as mais intensas nos espectros dos compostos de coordenação de íons lantanídeos (BÜNZLI; ELISEEVA, 2011). Estas últimas transições apresentam as seguintes regras de seleção:

a) Transições de dipolo elétrico forçado (DEF):

$$\Delta \ell = \pm 1; \quad \Delta S = 0; \quad \Delta L = 0; \quad \Delta J = 0, 2, 4 \text{ e } 6 \text{ (} 0 \leftrightarrow 0, \text{ proibida)}$$

A regra de seleção $\Delta \ell = \pm 1$ indica que as configurações excitadas que perturbam a configuração [Xe]4f^N podem ser [Xe]4f^{N-1}n'd¹ ou [Xe]4f^{N-1}n'g¹.

b) Transições de dipolo magnético (DM):

$$\Delta \ell = 0, \pm 1; \quad \Delta S = 0; \quad \Delta L = 0; \quad \Delta J = 0, \pm 1 \text{ (} 0 \leftrightarrow 0, \text{ proibida)}$$

Ao contrário do mecanismo de dipolo elétrico, as transições pelo mecanismo de dipolo magnético são permitidas somente entre estados da mesma configuração.

É importante ressaltar que as regras de seleção $\Delta S = 0$ e $\Delta L = 0$ são válidas somente no limite do acoplamento Russel-Saunders (LS). Na presença do acoplamento intermediário, essas regras de seleção são relaxadas devido à mistura de níveis como resultado da interação spin-orbita. Adicionalmente, a regra de seleção em ΔJ é somente válida quando J é um bom número quântico. De um modo geral, essa última regra é relaxada pela mistura dos J's devido ao campo cristalino.

Com base na Teoria Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962), as intensidades das transições intraconfiguracionais- $4f^N$ nos espectros de absorção e emissão dos compostos de íons lantanídeos são determinadas com base nas expressões de força do oscilador (P) e coeficiente de emissão espontânea (A):

$$P = \sum_{\lambda=2,4,6} \frac{8\pi^2 m \nu}{3h(2J+1)} \chi \Omega_{\lambda} |(f^N J \| U_{\lambda} \| f^N J')|^2 + \frac{64\pi^4 \nu^3}{3he^2(2J+1)} \chi' |\mu_B|^2 |(f^N J \| L+2S \| f^N J')|^2$$

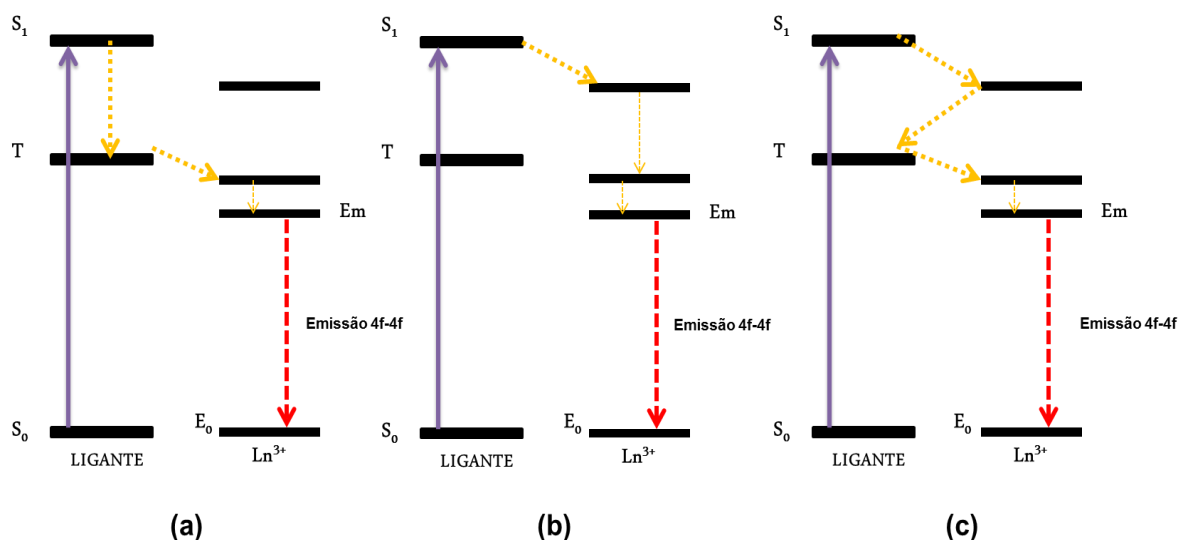
$$A = \frac{64\pi^4 e^2 \nu^3}{3hc^3(2J+1)} \chi \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |(f^N J \| U_{\lambda} \| f^N J')|^2 + \frac{64\pi^4 \nu^3}{3hc^3(2J+1)} \chi' |\mu_B|^2 |(f^N J \| L+2S \| f^N J')|^2$$

Os primeiros e segundos termos representam as contribuições de dipolo-elétrico forçado e dipolo magnético, respectivamente; ν é a energia da transição em cm^{-1} , Ω_{λ} é o parâmetro de intensidade experimental, $\chi = \frac{\eta(\eta+2)^2}{9}$ e $\chi' = \eta^3$ são os termos de correlação de Lorentz local para as transições de dipolo elétrico e magnético, respectivamente, em que η é o índice de refração do meio. μ_B é o magneto de Bohr. As quantidades $\langle f^N J \| U^{(\lambda)} \| f^N J' \rangle$ e $\langle f^N J \| L+2S \| f^N J' \rangle$ são os elementos de matriz reduzidos dos operadores de dipolo-elétrico e dipolo-magnético, respectivamente. Os valores dos elementos de matriz para os íons lantanídeos trivalentes podem ser encontrados na literatura (CARNALL; CROSSWITHE; CROSSWITHE, 1977).

2.2.2. Sensibilização da Luminescência dos íons Ln^{3+} : Efeito Antena

Uma das características dos íons lantanídeos é sua baixa absorptividade molar. Essa característica torna a luminescência por excitação direta do íon Ln^{3+} pouco eficiente. No entanto, quando se utiliza um ligante que absorve luz e este transfere energia para o íon lantanídeo, o mesmo passa a exibir luminescência característica do centro metálico. Deste modo, ocorre uma transferência de energia intramolecular do ligante para centro metálico, a qual é denominada de “efeito antena” (figura 2.10).

Figura 2.10: Representação esquemática dos processos de absorção, transferência de energia para o centro metálico.



Os estudos sobre os processos de transferência de energia intramolecular têm proposto três mecanismos distintos, em que a energia absorvida pelo ligante pode ser transferida para o íon Ln^{3+} :

- **Mecanismo (a):** O ligante absorve energia e é excitado a um estado singleto (S_1), que após cruzamento intersistema para o estado tripleto (T), transfere energia para o lantanídeo (Ligante $\rightarrow \text{Ln}^{3+}$), a partir do primeiro estado excitado T para os níveis emissores (E_n) do íon (FAUSTINO, *et al.*, 2013). Posteriormente, ocorre emissão de luz através das transições intraconfiguracionais 4f^N característica do íon Ln^{3+} , conforme pode ser observado na figura 10a;
- **Mecanismo (b):** Neste caso, o estado T não participa do processo de transferência de energia (figura 10b) sendo considerada apenas a transferência de energia diretamente do estado excitado S_1 para os níveis emissores (E_n) do íon Ln^{3+} ;
- **Mecanismo (c):** conforme pode ser observado na figura 10c, neste caso além dos níveis de energias já considerados (S_1 , T e E_n), existe a participação de um nível excitado (E_m) do íon Ln^{3+} com energia maior do que a do estado T . O processo de transferência de energia é então descrito pelas seguintes etapas: i) transferência de energia do estado S_1 do ligante para o nível excitado E_m do íon

metálico; ii) transferência de energia do nível E_m (Ln^{3+}) para o estado tripleto T do ligante e iii) transferência de energia do estado T para o nível E_n do íon Ln^{3+} (TEOTONIO, 2004);

A eficiência da transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo depende da natureza química do ligante coordenado ao íon lantanídeo. Ligantes orgânicos que apresentam alto coeficiente de absorvidade molar, quando coordenado ao íon metálico são capazes de transferir energia eficientemente para o centro metálico (Ln^{3+}), intensificando sua luminescência. Além disso, o ligante pode ser escolhido no sentido de fornecer ao sistema determinada funcionalidade com desejadas propriedades, tais como: solubilidade, atividade eletroquímica, afinidade de ligação a outros sistemas moleculares, respostas a estímulos externos, etc (TEOTONIO, 2004).

2.2.3 Lantanídeos e seus Complexos

Os íons Ln^{3+} podem formar diferentes complexos. Estes íons são ácidos duros e ligam-se preferencialmente à bases duras como por exemplo fluoreto e oxigênio e, de forma menos eficaz com bases menos duras como é o caso do nitrogênio, do enxofre e do fósforo. Deste modo, estes íons possuem forte tendência a coordenar-se com moléculas de água, carboxilatos, dicetonatos, sulfóxidos, aminas aromáticas bidentadas e seus derivados N-óxido (BRITO; MALTA; MENEZES, 2000).

Os dicetonatos e carboxilatos são, sem dúvida, as classes de ligantes orgânicos mais empregadas na química de compostos de coordenação de íons lantanídeos. Estes ligantes formam compostos com elevadas estabilidades termodinâmica e cinética, além de apresentarem os principais requisitos para a obtenção de compostos altamente luminescentes de íons Ln^{3+} . Consequentemente, a literatura reporta vários exemplos de compostos de íons Ln^{3+} com estes ligantes apresentando valores de rendimento quântico acima de 50% (TEOTONIO *et al.*, 2003). Uma das principais características desses ligantes é a alta absorção de radiação na região espectral UV-VIS e a localização de estados excitados tripleto (T) com energias próximas àsquelas dos principais estados emissores de alguns íons lantanídeos. Além disso, alterações de grupos substituintes na estrutura base desses

ligantes promovem variações significativas nas energias dos estados excitados, permitindo sintonizar o estado tripleto do ligante com um nível excitado apropriado do íon lantanídeo para maximizar o processo de transferência de energia intramolecular Ligante-metal (LATVA *et al.*, 1997; SATA; WADA, 1970; SAGER; FILIPESCU; SERAFIN, 1964).

Entretanto, a química de coordenação de íons lantanídeos com os ligantes dicetonatos e carboxilatos apresenta algumas diferenças importantes. Por exemplo, o modo de coordenação de dicetonatos mais frequente envolve ambos os átomos de oxigênio atuando de forma quelante, sendo raros os casos em que o ligante atua como ponte entre dois centros metálicos. Consequentemente, os compostos de íons Ln^{3+} são geralmente obtidos na forma de entidades moleculares simples. Dentre estas, as mais largamente investigadas são as formas tris e tetraquis-dicetonatos. Porém, outras classes de compostos dicetonatos têm sido obtidas por variações nos procedimentos de síntese. Por exemplo, recentemente o grupo de pesquisa coordenado pelo prof. Teotonio vem investigando as propriedades estruturais e luminescentes de complexos mono e bis -dicetonatos contendo ânions nitrato como co-ligantes (TEOTONIO, 2010; TEOTONIO, 2008). Os estudos teóricos e experimentais demonstraram que os processos de transferência de energia intramoleculares Ligante-íon Ln^{3+} e, conseqüentemente, os rendimentos quânticos, são significativamente diferentes daqueles apresentados pelo complexo tris-dicetonatos. Esses resultados demonstram que apesar dos grandes avanços nos estudos dessa classe de complexos, a química e as propriedades espectroscópicas de compostos dicetonatos com íons lantanídeos ainda apresentam grandes desafios.

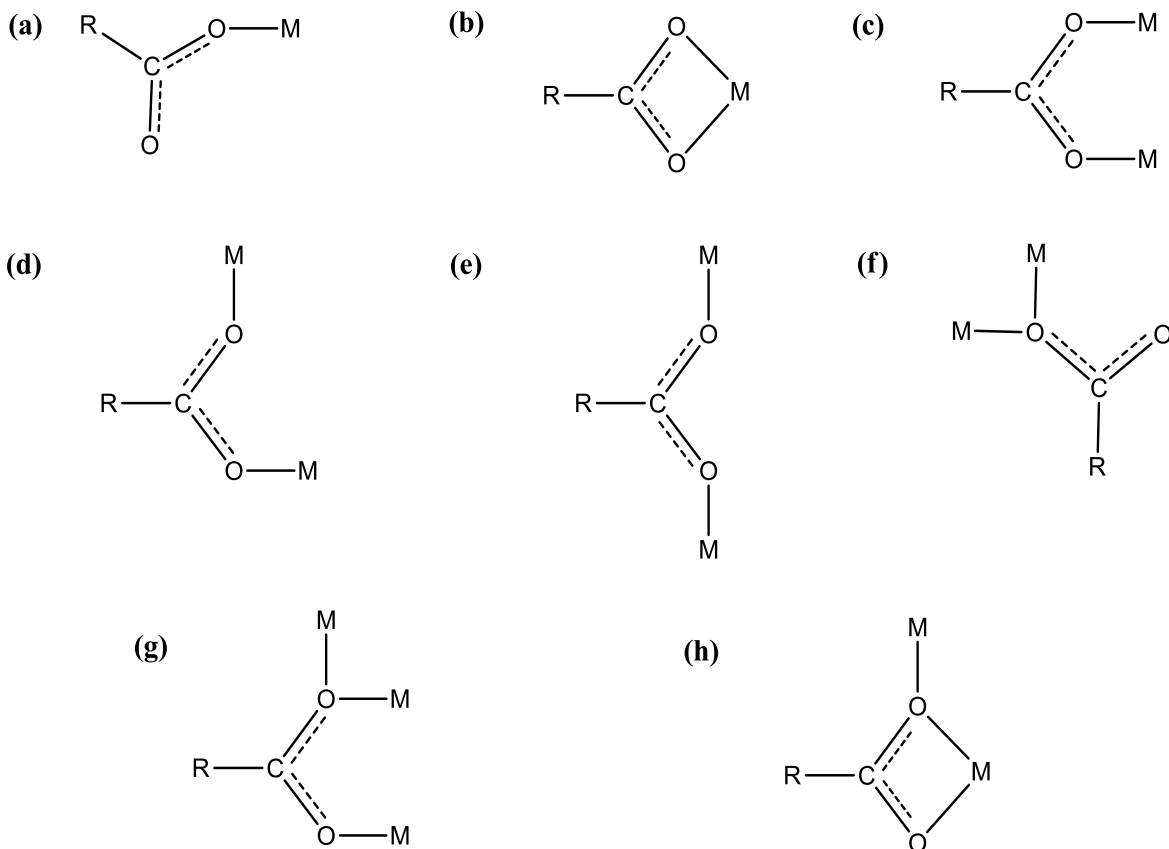
2.2.3.1 Complexos de lantanídeos com ligantes carboxilatos

Os grupos carboxilatos coordenam-se aos íons Ln^{3+} formando complexos de grande estabilidade. Isto se deve, principalmente, ao forte caráter iônico das ligações entre o íon Ln^{3+} com esses ligantes. No entanto, outros fatores como número e natureza dos átomos doadores influenciam na estabilidade desses complexos.

Os íons carboxilatos, RCOO^- , podem se coordenar ao centro metálico de diferentes formas, atuando como ligantes monodentados (a), bidentados quelantes

(b), bidentado em ponte com configurações sin-sin (c), sin-anti(d) ou anti-anti(e), como ligantes monoatômicos somente em ponte (f) ou com uma ponte adicional (g), ou ainda, com um arranjo atuando simultaneamente como quelante e ponte (h) (figura 2.11).

Figura 2.11: Diferentes modos de coordenação para os íons carboxilatos.



Fonte: (DEACON; PHILLIPS, 1980)

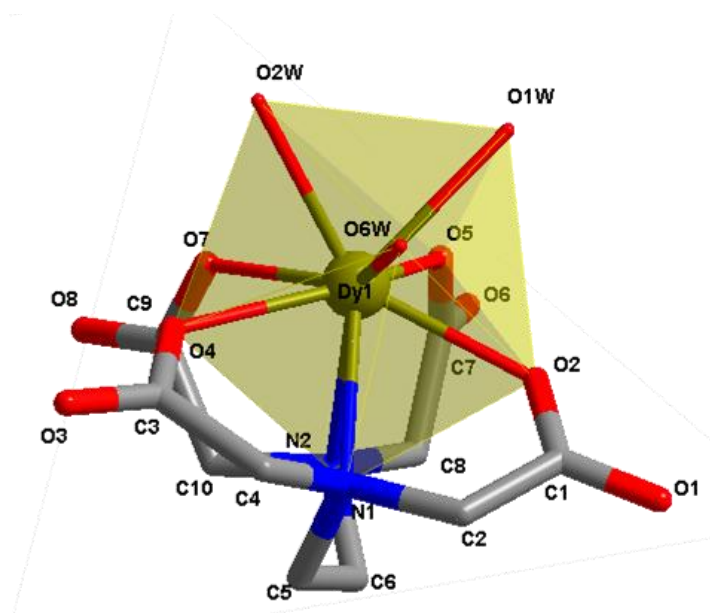
No caso do modo de coordenação monodentado, a equivalência dos dois átomos de oxigênio é removida. Se a ordem da ligação CO é apreciavelmente afetada com a coordenação o sistema adquire uma configuração de pseudo-éster, M-O-(CO)-R, aumentando a frequência associada ao estiramento $\nu_{as}(\text{COO})$ e diminuindo aquela devido ao estiramento $\nu_s(\text{COO})$. Como resultado, ocorre uma diminuição no valor de $\Delta[\nu_{as}(\text{COO})-\nu_s(\text{COO})]$, quando comparado com o carboxilatos livre (não coordenado, geralmente considerando o sal de sódio do ligantes). Por outro lado, nas coordenações quelante os valores de $\Delta[\nu_{as}(\text{COO})-\nu_s(\text{COO})]$ são geralmente menores que a forma iônica. Essas informações tem sido utilizadas para caracterizar o modo

de coordenação dos ligantes carboxilatos aos centros metálicos, no entanto, em muitas situações o comportamento mostra-se contraditório (DEACON; PHILLIPS, 1980).

Devido à grande versatilidade no modo de coordenação dos ligantes carboxilatos, seus compostos tem sido obtidos como mononucleares, dinucleares ou uma variedade de polímeros de coordenação em uma (1D), duas (2D) ou três dimensões (3D) (SOARES *et al.*, 2010). As estruturas mais complexas apresentadas são obtidas quando os ligantes apresentam dois ou mais grupos funcionais na estrutura. Neste caso, os ligantes carboxilatos atuam preferencialmente como ligante em ponte, obtendo-se polímeros de coordenação.

Os ligantes poliaminocarboxilatos podem formar complexos estáveis com todos os íons Ln^{3+} em solução aquosa. Em geral, a estrutura e número de coordenação dos complexos metálicos dependem do raio iônico, da configuração eletrônica, e do estado de valência dos metais. No caso dos complexos dos íons Ln^{3+} com EDTA (H_4EDTA = etilenodiaminotetracético), particularmente os íons La^{3+} e Ce^{3+} formam complexos com número de coordenação 10 devido aos valores de raio iônicos elevados e poucos elétrons no orbital 4f. Ao contrário dos íons Tm^{3+} , Yb^{3+} e Lu^{3+} , que possuem raio muito menores e mais elétrons nos orbitais 4f, formam complexos com número de coordenação 8. O restante dos íons Ln^{3+} (Eu^{3+} , Gd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Ho^{3+} , e Er^{3+}) podem formar complexos com número de coordenação 9 (figura 2.12). Neste último caso, o centro metálico está coordenado por quatro átomos de oxigênio dos carboxilatos e dois átomos de nitrogênio oriundos do EDTA. A primeira esfera de coordenação é saturada por três moléculas de água. O polihedro de coordenação é geralmente descrito como um anti-prisma quadrado monoemcapusado de simetria C_{4v} distorcida.

Figura 2.12: Estrutura do complexo $[\text{Dy}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3]$ obtida por difração de raios-X (método monocristal). Os átomos de hidrogênio foram omitidos para melhor visualização.



Fonte: (LIU, et al, 2009).

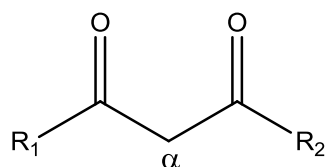
Uma característica interessante nas estruturas dos complexos é a maior distância de ligação entre o centro metálico e os átomos de nitrogênio do EDTA, quando comparados com as ligações Ln-O. Esse resultado evidencia a possibilidade de substituição dessas moléculas de água por outros ligantes neutros ou iônicos, formando compostos mistos que possam associar novas propriedades aos compostos. De particular interesse tem sido a coordenação à ligantes que comportam-se como boas antenas quando ligados aos centros metálicos para a formação de novos compostos exibindo simultaneamente altas estabilidades termodinâmicas e altos valores de rendimentos quânticos.

2.2.3.2 Complexos de lantanídeos com β -dicetonatos

As β -dicetonas são moléculas orgânicas que apresentam duas carbonilas separadas entre si por um carbono (α), ligado a dois grupos, geralmente átomos de hidrogênio (BINNEMANS, 2005). Devido à presença das duas carbonilas, o carbono α é facilmente desprotonado utilizando-se bases fracas, formando assim o íon β -dicetonato (figura 2.13). Os ligantes β -dicetonatos possuem alta capacidade de coordenar-se a íons trivalentes da série de transição d e aos íons lantanídeos. Estes

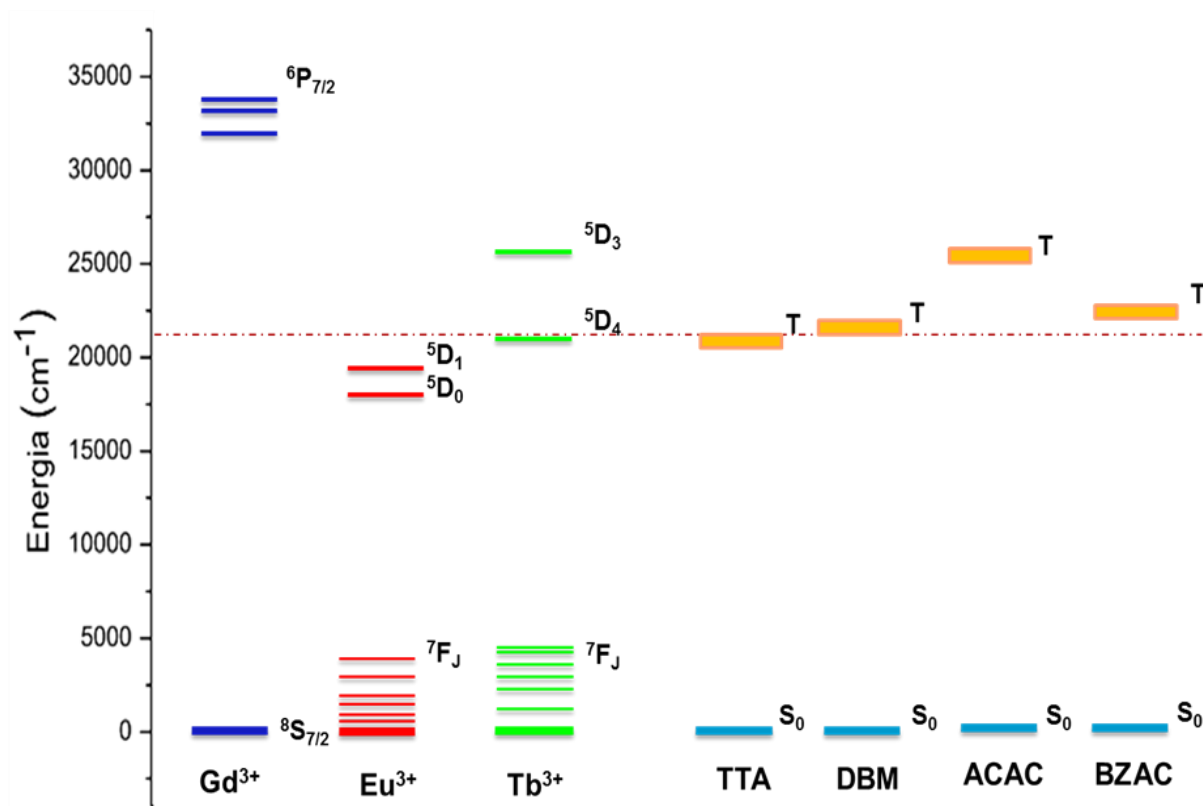
ligantes possuem o grupo 1,3-dicarbonila que apresentam um sítio de coordenação eficiente, formando compostos quelatos com alta estabilidade (TEOTONIO, 2004).

Figura 2.13: Estrutura geral da β -dicetona.



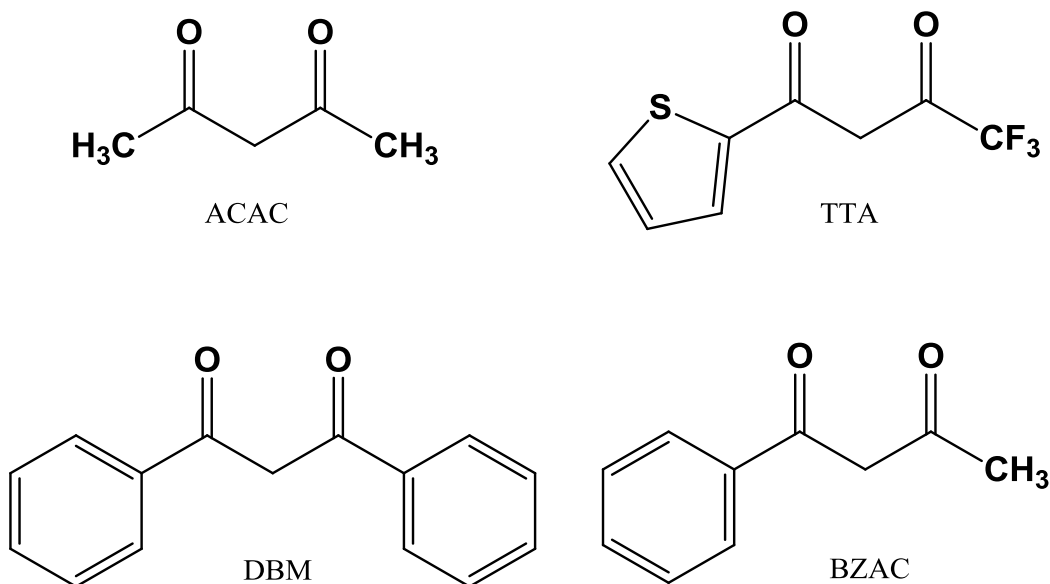
A mudança dos substituintes R_1 e R_2 podem afetar as propriedades desses ligantes, tais como a basicidade (presença de grupos retiradores ou doadores de elétrons) e a absorvidade molar (grupos aromáticos). Desse modo, os complexos de íons lantanídeos com β -dicetonas são os mais intensivamente investigados (BINNEMANS, 2005), devido à facilidade de síntese desses ligantes e a alta absorvidade molar que estes apresentam. Além do mais, os diferentes substituintes causam alterações nas posições dos níveis de energia desses ligantes (estados singletos e tripletos), oferecendo controle sobre a eficiência sensibilizadora da luminescência do íon Ln^{3+} (efeito antena). A [figura 2.14](#) mostra o efeito dos substituintes (R) sobre os níveis tripletos de energia das β -dicetonas.

Figura 2.14: Esquema ilustrando a estrutura aproximada dos níveis de energia de alguns íons Ln^{3+} , bem como a posição dos estados tripleto de algumas β -dicetonas.



A β -dicetona de estrutura mais simples e de menor massa molecular é a acetilacetona (ACAC), em que os substituintes em ambos os grupos carbonila são grupos metila (CH_3). Todas as outras β -dicetonas podem ser consideradas como derivadas da acetilacetona pela substituição do grupo CH_3 por outros grupos (figura 2.15). Na década de 60, vários estudos foram realizados sobre os compostos β -dicetonatos de íons lantanídeos relatando os efeitos dos grupos substituintes e do tamanho do raio do íon metálico sobre as estabilidades desses complexos em solução (TEOTONIO, 2004). Quando o grupo substituinte envolve uma molécula orgânica com alta absorvidade molar, a β -dicetona, adquire a capacidade de formar complexos com íons lantanídeos com intensa emissão, a exemplo dos complexos de $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{H}_2\text{O})_2$. Portanto, ligantes com essa característica são sintetizados para contornar o problema da baixa absorvidade molar que os íons lantanídeos apresentam (BRITO, *et al.*, 2009)

Figura 2.15: Estruturas moleculares das β -dicetonas: acetilacetona (ACAC), tenoiltrifluoracetona (TTA), dibenzoilcetona (DBM) e Benzoilcetona (BZAC).



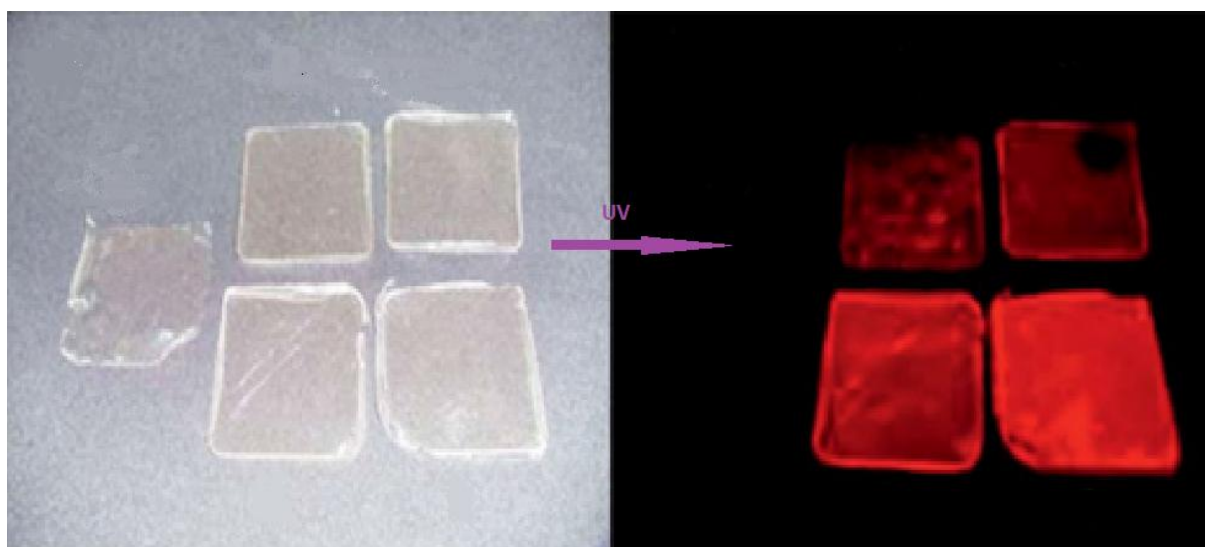
É importante ressaltar que embora alguns ligantes carboxilatos apresentem alta absorvidade molar, seus compostos de íons lantanídeos geralmente exibem menores intensidades de luminescência do que os complexos dicetonatos, quando a diferença de energia entre o estado tripleto do ligante e o estado receptor do íon Ln^{3+} são aproximadamente iguais. (DE SÁ *et al.*, 2000).

2.2.4 Complexos de íons Ln^{3+} imobilizados em quitosana.

Muitos materiais têm sido utilizados como suporte para imobilização de complexos luminescentes de íons Ln^{3+} (BINNEMANS, 2009). No entanto, a utilização da quitosana para este fim é muito recente, existindo poucos trabalhos na literatura com esta finalidade. Alguns estudos realizados ultimamente relatam sobre as propriedades de polímeros de quitosana dopados com íons Ln^{3+} (DE OLIVEIRA, 2007) ou a preparação de materiais compósitos quitosana-sílica dopados com íons Ln^{3+} (LIU, *et al.*, 2010). Filmes luminescentes a base quitosana têm sido preparados por meio da dispersão de complexos altamente luminescentes em compósitos de quitosana com lantanopolioxometalatos dopados com complexos de Eu^{3+} e Tb^{3+} (figura 2.16)

(PINTO, *et al.*, 2013). Um outro estudo investigou as propriedades luminescentes de complexos β -dicetonatos de Eu^{3+} dopados em quitosana, onde foram preparados filmes de quitosana contendo o complexo $\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{DAPM})$. Os autores mostraram que a estrutura do complexo não é alterada durante a preparação do filme, mostrando-se estável. O rendimento quântico estimado foi de aproximadamente 47%, evidenciando que as propriedades luminescentes do complexo são mantidas mesmo após a formação do filme (TSVIRKO, M. *et al.*, 2013).

Figura 2.16: Filmes de compósitos a base de quitosana com complexos de Eu^{3+} .



Fonte: (PINTO, *et al.*, 2013)

É importante ressaltar que não se têm conhecimento a respeito de estudos de fotoluminescência de complexos covalentemente ligados a superfície da quitosana. A vantagem desses complexos é que eles passam a fazer parte da estrutura química da quitosana, apresentando maior estabilidade e podem-se formar filmes mais homogêneos com ótima dispersão dos complexos luminescentes. Um estudo reportado por BINNEMANS demonstrou a estabilidade de complexos de EDTA e DTPA de íons lantanídeos sobre a quitosana (ROOSEN; BINNEMANS, 2014).

Capítulo 3

Parte Experimental

3. Parte Experimental

3.1. Reagentes e solventes

3.2. Síntese do dianidrido de EDTA

3.3. Quantificação dos grupos Aminos livres

3.4. Tratamento da quitosana

3.5. Reação de modificação da quitosana com o EDTA

3.6. Reação de Reticulação da quitosana

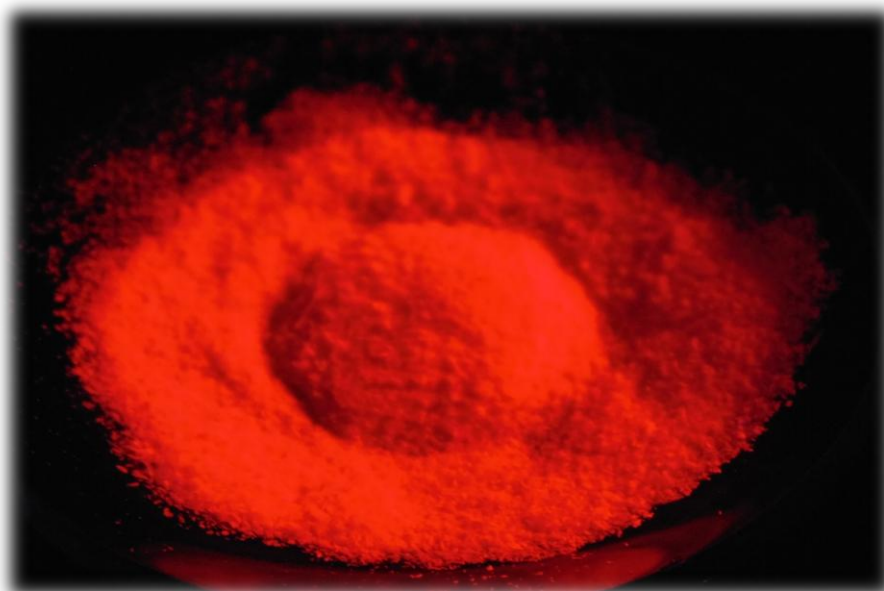
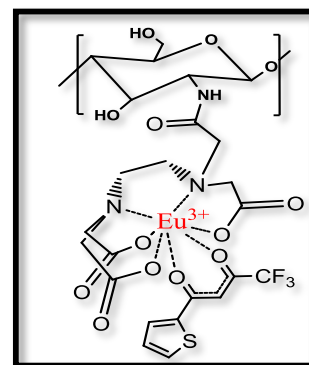
3.7. Reação de modificação da quitosana (QPM-EPH e QPB-EPH) com o EDTA

3.8. Síntese dos cloretos de lantanídeos

3.9. Adsorção do íon Ln^{3+} à quitosana modificada com EDTA

3.10. Coordenação de ligantes β -dicetonatos

3.11. Medidas Instrumentais



3. Parte Experimental

O desenvolvimento experimental deste trabalho encontra-se dividido em seis partes principais envolvendo a síntese do dianidrido de EDTA, quantificação dos grupos aminos da quitosana, tratamento da quitosana e as suas reações de modificação com dianidrido de EDTA, o processo de reticulação da quitosana com epicloridrina, e obtenção da quitosana reticulada e funcionalizada com EDTA, síntese das matrizes de quitosana contendo os complexos de íons lantanídeos (EDTA-Ln- β -dicetona) e sua caracterização.

3.1. Reagentes e solventes:

O desenvolvimento deste trabalho envolveu a utilização de vários reagentes e solventes os quais encontram-se listados na [tabela 3.1](#).

Tabela 3.1: Solventes e reagentes utilizados na síntese dos materiais.

Substâncias	Procedência
Quitosana de baixo peso molecular	SIGMA ALDRICH [®]
Quitosana de médio peso molecular	SIGMA ALDRICH [®]
Bicarbonato de sódio	VETEC [®]
Anidrido acético	VETEC [®]
Dimetilformamida	MERK [®]
Piridina	VETEC [®]
Etanol	TEDIA [®]
Éter etílico	SYNTH [®]
Acetona	TEDIA [®]
Acido de etilenodiaminotetraacetico	SIGMA ALDRICH [®]
2 - Tenoiltrifluoroacetona	SIGMA ALDRICH [®]
Acetilacetato	SYNTH [®]
Dibenzoilmetano	MERCK [®]
Benzoilcetona	SIGMA ALDRICH [®]
N-methyl -2-Pyrrolidone	SIGMA ALDRICH [®]
Óxido de Európio	SIGMA ALDRICH [®]
Óxido de Térbio	SIGMA ALDRICH [®]
Óxido de Gadolínio	SIGMA ALDRICH [®]
Ninidrina	SIGMA ALDRICH [®]

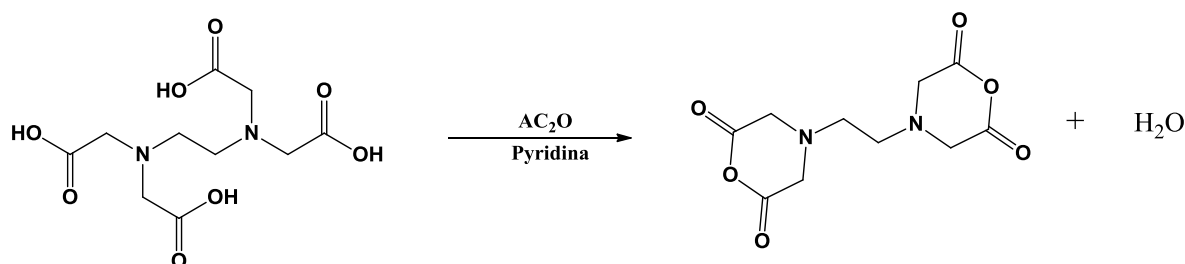
3.2. Síntese do dianidrido de EDTA

A síntese do dianidrido de EDTA foi realizada com base em uma metodologia descrita por Capreta ([CAPRETA, 1995](#)). Adicionou-se aproximadamente 18 g do Ácido de EDTA foram a um balão de fundo redondo de três bocas, o sistema em que a síntese foi realizada encontra-se ilustrado na [figura 3.1](#). Em seguida, foram adicionados ao sistema reacional 31 mL de piridina e 24,0 mL do anidrido acético, ambos previamente secos. Esse balão foi adaptado a um condensador de bolas, o sistema foi mantido sob agitação magnética a uma temperatura de aproximadamente 70 °C e atmosfera inerte, com fluxo de nitrogênio gasoso (N₂) constante durante 24 horas. O aquecimento foi realizado utilizando-se uma chapa de aquecimento e banho de óleo, para manter a temperatura homogênea. O esquema da reação síntese do dianidrido de EDTA está exposto na [figura 3.2](#).

Figura 3.1: Sistema utilizado para realizar a síntese do dianidrido de EDTA.



Figura 3.2: Esquema de reação da síntese do dianidrido de EDTA.



O produto formado (um sólido de coloração creme) foi filtrado e lavado com aproximadamente 150 mL de anidrido acético e 45 mL de éter etílico. Essa etapa de filtração e lavagem foi realizada em um sistema fechado com atmosfera de nitrogênio gasoso com pressão reduzida, para evitar reações de hidrólise. Finalmente, o material foi coletado e seco em linha de vácuo a uma temperatura de aproximadamente 50 °C.

3.3. Quantificação dos grupos Aminos livres

Para estimar a quantidade de grupos aminos livres distribuídos sob a superfície da quitosana, utilizou-se o método espectrofotométrico utilizando a ninidrina (TAYLOR; HOWARD, 1993). Este é um dos métodos mais antigos e utilizados para identificar e quantificar grupos aminos nos mais variados sistemas (STEIN; MOORE, 1948), existem diversas metodologias na literatura baseados nesse método para determinação de grupos aminos primários em proteínas e aminoácidos (α -NH₂). Deste modo, o método da ninidrina foi adaptado com base nos métodos existentes na

literatura com o intuito de quantificar os grupos aminos da quitosana na forma sólida. No método desenvolvido, a glucosamina (GlcN) foi utilizada como referência para obtenção da curva de calibração. Uma solução de ninidrina em etanol ($0,2 \text{ mol.L}^{-1}$) foi reagida com alíquotas de solução aquosa de glucosamina ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) sob aquecimento a uma temperatura de 90°C e pH controlado com tampão fosfato (pH=6,0). Após resfriamento da mistura reacional, estas foram transferidas para um balão volumétrico de 20,0 mL, e seu volume foi aferido. Em seguida obteve-se a curva de calibração com 10 pontos variando a concentração de $0,00025$ - $0,0025 \text{ mol.L}^{-1}$ (p1-p10) por meio das medidas de absorção na região do UV-vis de soluções com diferentes concentrações da mistura reacional. O máximo da banda de absorção observada em todos os casos foi de 567 nm, característica do produto da reação entre ninidrina e grupos NH_2 , ou seja, dicetohidrindilideno-dicetohidrindamina, conhecido como Roxo de Ruhemann.

A [figura 3.3](#) mostra o perfil dos espectros de absorção característico do complexo de Ruheman. O espectro de absorção UV-vis do produto formados das reações com a glucosamina e com a quitosana apresentam duas bandas de absorção uma em 400 nm e outra em 567 nm.

Os pontos obtidos para curva de calibração e da reação com a quitosana de peso molecular médio e peso molecular baixo podem ser visualizados na [figura 3.4](#).

Figura 3.3: Espectros de absorção da ninidrina e da quitosana de baixo e médio peso molecular.

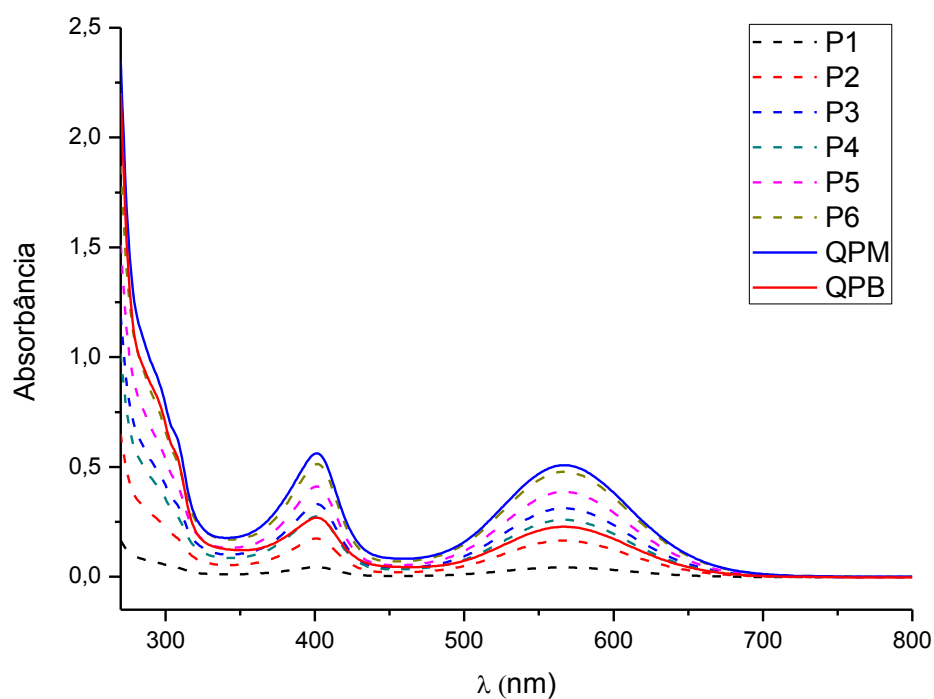


Figura 3.4 Curva de calibração para quantificação dos grupos aminos da quitosana.

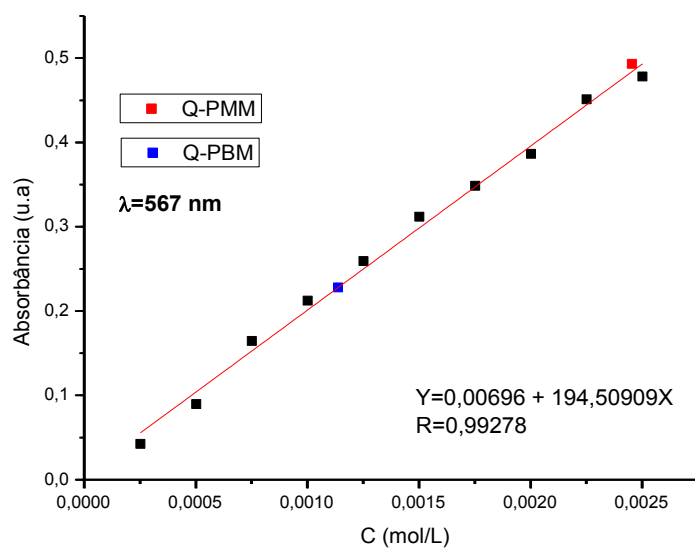
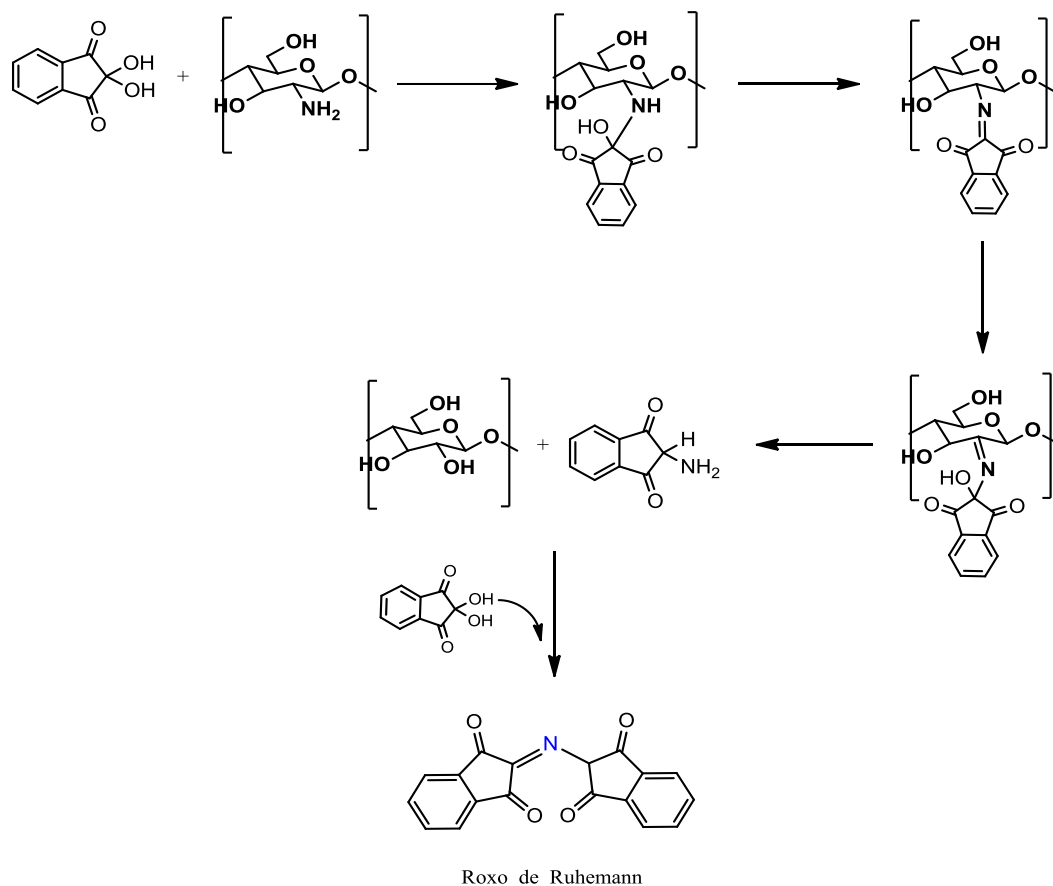


Figura 3.5: Esquema reacional da formação do roxo de Ruheman pela reação entre a quitosana e ninidrina.



No caso da reação entre a ninidrina e a quitosana (figura 3.5), reagiu-se cerca de 20,0 mg de quitosana de baixo e peso molecular médio respectivamente com 1,0 mL da solução ninidrina. O pH da mistura reacional foi controlado com tampão fosfato (pH= 6,0). Estudos preliminares indicaram que o melhor tempo de reação foi 50 minutos. Desse modo, esse foi o tempo que a reação permaneceu sobre agitação e temperatura de 90 °C. Ao fim das reações, alíquotas de 150 µL foram diluídos para 4,0 mL, em seguida foram realizadas as medidas no espectrofotômetro de absorção no UV-vis observando-se a banda de absorção característica com máximo em 567 nm. A partir do máximo de absorção em cada reação obteve-se as absorbâncias. As quantidades de grupos NH₂ da quitosana de baixo e peso molecular médio foram relacionadas com as respectivas absorbâncias de acordo com a lei de Lambert-Beer.

3.4. Tratamento da quitosana

Antes das reações de modificação da quitosana foi realizado um procedimento com objetivo de tornar os grupos aminos mais acessíveis, facilitando as reações posteriores. Esse procedimento consiste em deixar a quitosana em contato com DMF sobre agitação. Deste modo, aproximadamente 6,0 g de quitosana de peso médio molecular (QPM) com grau de desacetilação entre 75 a 85%, foi seca em linha de vácuo a 60 °C durante 12 horas. Em seguida, o material foi colocado em contato com DMF por 24 horas a uma temperatura de aproximadamente 50 °C e agitação magnética em um sistema fechado. Esse mesmo procedimento foi adotado para a quitosana de peso molecular baixo (QPB).

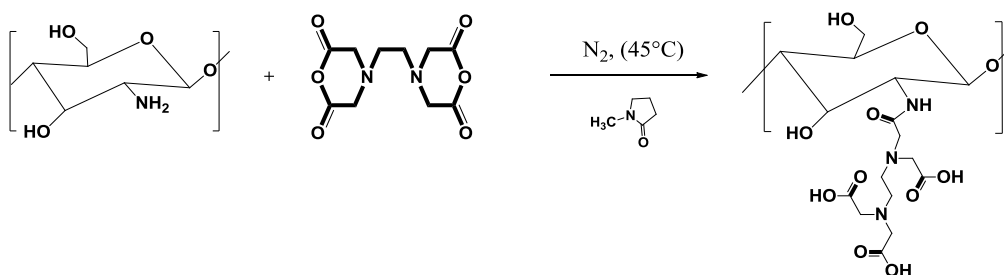
3.5. Reação de modificação da quitosana com o EDTA.

A reação de imobilização do dianidrido de EDTA na superfície quitosana precursora ([figura 3.6](#)) foi realizada utilizando um sistema semelhante aquele empregado para a síntese do dianidrido de EDTA. Neste caso, 6,0 g da quitosana (3,13 mmol de grupos aminos) previamente tratada com DMF reagiu com um excesso de dianidrido de EDTA 4,17 g do dianidrido de EDTA (aproximadamente 0,016 mol). O dianidrido de EDTA foi dissolvido em 70 mL de N-metil-2 - Pirrolidona, a uma temperatura de aproximadamente 50 °C em atmosfera de nitrogênio. O sistema permaneceu sob agitação magnética durante 15 minutos. Após a dissolução do dianidrido de EDTA, adicionou-se a quitosana pura (QPM) ao sistema reacional, o qual foi mantido sob agitação magnética durante 24 horas em atmosfera de nitrogênio. Ao término da reação, a matriz de quitosana quimicamente modificada com EDTA foi nomeada de QPM-EDTA, o material foi filtrada e lavada com a N-metil-2-Pirrolidona a 50 °C, em seguida o produto reacional foi transferido para um béquer de 250 mL contendo água deionizada, esse material ficou em agitação durante aproximadamente 1 hora, após essa etapa, o material foi filtrado e lavado com uma solução de bicarbonato de sódio (0,1 mol·L⁻¹). Esse procedimento com a água foi realizado com o intuito de abrir os anidridos ligados a quitosana, e a lavagem com o bicarbonato de sódio foi necessário para retirar o EDTA que não reagiu com a quitosana. Finalmente,

o material foi filtrado e posteriormente seco em linha de vácuo a uma temperatura de 50 °C, durante 12 horas.

O mesmo procedimento utilizado na reação de modificação da quitosana de peso molecular médio foi adotado para as reações de modificação da quitosana de peso molecular baixo (QPB), o produto desta reação foi nomeado de QPB-EDTA.

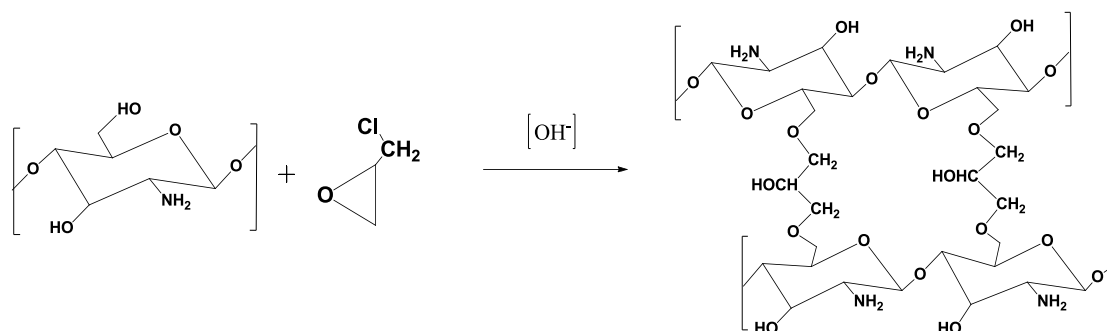
Figura 3.6: Reação de modificação da quitosana com dianidrido de EDTA.



3.6. Reação de Reticulação da quitosana.

A reação de reticulação foi realizada tendo a epícloridrina como agente reticulante. Assim, 6,0 g de quitosana de peso médio molecular (QPM) foi adicionada em um balão contendo 100,0 mL de uma solução de epícloridrina em hidróxido de sódio (0,001 mol/L). Então a mistura reacional permaneceu em agitação magnética durante 3h a uma temperatura de 50 °C. O sólido obtido (QPM-EPH) foi filtrado e seco a 60 °C sob pressão reduzida. Essa mesma reação foi realizada na superfície da quitosana de peso baixo molecular, o produto desta reação foi denominado (QPB-EPH). Um esquema da reação de reticulação da quitosana com a epícloridrina está ilustrado na [figura 3.7](#).

Figura 3.7: Esquema da reação de reticulação da quitosana com a epiclorigrina.



3.7. Reação de modificação da quitosana (QPM-EPH e QPB-EPH) com o EDTA.

As reações de modificação da quitosana (QPB-EPH e QPM-EPH) com o dianidrido de EDTA foram realizadas utilizando a mesma metodologia adotada para as reações de modificação da quitosana precursoras (QPB e QPM). Ao fim das reações foram obtidos os materiais QPM-EPH-EDTA e QPB-EPH-EDTA.

3.8. Síntese dos cloretos de lantanídeos

Primeiramente, preparou-se uma suspensão de 6,0 g do óxido do íon lantanídeo de fórmula Ln_2O_3 ($\text{Ln} = \text{Eu}$ e Gd) em aproximadamente 40,0 mL de água destilada utilizando-se um béquer de 250,0 mL. Essa suspensão foi agitada e aquecida a 80,0 °C em um agitador magnético. Em seguida, adicionou-se ácido clorídrico concentrado gota-a-gota sobre a suspensão até a obtenção de uma solução levemente turva, posteriormente essa solução foi filtrada e o pH determinado com papel indicador universal (pH ~3), então o pH foi reduzido até aproximadamente 1 pela adição de ácido clorídrico concentrado. Essa solução foi mantida sob aquecimento em banho maria com adição de água até seu pH chegar em 5, em seguida, a solução foi deixada em aquecimento até a evaporação completa da água, havendo formação do cloreto hexahidratado dos lantanídeos ($\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). O sal formado foi guardado em dessecadores contendo agentes secantes.

O cloreto de térbio foi preparado por um procedimento semelhante aquele usado na obtenção dos cloretos de Európio e Gadolínio. No entanto, algumas gotas de peróxido de hidrogênio foram adicionadas à suspensão do óxido de térbio antes da adição do ácido clorídrico. Esse procedimento é necessário para reduzir os íons Tb^{4+} presentes no óxido Tb_3O_4 a Tb^{3+} .

3.9. Adsorção do íon Ln^{3+} à quitosana modificada com EDTA

A adsorção dos íons Ln^{3+} na superfície dos materiais contendo o EDTA (QPB-EDTA, QPB-EPH-EDTA, QPM-EDTA e QPM-EPH-EDTA) foi realizada com aproximadamente 2,5 g dos respectivos materiais funcionalizados, os quais foram colocados em contato com soluções (0,1 M) dos íons Ln^{3+} (Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+}) durante 24h (figura 3.8). Após a complexação dos respectivos íons à superfície, as amostras foram exaustivamente lavadas com água e etanol. Esse procedimento foi realizado para remover os íons Ln^{3+} que não foram complexados pelo EDTA, mas interagem com a superfície da quitosana. É importante salientar, que apesar desses materiais terem complexados os íons lantanídeos Eu^{3+} e Tb^{3+} eles não apresentam luminescência quando expostos a radiação UV. Neste contexto, uma segunda classe de ligantes faz-se necessário, para substituir as moléculas de água e aumentar a intensidade de luminescência dos íons Ln^{3+} .

Figura 3.8: Processo de adsorção dos íons Ln^{3+} em mesa agitadora.



3.10. Coordenação de ligantes β -dicetonatos

Os ligantes β -dicetonatos foram coordenados aos íons lantanídeos nos complexos com EDTA (EDTA-Ln^{3+}) presentes nas matrizes de quitosana de baixo e médio peso molecular (QPB-EDTA-Ln^{3+} , QPM-EDTA-Ln^{3+} , $\text{QPB-EPH-EDTA-Ln}^{3+}$ e $\text{QPM-EPH-EDTA-Ln}^{3+}$). Assim, aproximadamente 500 mg de cada matriz de quitosana foram adicionadas às soluções etanólicas dos ligantes ACAC, DBM, BZAC e TTA em meio levemente básico. A mistura foi mantida à temperatura ambiente e agitada mecanicamente durante 24 horas. Depois disso, o sólido foi filtrado, lavado com água desionizada e etanol, e seco sob pressão reduzida. Os materiais resultantes foram nomeados (QPB-EDTA-Ln^{3+} - β -dicetona, QPM-EDTA-Ln^{3+} - β -dicetona, $\text{QPB-EPH-EDTA-Ln}^{3+}$ - β -dicetona e $\text{QPM-EPH-EDTA-Ln}^{3+}$ - β -dicetona).

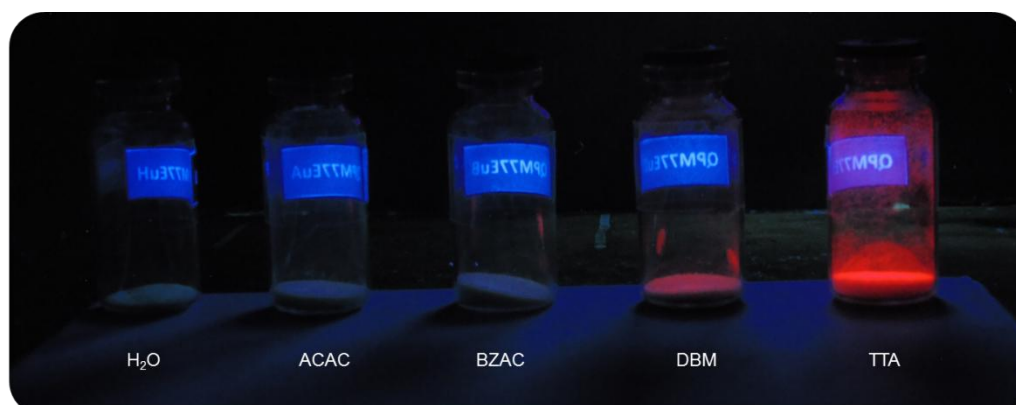
Foi observado que as matrizes de quitosana contendo o complexo de EDTA-Eu^{3+} -TTA exibiam alta intensidade de luminescência quando expostas à radiação **UV** conforme ilustrado na [figura 3.9](#). Já as matrizes de quitosana contendo os complexos de EDTA-Eu^{3+} -DBM e EDTA-Eu -BZAC apresentaram menores intensidades de luminescência quando comparadas aos sistemas de EDTA-Eu -TTA. As matrizes contendo os complexos de EDTA-Eu -ACAC e $\text{EDTA-Eu-H}_2\text{O}$ não apresentaram luminescência quando excitadas com radiação UV [figura 3.10](#). Este comportamento

está associado entre outros fatores à capacidade dos ligantes β -dicetonatos em atuar como boas antenas. De modo que, a escolha dos ligantes β -dicetonatos está associada aos suas características de atuarem como boas antenas, transferindo energia eficientemente para os íons Ln^{3+} , um estudo mais detalhado sobre as propriedades fotoluminescentes dos materiais foi realizado e encontra-se no capítulo 5 deste trabalho.

Figura 3.9: Luminescência das diferentes matrizes de quitosana contendo o complexo EDTA-Eu-TTA QPB-EDTA-Eu-TTA, QPM-EDTA-Eu-TTA, QPB-EPH-EDTA-Eu-TTA e QPM-EPH-EDTA-Eu-TTA.



Figura 3.10: Luminescência da matriz de quitosana QPM-EPH-EDTA-Eu-L com diferentes ligantes, em que L= H_2O , ACAC, BZAC, DBM e TTA.



A [figura 3.11](#) mostra o esquema da reação de formação do complexo de EDTA-Eu-TTA sobre a quitosana normal e a [figura 3.12](#) exibe uma ilustração do complexo EDTA-Eu-TTA sobre a quitosana reticulada com epícloridrina (EPH).

Figura 3.11: Esquema da reação de complexação dos íons Ln^{3+} e coordenação dos β -dicetonatos.

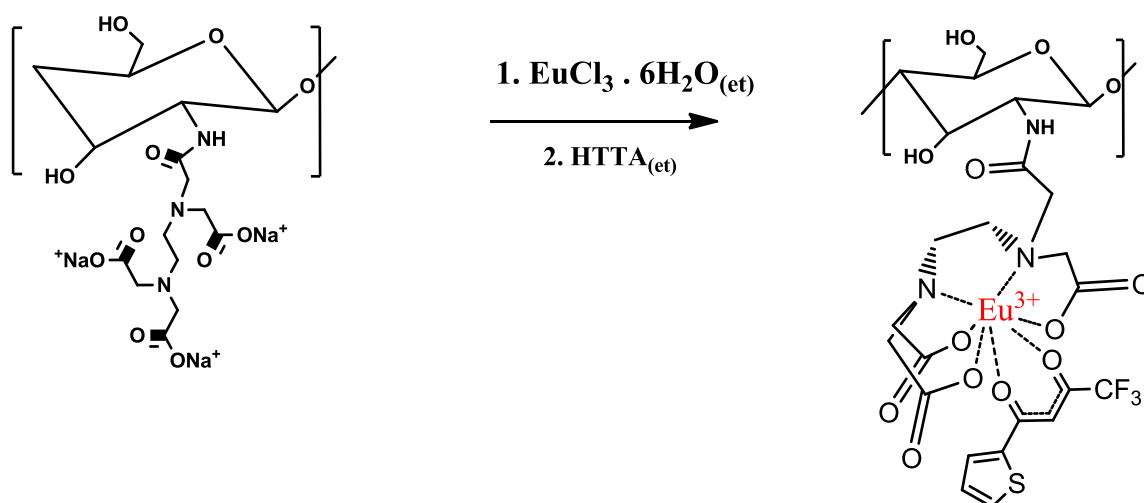
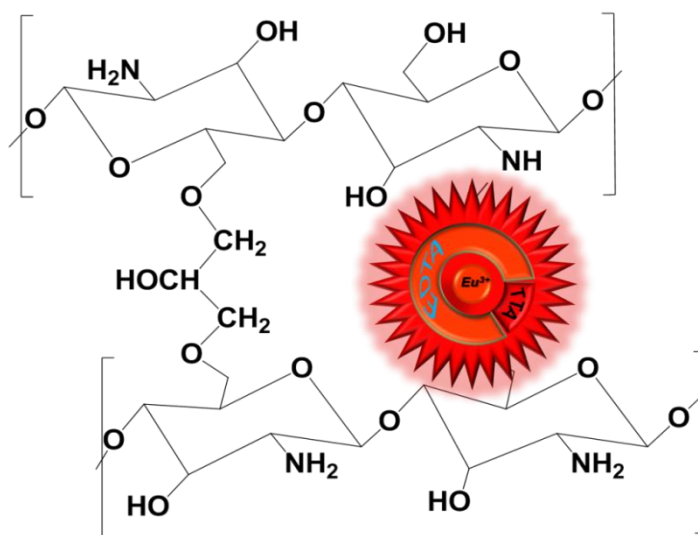


Figura 3.12: Esquema ilustrando o complexo EDTA-Eu-TTA ligado à superfície da quitosana reticulada com epícloridrina.



3.11. Medidas Instrumentais

3.11.1 Análises Elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio

As análises elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio das matrizes de quitosana precursora, reticulada com epícloridrina (EPH), funcionalizada com EDTA e contendo os complexos (EDTA-Eu-TTA) covalentemente ligados a superfície, foram realizadas utilizando-se um microanalisador CHN, modelo 2400 Perkin Elmer, pertencente à Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

3.11.2 Espectroscopia de absorção na região UV-VIS

Os espectros de absorção na região do UV-VIS durante a quantificação dos grupos aminos da quitosana foram registrados usando-se um espectrofotômetro U3000 UV-3600 Shimadzu pertencente ao Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química da UFPB.

3.11.3 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados no espectrofotômetro FTIR, modelo IRPrestige-21 da Shimadzu, pertencente ao Laboratório de Química Orgânica Medicinal do Departamento de Química da UFPB, com o uso de pastilhas de KBr como suporte para as amostras.

3.11.4. Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas (TG/DTG) foram obtidas em uma termobalança Du Pont 951, interfaciada ao computador Du Pont, modelo 9900, a uma razão de aquecimento programada em 5 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. A faixa de temperatura utilizada foi de 25- 900 °C. Esse equipamento é pertencente ao Laboratório de Combustíveis e Materiais (LACOM) do Departamento de Química da UFPB.

3.11.5 Espectroscopia de Luminescência

Os espectros de excitação e emissão foram registrados utilizando-se um espectrofluorímetro FLUOROLOG 3-HORIBA, com monocromadores duplos SPEX 1692 e como fonte de excitação uma lâmpada de Xenônio de 450 W. Enquanto que as curvas de decaimento de luminescência foram registradas no intervalo de 0,04 a 7 ms, utilizando-se um fosforímetro SPEX 1934D acoplado ao espectrofluorímetro FLUOROLOG 3. Todos os dados de luminescência foram registrados à temperatura ambiente coletando-se a luminescência em ângulo reto. Deve-se ressaltar que os espectros de luminescência (emissão e excitação) e as curvas de decaimento foram controlados pelo programa computacional FLUORESCENCE e tratados no programa OriginPro 8®. Os equipamentos utilizados nestas medidas pertencem ao Laboratório de Terras Raras (BSTR) do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

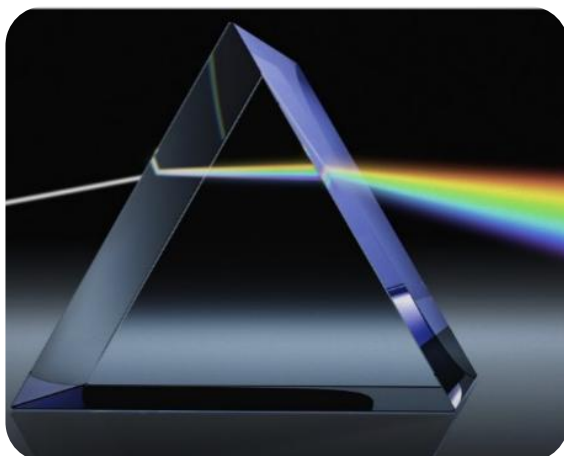
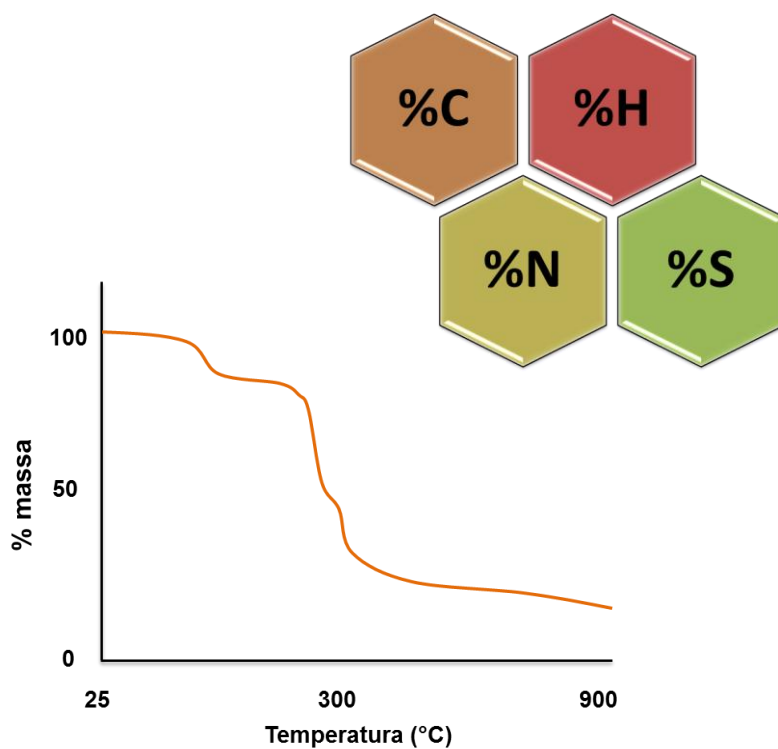
Capítulo 4

4. Resultados e Discussão

4.1 Análise elementar

4.2 Espectroscopia de Absorção no Infravermelho

4.3 Análise Termogravimétrica



4. Resultados e Discussão

4.1 Análise elementar

A partir das análises elementares foram determinadas as quantidades de carbono, nitrogênio e hidrogênio presentes nas amostras de quitosana de baixo e médio pesos moleculares precursoras e com as superfícies modificadas com epícloridrina e com EDTA. Além disso, foram também determinadas as quantidades desses elementos nos materiais contendo os complexos de Eu^{3+} com o ligante TTA, covalentemente ligados às superfícies. A [tabela 4.1](#), apresenta os valores das porcentagem em massa de C H e N e as razões C/N em unidades de mmol por grama de amostra.

Tabela 4.1: Dados de análises elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio das amostras de quitosana precursoras de baixo (QPB) e médio pesos moleculares (QPM), modificadas com epícloridrina e EDTA e contendo os complexos de Eu^{3+} com o ligante TTA.

MATERIAL	COMPOSIÇÃO			C	N	C/N
	%C	%H	%N	mmol/g	mmol/g	---
QPB-P	39,79	7,04	7,29	33,13	5,2	6,37
QPB-EDTA	38,24	6,45	7,08	31,84	5,05	6,3
QPB-EPH	42,03	6,45	5,48	34,99	3,91	8,94
QPBEPH-EDTA	36,75	5,55	5,61	30,6	4,01	7,64
QPB-EDTA-EU-TTA	36,22	6,62	6,79	30,16	4,85	6,22
QPBEPH-EDTA-EU-TTA	40,43	6,55	6,01	33,66	4,29	7,85
QPM-P	41,5	7,29	7,52	34,55	5,37	6,44
QPM-EDTA	40,54	7,00	7,65	33,75	5,46	6,18
QPM-EPH	41,72	6,77	5,53	34,73	3,95	8,8
QPMEPH-EDTA	43,97	6,75	6,15	36,61	4,39	8,34
QPM-EDTA-EU-TTA	35,53	6,50	6,71	29,58	4,79	6,18
QPMEPH-EDTA EU-TTA	39,62	5,99	5,44	32,99	3,88	8,49

Como pode ser observado, (tabela 4.1) ocorre nitidamente um aumento na razão C/N das amostras de quitosana que foram submetidas ao processo de reticulação com a epícloridrina (QPB-EPH e QPM-EPH), evidenciando a eficiência na modificação das superfícies do material. Essa análise baseia-se no fato de que a molécula de epícloridrina não possui átomos de nitrogênio na sua estrutura. Assim, o aumento da razão C/N observado nas superfícies reticuladas, quando comparados com os dados das amostras de quitosana precursoras, reflete a modificação da superfície.

Os dados da Tabela 4.1 também demonstram um aumento na razão C/N para as amostras de quitosana reticuladas com epícloridrina e funcionalizadas com EDTA (QPBEPH-EDTA e QPMEPH-EDTA), evidenciando a ligação do EDTA na superfície do material. Além disso, os dados indicam que o processo de funcionalização é mais eficiente na amostra de quitosana de peso molecular médio.

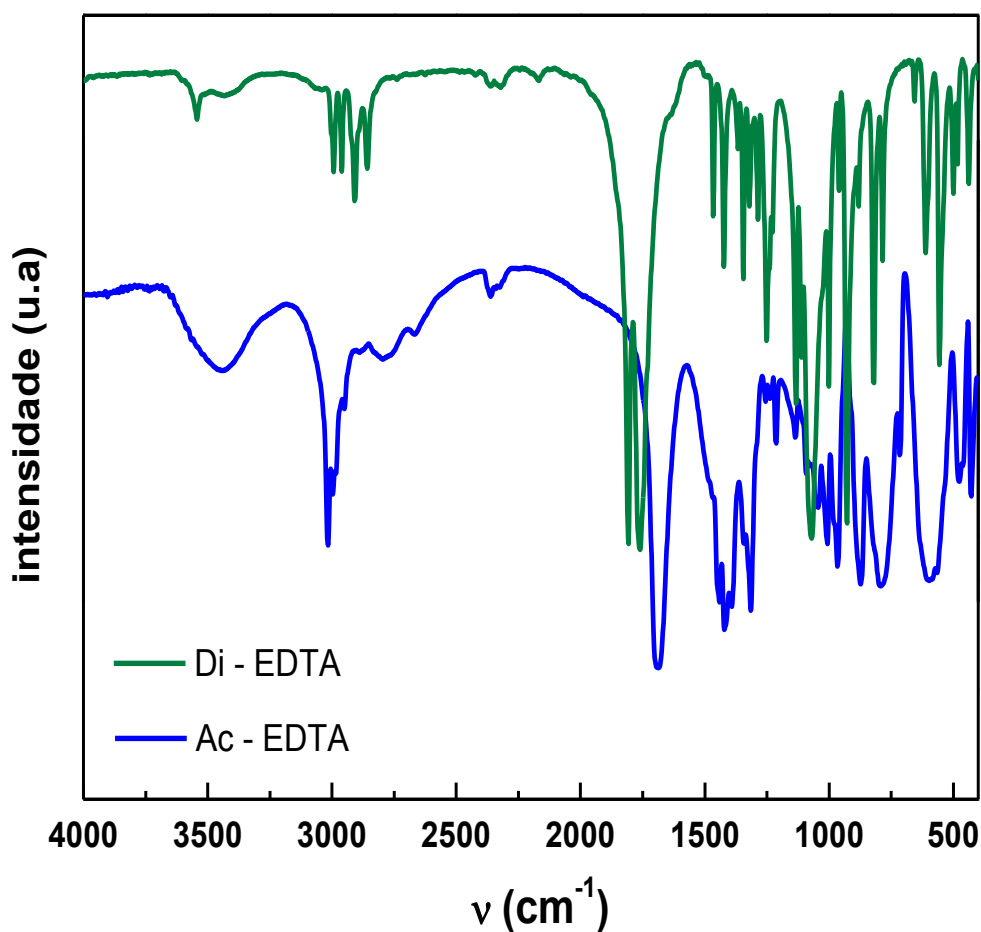
Na tentativa de investigar a quantidade de ligante antena coordenado ao centro metálico, tentou-se determinar as porcentagens de enxofre nas amostras contendo o complexo de Eu^{3+} com o ligante TTA. No entanto, os valores encontravam-se abaixo do limite inferior de detecção da técnica (0,3 %). Esse resultado indica que a quantidade de complexo EDTA-Eu-TTA na superfície do material é inferior a 0,0135 mmol/g do material. No entanto, essa quantidade de complexo é suficiente para fornecer alta intensidade de luminescência ao material, tornando-o promissor para aplicações.

4.2. Espectroscopia Vibracional de Absorção no Infravermelho

4.2.1. Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho dos Compostos

O dianidrido de EDTA obtido a partir do ácido de EDTA foi caracterizado por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV). Os espectros IV do dianidrido de EDTA e do ácido precursor foram registrados em pastilha de KBr e estão mostrados na [figura 4.1](#).

Figura 4.1: Espectros de absorção na região do infravermelho: (a) Ácido de EDTA, b) Dianidrido de EDTA.



O espectro do ácido de EDTA mostra uma banda na região de 1700 cm^{-1} que é atribuída ao estiramento ($\text{C}=\text{O}$). Em torno de 1310 cm^{-1} pode ser observada uma

banda referente ao estiramento (C-O). Por outro lado, o espectro do dianidrido de EDTA ([figura 4.1](#)) apresenta duas bandas, uma na região de 1810 cm^{-1} e outra na região de 1740 cm^{-1} , as quais são atribuídas aos estiramentos assimétricos e simétricos da carbonila (C=O), respectivamente. Além disso, podem ser observadas múltiplas bandas características de estiramento (C-O) que ocorre na região 1070 cm^{-1} . Esses resultados evidenciam a formação do dianidrido de EDTA ([NAKAMOTO, 2009](#); [CAPRETTA, 1995](#)).

Os espectros de absorção na região do infravermelho das amostras de quitosana precursora (QPB e QPM) e funcionalizadas (QPBEPH, QPBEDTA, QPBEPH-EDTA, QPMEPH, QPMEDTA e QPMEPH-EDTA) estão apresentados nas [figuras 4.2 e 4.3](#). Como pode ser observado, os espectros das amostras QPB e QPM ([figuras 4.2 e 4.3](#)) exibem uma banda larga em 3400 cm^{-1} que é atribuída aos estiramentos dos grupos hidroxilas (OH), a região de 1650 cm^{-1} apresenta uma banda característica da ligação C=O de amida, sendo esta uma contribuição dos grupos N-acetil remanescentes da quitina, e uma banda intensa em 1051 cm^{-1} que é associada ao estiramento C-O-C do anel glicopiranosídeo, respectivamente ([DE BRITO, 2007](#)).

Quando os espectros IV das amostras QPB-EDTA e QPM-EDTA são comparadas com aquelas das amostras precursoras, observa-se o surgimento de uma banda em aproximadamente 1745 cm^{-1} atribuído ao estiramento assimétricos dos grupos carbonila $\nu_s(\text{C=O})$ do EDTA ligados no biopolímero. Uma análise dos espectros IV das amostras QPBEPH-EDTA e QPMEPH-EDTA, demonstram um aumento significativo na intensidade relativa dessa banda. Outra banda que surge com maior intensidade nos espectros dessas amostras é aquela 1400 cm^{-1} que está associada ao estiramento simétrico ácido carboxílico ($\nu_s(\text{COO}^-)$). Esse resultado indica que a reticulação da superfície com epícloridrina é uma etapa importante para aumentar a eficiência de funcionalização do ligante EDTA na superfície da quitosana. Neste caso, os grupos amino tornam-se mais disponíveis para reagir com o dianidrido de EDTA.

Figura 4.2: Espectros na região do infravermelho da quitosana de peso molecular baixo precursora (QPB), funcionalizada com dianidrido de EDTA (QPB-EDTA), reticulada com epicloridrina (QPB-EPH) e reticulada e funcionalizada com EDTA (QPB-EPH-EDTA).

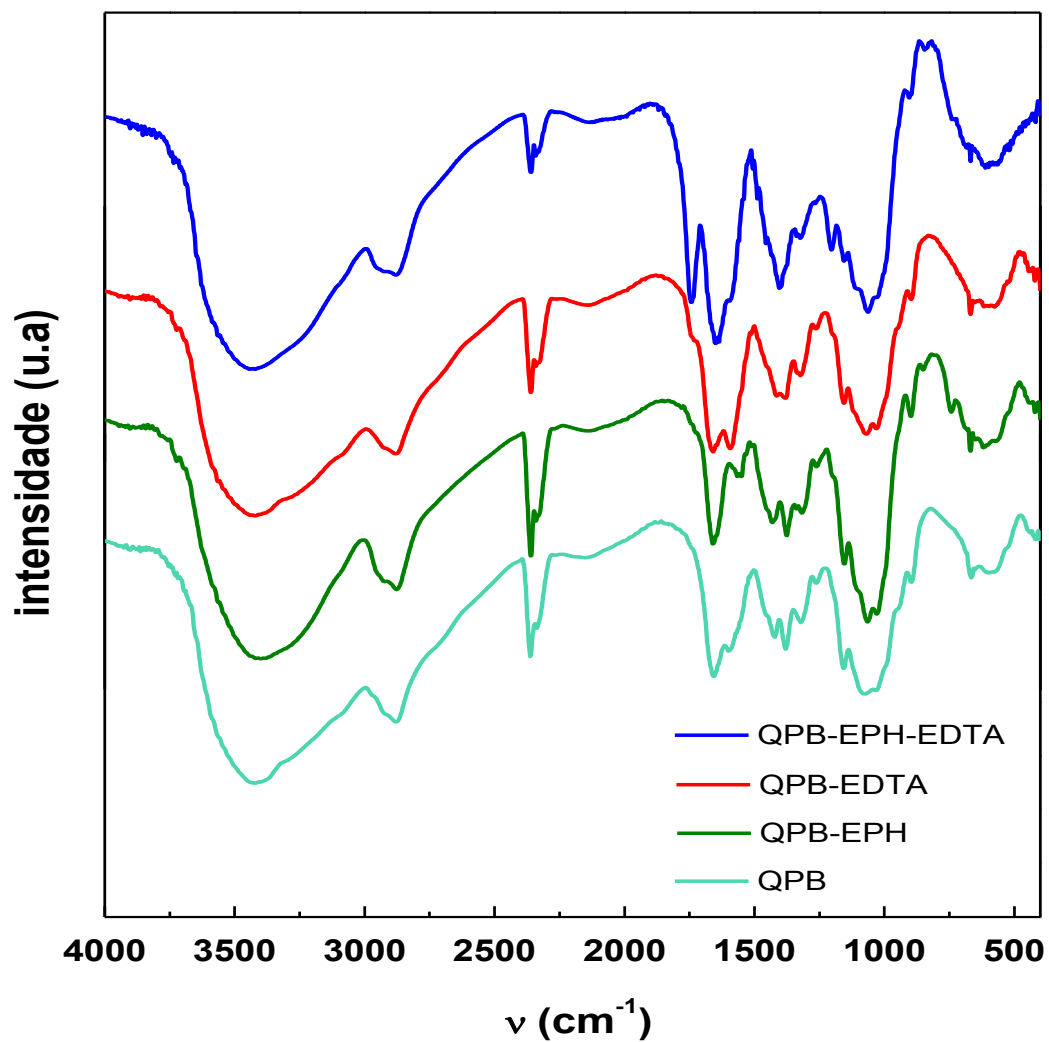
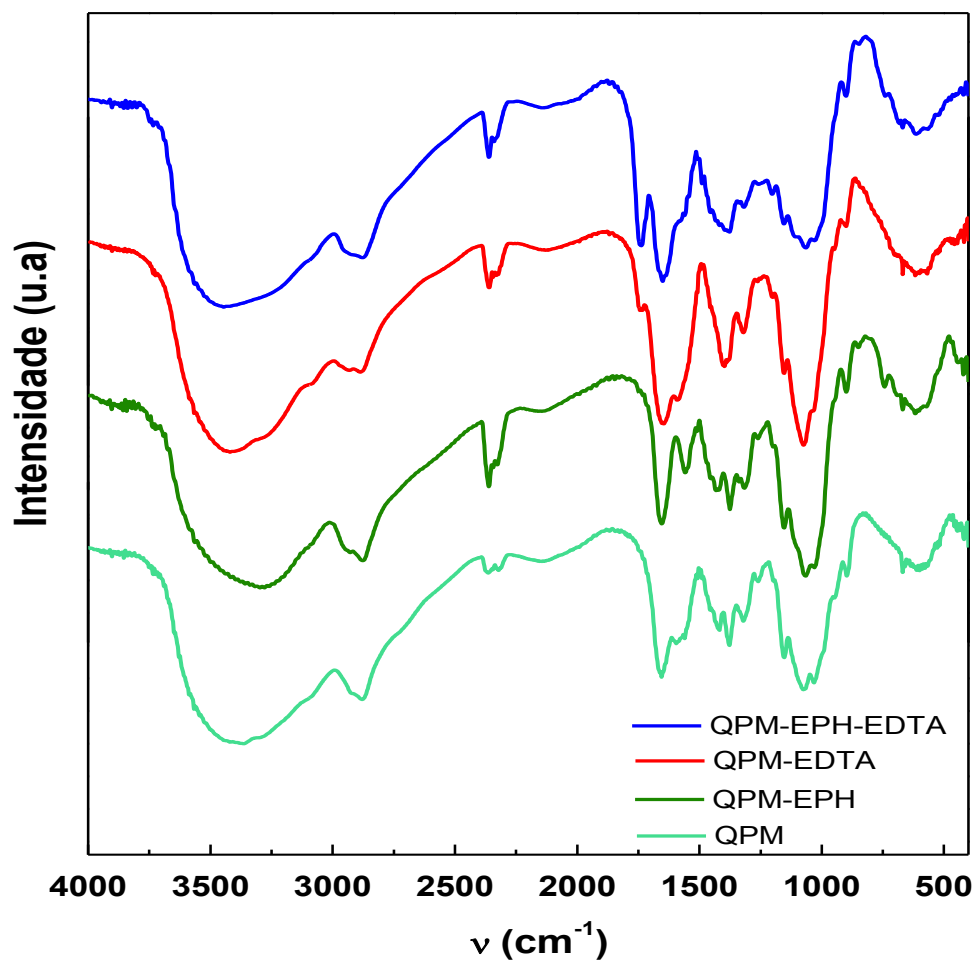


Figura 4.3: Espectros na região do infravermelho da quitosana de peso molecular médio precursora (QPM), funcionalizada com dianidrido de EDTA (QPM-EDTA), reticulada com epícloridrina (QPM-EPH) e reticulada e funcionalizada com EDTA (QPM-EPH-EDTA).



4.3. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas TG/DTG têm sido bastante empregadas para determinar a estabilidade térmica de materiais poliméricos, tanto os naturais como os sintéticos. Além disso, podem fornecer algumas informações importantes acerca da modificação química da superfície do material.

As curvas termogravimétricas de TG/DTG obtidos para as amostras de quitosana precursoras de peso molecular baixo, reticuladas, funcionalizadas com EDTA e reticuladas e funcionalizadas com EDTA estão representados nas [figuras 4.4 a 4.7](#) respectivamente. Verifica-se que as curvas TG/DTG das amostras de quitosana exibem perfis semelhantes, indicando que as mesmas sofrem processos de decomposição térmica semelhantes. De um modo geral, as curvas (DTG) as amostras de quitosanas puras e modificadas apresentam dois picos distintos. O primeiro evento de perda de massa compreende no intervalo de temperatura 25-135 °C pode ser atribuído ao processo de desidratação referente à perda de moléculas de água na superfície das amostras. Considerando que esse processo de desidratação inicia abaixo de 100°C, as moléculas de água estão fisicamente adsorvidas na superfície ou interagindo com os grupos hidroxil e amino por meio de ligações de hidrogênio ([PEREIRA, 2013](#))

Comparando-se as curvas TG/DTG da amostra de quitosana QPB-EPH com aquela da amostra precursora ([tabela 4.2](#)), observa-se que ocorreu uma diminuição significativa na porcentagem de massa de aproximadamente 2 vezes. Esse resultado reflete a diminuição dos grupos OH na superfície do material, ocasionada pela reação desses grupos com a epícloridrina. Por outro lado, a porcentagem de água adsorvida volta a aumentar quando a superfície QPB-EPH é funcionalizada com o dianidrido de EDTA, resultando no sistema QPB-EPH-EDTA. Esse aumento deve-se à presença de grupos carboxilatos do derivado de EDTA, os quais atuam como sítios para a formação de ligações de hidrogênio entre as moléculas de água e a superfície do material. Por outro lado, nenhuma mudança significativa é observada entre as porcentagens do processo de desidratação entre o sistema QPB-EDTA e o material precursor. Neste caso, apesar da substituição de um grupo NH₂ por vários grupos carboxilatos, efeitos estéreos na superfície podem diminuir interações de espécies externas com a mesma.

O segundo estágio de perda de massa das amostras de quitosana de peso molecular baixo compreende o intervalo de temperatura de 170-485 °C. A perda de massa nesse intervalo de temperatura é atribuída aos processos de despolimerização e decomposição de unidades acetiladas e desacetiladas do polímero, onde ocorre a degradação térmica do anel glicopiranosose (TANG; WANG; DONGHUA, 2005). Esses processos são responsáveis pelas maiores perdas de massa do material. E neste segundo estágio de perda de massa que ocorrem as principais diferenças entre as curvas TG/DTG dos materiais funcionalizados quando comparados com os sistemas precursores, evidenciando que o processo de funcionalização pode alterar a estabilidade térmica do material.

A curva DTG do material QPB-EPH mostra um deslocamento no pico de decomposição do anel glicopiranosídeo para menor temperatura (230 °C) em relação à quitosana precursora (288 °C). Esse comportamento pode ser atribuído à diminuição nas interações intermoleculares causadas pelo processo de reticulação, em que a epícloridrina se liga aos grupos hidroxilas, promovendo uma separação entre as cadeias paralelas da quitosana.

Fazendo uma análise comparativa da quitosana de peso molecular baixo (QPB) funcionalizada com EDTA com a precursora (QPB) pode-se notar que também ocorre uma diminuição no pico de decomposição do segundo estágio. No entanto, essa diminuição é somente de 20 °C, evidenciando que a funcionalização dos grupos aminos na superfície da quitosana com o dianidrido EDTA não promove alterações significativas na estabilidade do material. Esse mesmo comportamento é observado quando as curvas DTG do material (QPB-EPH-EDTA) e comparado com a quitosana reticulada (QPB-EPH) em que ocorreu somente um pequeno acréscimo no pico da DTG de ~15 °C para o material funcionalizado com EDTA.

A última etapa de decomposição térmica é iniciada antes do final do segundo estágio e se estende a temperaturas acima de 900 °C. O resíduo final até temperatura de 900 °C é em torno de 12% na quitosana (QPB), 16% (QPB-EPH), 5% (QPB-EDTA) e 8% (QPB-EPH-EDTA). Como pode ser observado ocorre um decréscimo na quantidade de resíduo quando a superfície é funcionalizada com EDTA. Esse resultado está provavelmente associado à facilidade de decomposição térmica do produto de degradação do segundo estágio da quitosana com resíduos da decomposição do EDTA.

Figura 4.4: Curvas TG/DTG da quitosana precursora de peso molecular baixo (QPB), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂.

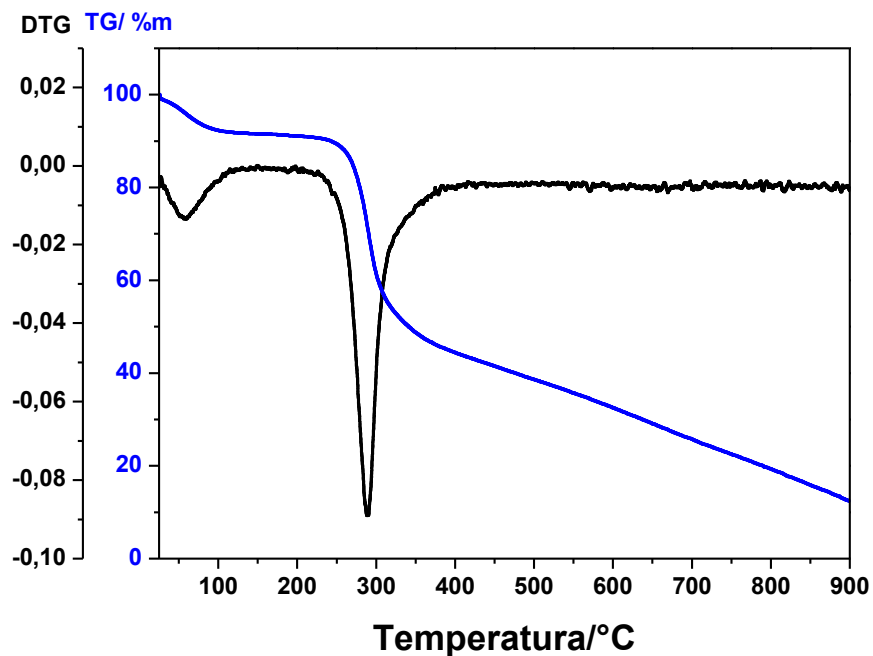


Figura 4.5: Curvas TG/DTG da quitosana de peso molecular baixo reticulada com epícloridrina (QPB-EPH), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂.

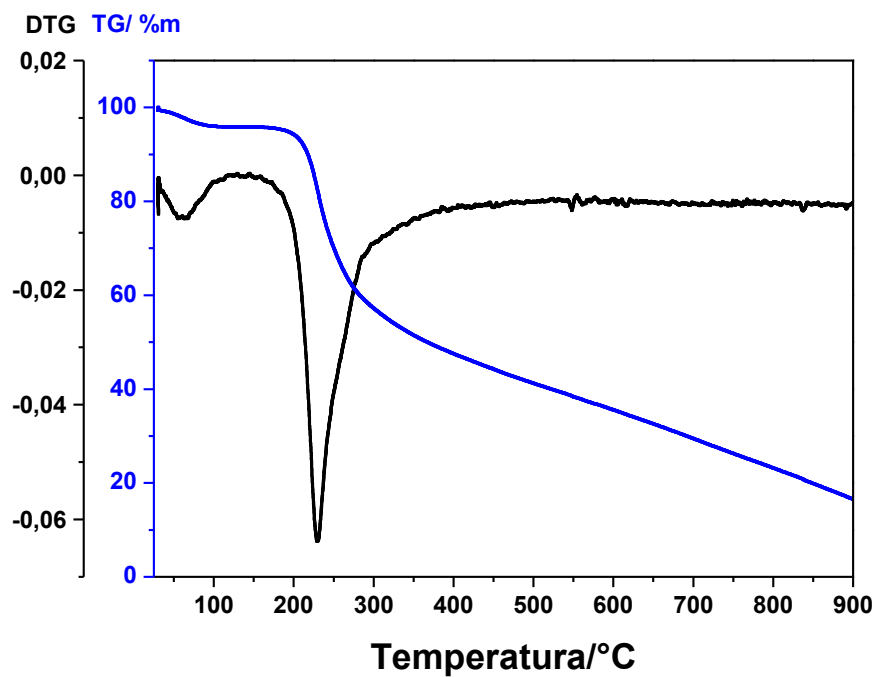


Figura 4.6: Curvas TG/DTG da quitosana de peso molecular baixo funcionalizada com dianidrido de EDTA (QPB-EDTA), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂.

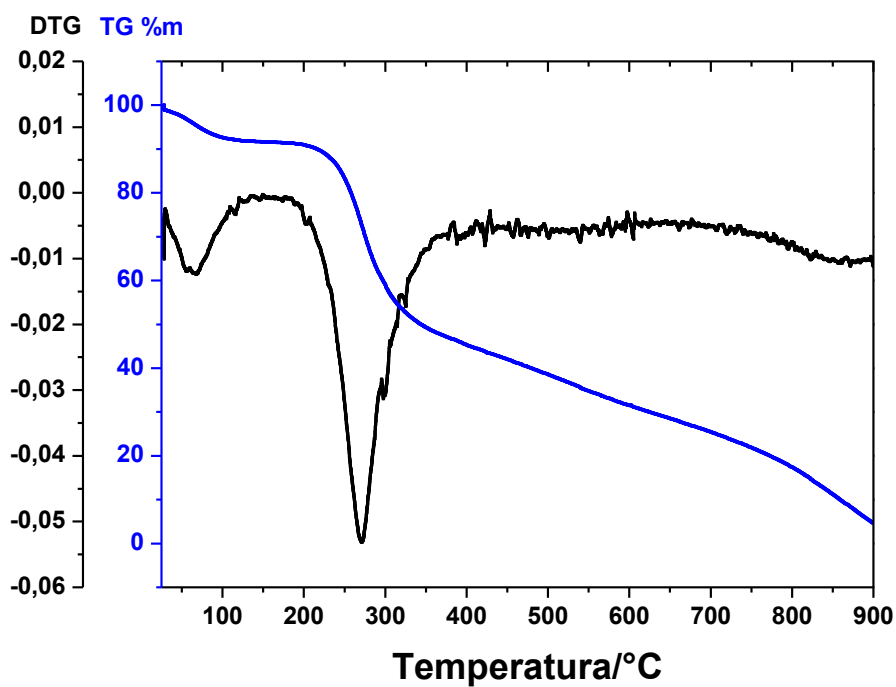
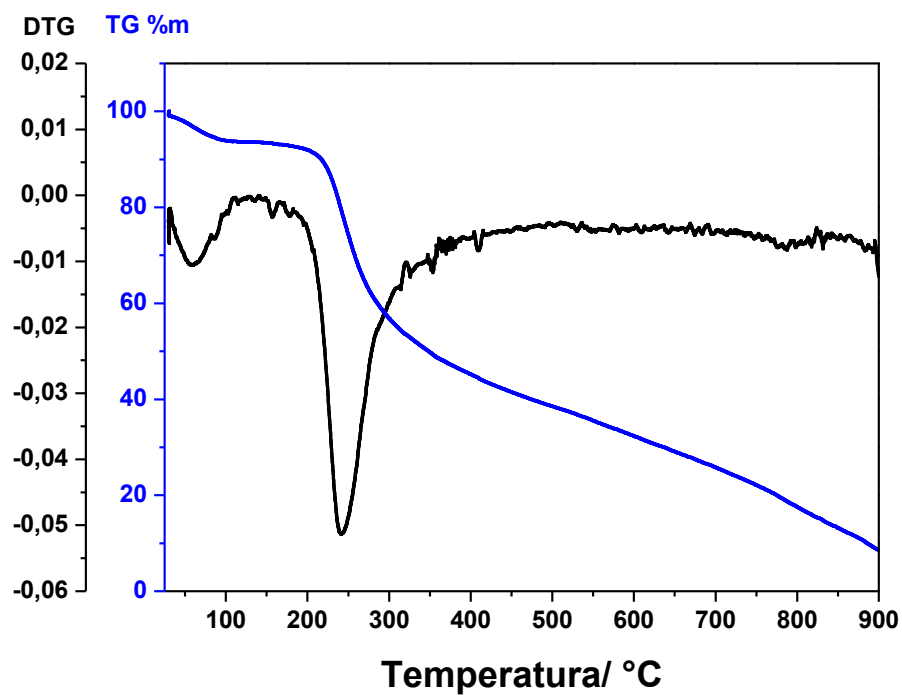


Figura 4.7: Curvas TG/DTG da quitosana de peso molecular baixo reticulada com epícloridrina e funcionalizada com dianidrido de EDTA (QPB-EPH-EDTA), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂.



As curvas de TG e DTG das amostras de quitosana precursora de peso molecular médio (QPM), (QPM-EPH), (QPM-EDTA) e (QPM-EPH-EDTA) estão apresentadas nas [figuras 4.8-4.11](#).

De um modo geral, as amostras derivadas da quitosana de peso molecular médio apresentam curvas TG/DTG semelhantes àsquelas referentes à quitosana de peso molecular baixo. Deste modo, as amostras de quitosana de peso molecular médio também apresentam principalmente dois estágios de perda de massa, o primeiro estágio também é atribuído à desidratação do material. No entanto, a quitosana precursora QPM e seus derivados tiveram menores perdas de massa nesse primeiro estágio com valores em torno de 6.5% ([tabela 4.2](#)). Assim como aconteceu para a quitosana de peso molecular baixo, a quitosana de peso molecular médio também teve uma diminuição na temperatura do pico máximo de decomposição, essa superfície reticulada (QPM-EPH) quando modificada com EDTA também fica termicamente mais estável. No entanto, deve-se destacar que quando a o material precursor é reagido com o dianidrido de EDTA sem a presença de agente reticulante a estabilidade térmica do material não é significativamente alterada.

A quantidade de resíduo da quitosana precursora de peso médio molecular (QPM) está em torno de 12%, QPM-EPH 16%, QPM-EDTA 4% e 12% na (QPM-EPH-EDTA). De um modo geral esses valores demonstram que acima do segundo estágio de decomposição o comportamento durante a perda de massa dos resíduos tanto para quitosana QPB quanto a quitosana QPM são semelhantes.

Figura 4.8: Curvas TG/DTG da quitosana precursora de peso molecular médio (QPM), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂.

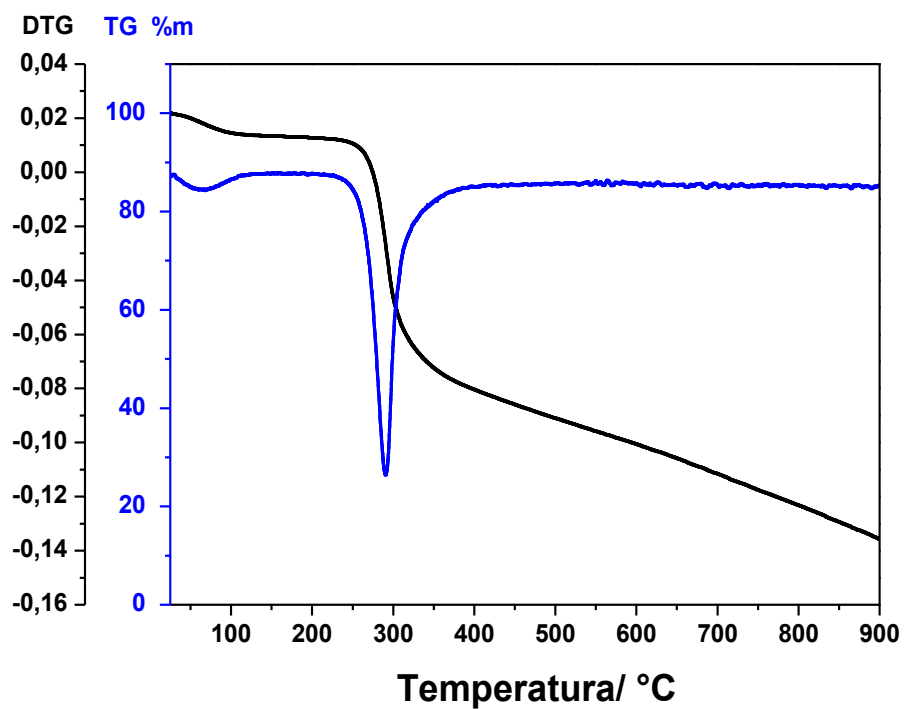


Figura 4.9: Curvas TG/DTG da quitosana de peso molecular médio reticulada com epícloridrina (QPM-EPH), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂.

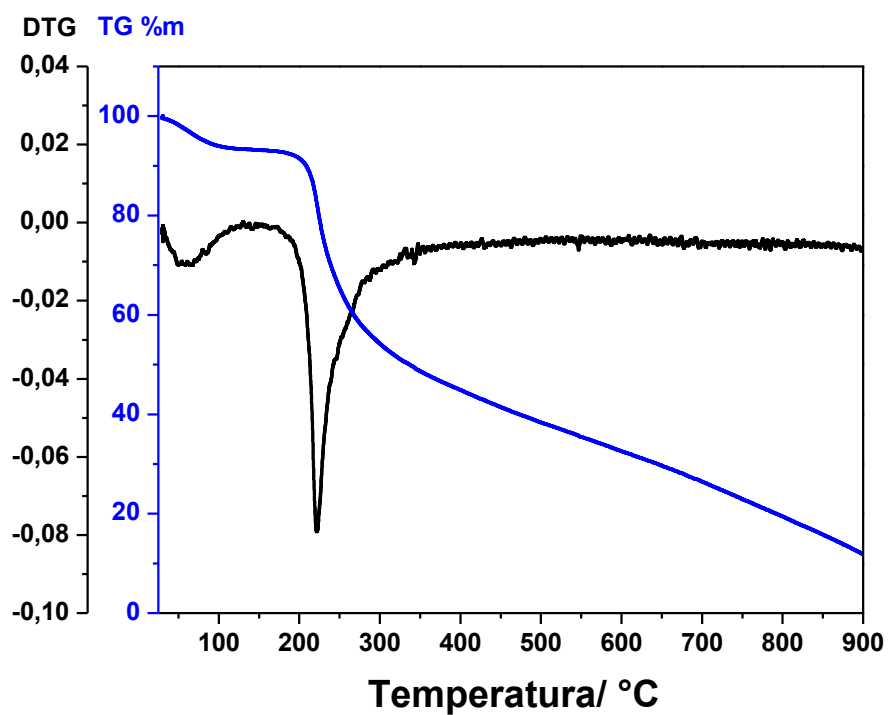


Figura 4.10: Curvas TG/DTG da quitosana de peso molecular médio funcionalizada com o dianidrido de EDTA (QPM-EDTA), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂.

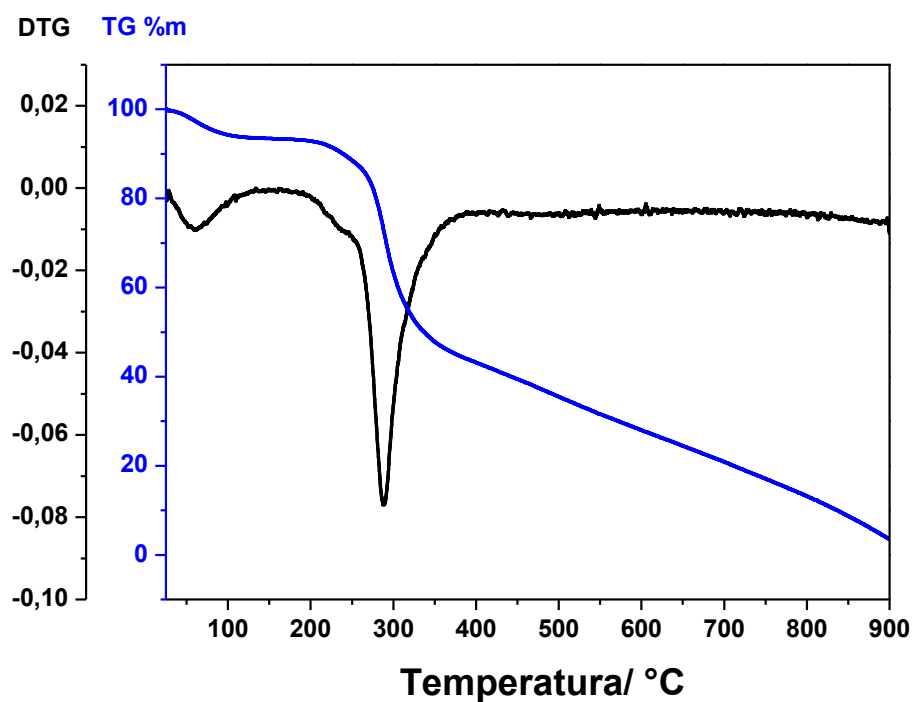


Figura 4.11: Curvas TG/DTG da quitosana de peso molecular médio reticulada com epícloridrina e funcionalizada com dianidrido de EDTA (QPM-EPH-EDTA), no intervalo de 25 a 900 °C obtidas sob atmosfera dinâmica de N₂.

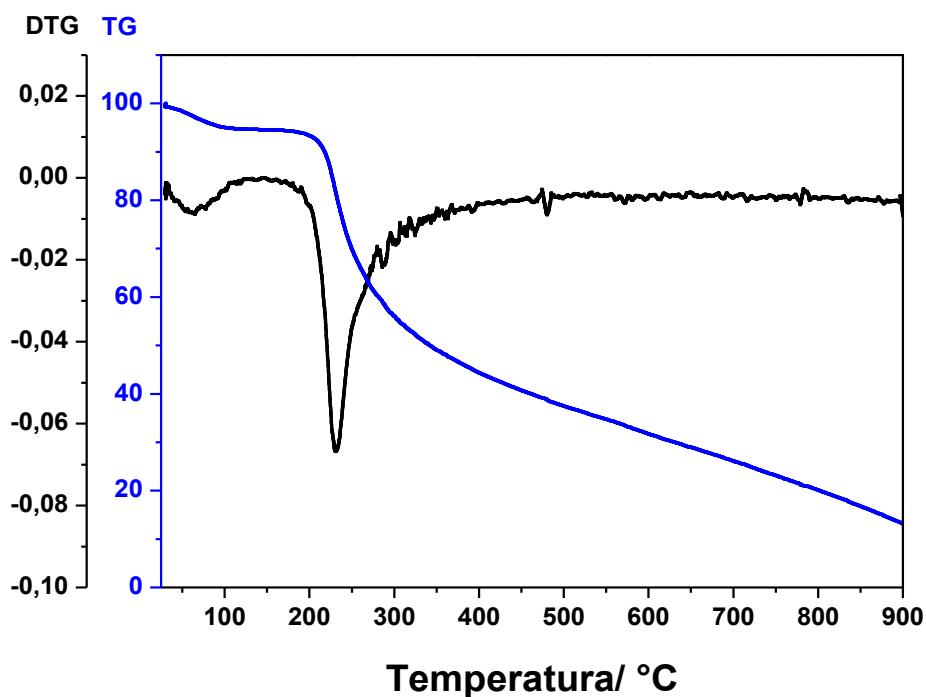


Tabela 4.2: Percentuais de perdas de massa (%m) através das curvas termogravimétricas nos estágios 1 e 2 das amostras de quitosana pura (QPB e QPM) e modificadas (QPB-EPH, QPB-EDTA e QPB-EPH-EDTA; QPM-EPH, QPM-EDTA e QPM-EPH-EDTA).

MATERIAL	Perda de massa					
	1º Estágio (°C)			2º Estágio (°C)		
	T_{inicial}	T_{final}	%m	T_{inicial}	T_{final}	%m
QPB-P	25	140	8,5	170	395	49,4
QPB-EPH	25	115	4,1	160	430	50,3
QPB-EDTA	25	146	8,4	181	432	48,4
QPBEPH-EDTA	25	140	6,5	160	485	53,5
QPM-P	25	130	4,5	230	437	54
QPM-EPH	25	142	6,8	171	408	49
QPM-EDTA	25	135	6,5	190	432	52,8
QPMEPH-EDTA	25	130	5,4	163	462	54,6

Capítulo 5

5. Fotoluminescência



5. Fotoluminescência

5.1. Propriedades luminescentes das matrizes poliméricas

Os espectros de luminescência (excitação e emissão) das amostras de quitosana de baixo (QPB) e médio (QPM) pesos moleculares, utilizadas como precursoras para a preparação dos novos sistemas poliméricos funcionalizados com EDTA, encontram-se ilustrados nas [figuras 5.1 e 5.2](#) respectivamente. Os espectros de excitação foram registrados com emissões monitoradas nos comprimentos de onda correspondente aos máximos das bandas de emissão, 390 nm (QPB) e 430 nm (QPM). Esses espectros são caracterizados por uma única banda larga (380-720 nm). De acordo com um estudo reportado por De Oliveira ([DE OLIVEIRA, 2007](#)) a absorção da quitosana nessa região espectral pode promover a sensibilização da luminescência do íon Ln^{3+} quando estes encontram-se inseridos na quitosana através da reação homogênea.

Como pode ser observado, a banda de excitação na quitosana de peso molecular médio encontra-se deslocada para regiões de menor energia, quando comparado com o espectro de peso molecular baixo. Esse comportamento pode estar associado à maior organização na quitosana de peso molecular baixo devido ao menor tamanho das cadeias.

Os espectros de emissão das amostras (QPB e QPM) registrados com excitações monitoradas em 330 nm ([figura 5.2](#)) exibem uma única banda para o espectro da quitosana de peso molecular baixo em ~400 nm e duas bandas largas sobrepostas com máximos em ~400 nm e 520 nm. O surgimento dessas bandas são responsáveis pela cor de emissão azul e verde da QPB e QPM respectivamente. Uma análise dos espectros de emissão das matrizes poliméricas funcionalizadas com EPH e EDTA mostra que as bandas encontram-se nas mesmas regiões espectrais daquelas encontradas nos espectros das matrizes precursoras, indicando que o processo de funcionalização na superfície do material não acarreta alterações significativas na estrutura de níveis de energia das matrizes poliméricas. No entanto, pode ser observado que nos espectros das matrizes dos sistemas funcionalizados oriundos da QPM, as duas bandas largas da quitosana apresentam aproximadamente a mesma intensidade ([figura 5.3](#)).

Figura 5.1: Espectros de excitação das matrizes de quitosana de baixo e médio peso molecular, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em 390 e 525 nm respectivamente.

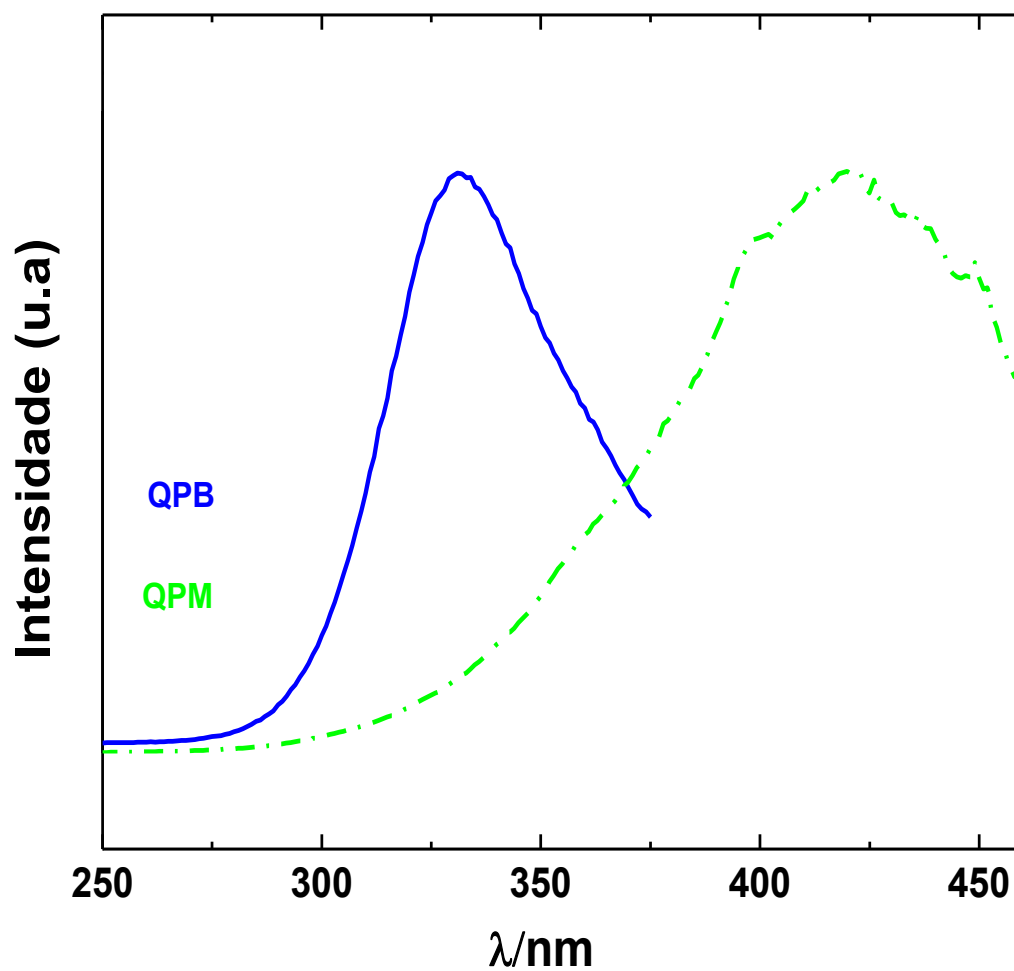


Figura 5.2: Espectros de emissão das matrizes de quitosana de baixo e médio peso molecular, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 330 nm.

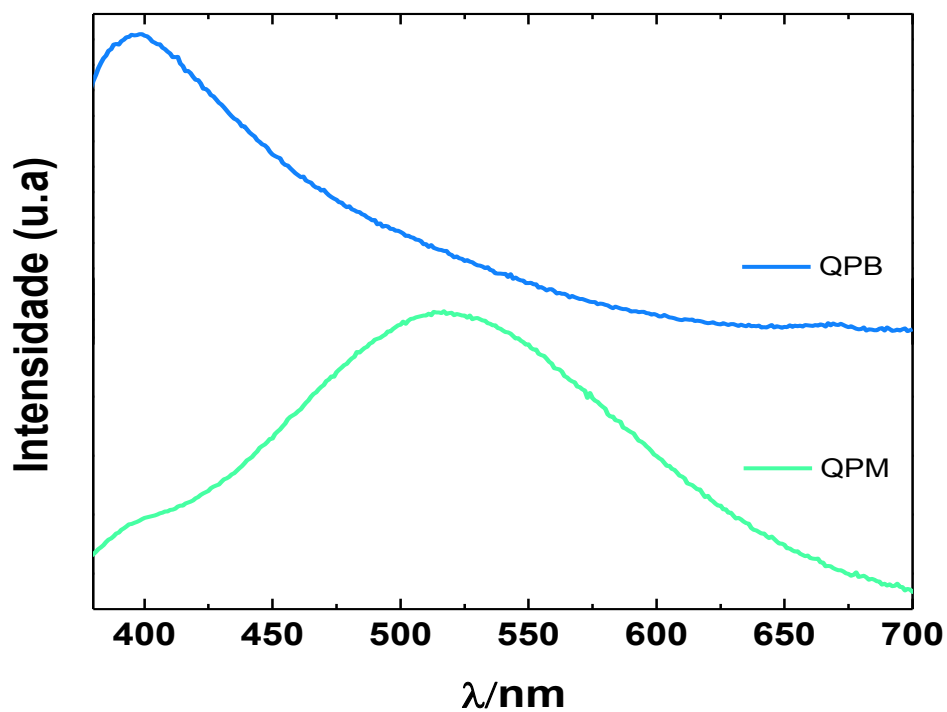
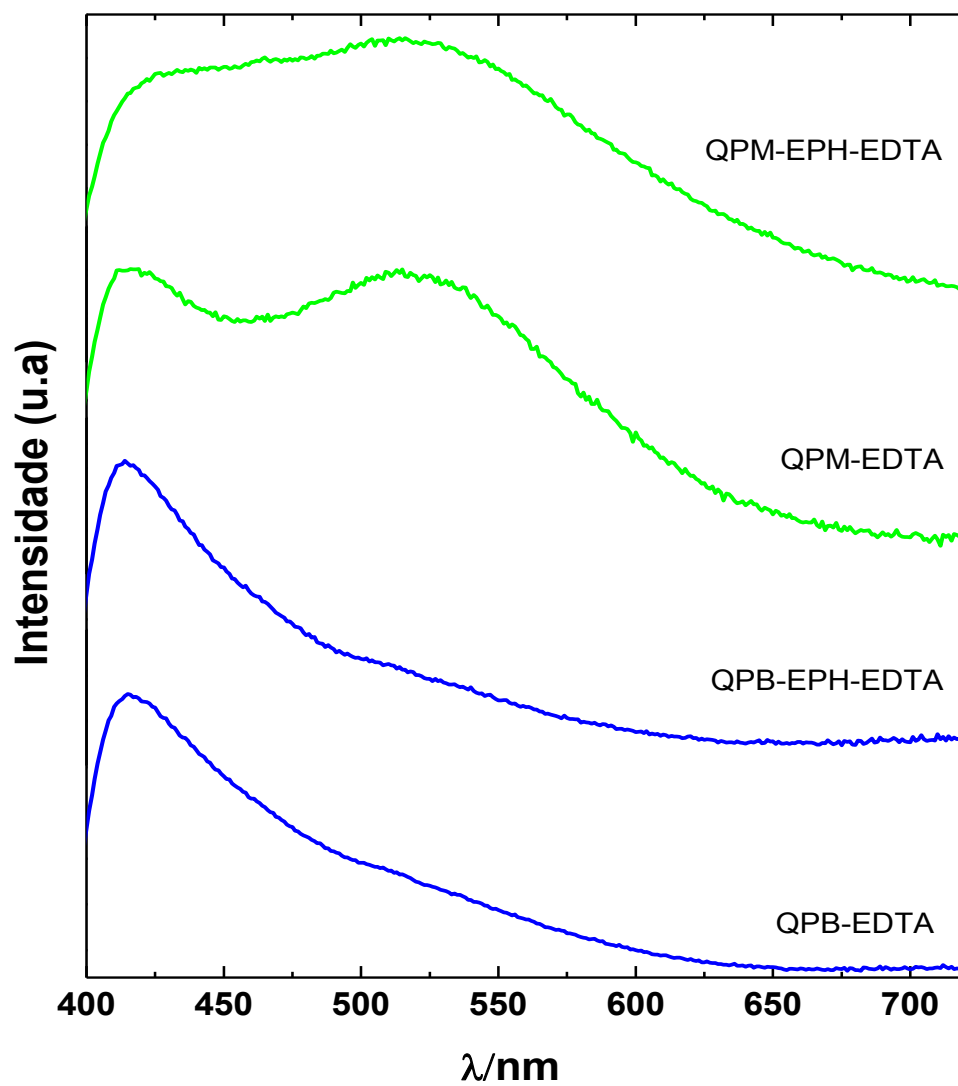


Figura 5.3: Espectros de emissão das matrizes de quitosana de baixo e médio peso molecular funcionalizadas com EDTA registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 330 nm.



5.2. Propriedades luminescentes das matrizes de quitosana contendo complexos de íons Ln^{3+}

5.2.1. Luminescência dos compostos contendo o íon Gd^{3+}

No intuito de determinar a posição das energias dos estados tripleto (T) dos ligantes dicetonatos coordenados aos íons Ln^{3+} sobre a superfície das matrizes de quitosana funcionalizadas com EDTA, registrou-se os espectros de luminescência dos sistemas contendo o íon Gd^{3+} . A escolha destes sistemas deve-se a dois fatores: a) A semelhança entre os raios dos íons Eu^{3+} ($r = 1,066 \text{ \AA}$) e Gd^{3+} ($r = 1,053 \text{ \AA}$), onde os valores de r são os raios para um número de coordenação 8 e b) A alta energia do primeiro estado excitado $^6\text{P}_{7/2}$ do íon Gd^{3+} , localizado em aproximadamente 32000 cm^{-1} . Assim, além dos compostos com o íon Gd^{3+} , geralmente mimetizar as estruturas moleculares dos compostos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , os estados tripleto das moléculas orgânicas não atuam como sensibilizadoras da luminescência do íon Gd^{3+} (DE SÁ *et al.*, 2000). Neste caso, as energias de excitação dos compostos de coordenação do íon Gd^{3+} resultam em fluorescência e fosforescência, dando informações sobre as posições dos estados excitados singleto e tripleto de menores energias dos ligantes. Quando os espectros são registrados em baixa temperatura ($\sim 77 \text{ K}$), geralmente, a banda de maior intensidade é oriunda da fosforescência. Este dado é extremamente importante na investigação dos processos de transferência de energia intramolecular dos Ligantes-íon Ln^{3+} , pois, está relacionado com o nível de energia do estado tripleto dos ligantes (BUONO-CORE; LI, 1990)

As figuras 5.4-5.7 mostram os espectros de luminescência dos materiais de quitosana QPB-EDTA-Gd-L, QPB-EPH-EDTA-Gd-L, QPM-EDTA-Gd-L e QPM-EPH-EDTA-Gd-L, $\text{L}=\text{H}_2\text{O}$ e ligantes β -dicetonatos, registrados na temperatura de nitrogênio líquido no intervalo espectral de 410 - 720 nm, com excitação monitorada na transição intraligante em 350 nm, exceto para os sistemas contendo ACAC onde essa transição surge em 310 nm. Como pode ser observado na figura 5.4 o espectro de emissão do sistema QPB-EDTA-Gd- H_2O exibe bandas largas semelhantes às aquelas observadas nos espectros de emissão da matriz na ausência do íon Gd^{3+} . Este comportamento é esperado, considerando que nenhum ligante contendo os grupos cromóforos foi adicionado sobre a superfície da quitosana. Por outro lado, além da banda de emissão

da matriz, os espectros de emissão dos sistemas contendo os ligantes β -dicetonatos, ACAC, BZAC, DBM e TTA exibem bandas largas de altas intensidades com máximos localizados em aproximadamente 460, 490, 510 e 530 nm, respectivamente, atribuídas às fosforescências dos ligantes β -dicetonatos ($T \rightarrow S_0$). As posições dos máximos das bandas centradas nos ligantes apresentam o mesmo comportamento observado nos sistemas moleculares com estes ligantes. No entanto, as energias dos estados excitados singleto e tripleto dos ligantes podem apresentar valores diferentes daqueles observados em alguns sistemas moleculares simples. De acordo com trabalhos recentemente realizados em nosso grupo de pesquisa (SILVA JUNIOR, *et al.*, 2013), as energias dos estados excitados em sistemas com um único ligante dicetonato são geralmente maiores que aquelas observadas em sistemas tris e tetraquis-dicetonatos.

No presente trabalho não foi possível determinar as energias dos estados tripletos correspondentes às transições 0-0 fônon devido à sobreposição da banda da quitosana com a banda de fosforescência dos ligantes. No entanto, os valores dessas energias podem ser determinados a partir dos dados de luminescência resolvida no tempo, considerando que a emissão oriunda da quitosana deve apresentar um decaimento muito mais rápido do que as transições $T \rightarrow S_0$ proibidas por spin.

Uma comparação entre os espectros com diferentes matrizes revela que não ocorrem alterações significativas no perfil espectral das bandas de fosforescência dos ligantes. Esse resultado sugere que os ligantes β -dicetonatos não estão interagindo com a superfície da quitosana e estão, provavelmente, coordenados aos centros metálicos, podendo atuar como sensibilizadores de luminescência dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .

Figura 5.4: Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular baixo contendo os complexos EDTA-Gd-L, em que L= H_2O , ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura de

nitrogênio líquido (77 K), com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPB-EDTA-Gd-ACAC foi excitado em 310 nm.

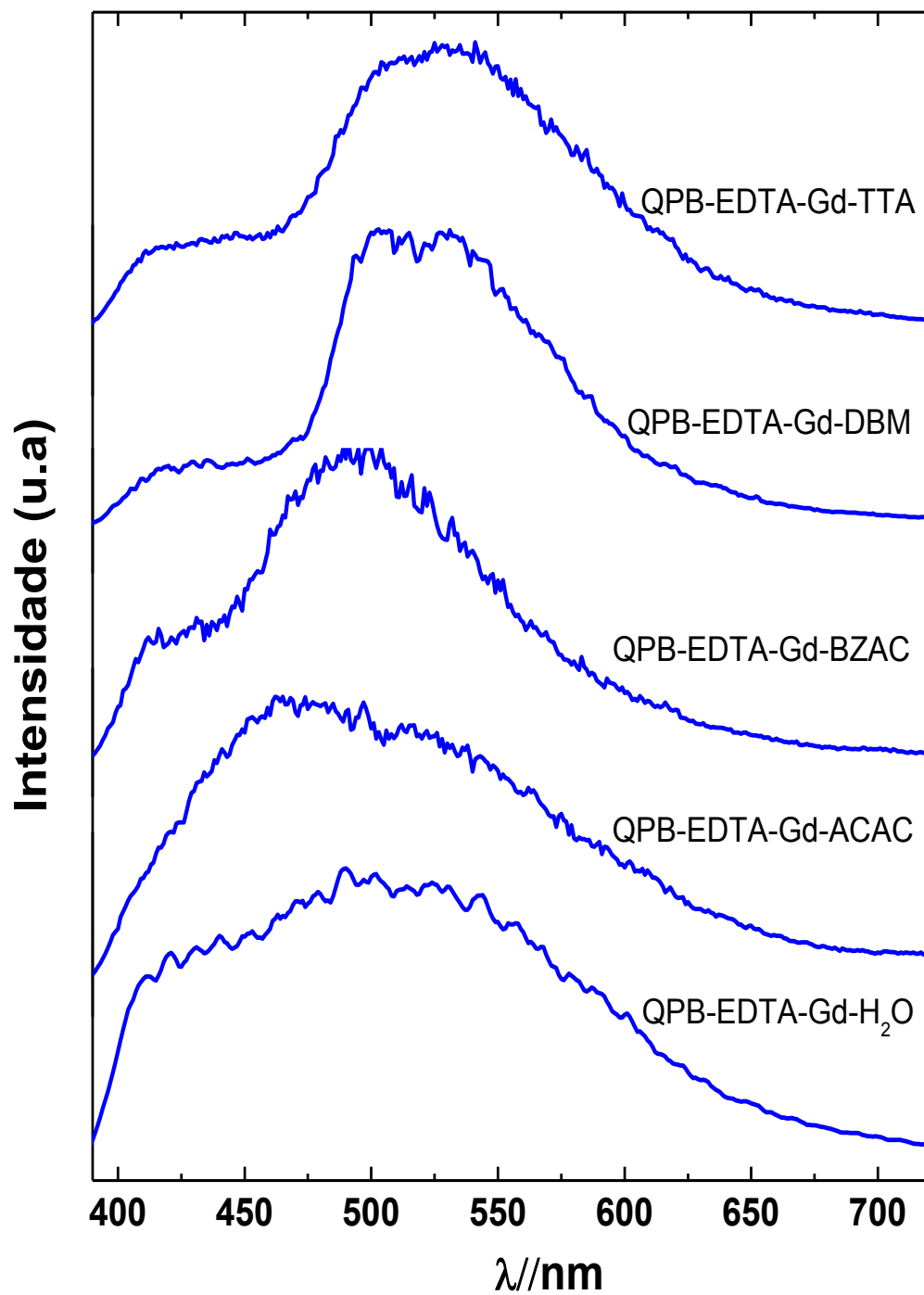


Figura 5.5: Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular baixo reticuladas com epicloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Gd-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura de nitrogênio líquido (77 K), com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPB-EPH-EDTA-Gd-ACAC foi excitado em 310 nm.

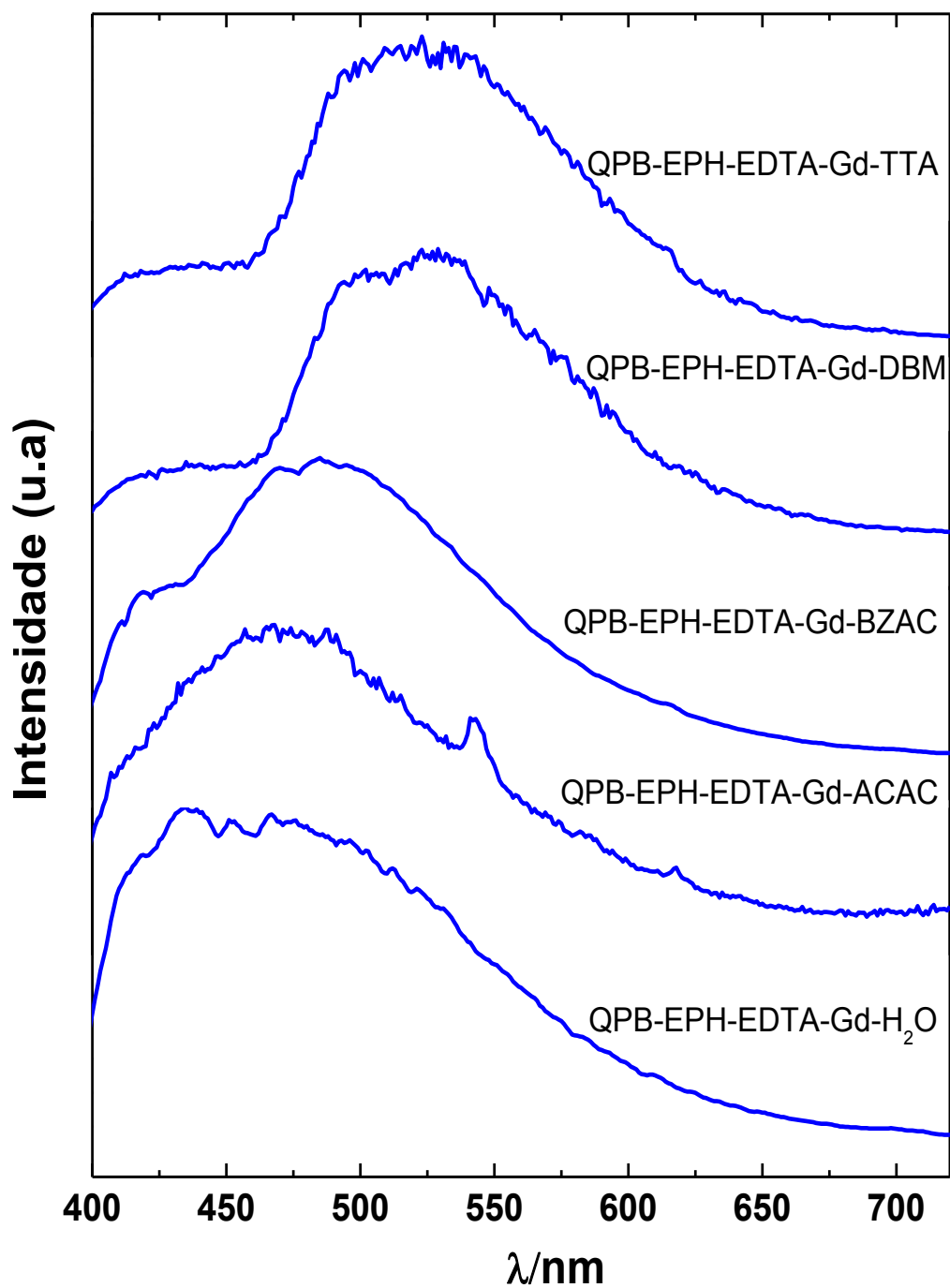


Figura 5.6: Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular médio contendo os complexos EDTA-Gd-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura de nitrogênio líquido (77 K), com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPM-EPH-EDTA-Gd-ACAC foi excitada em 310 nm.

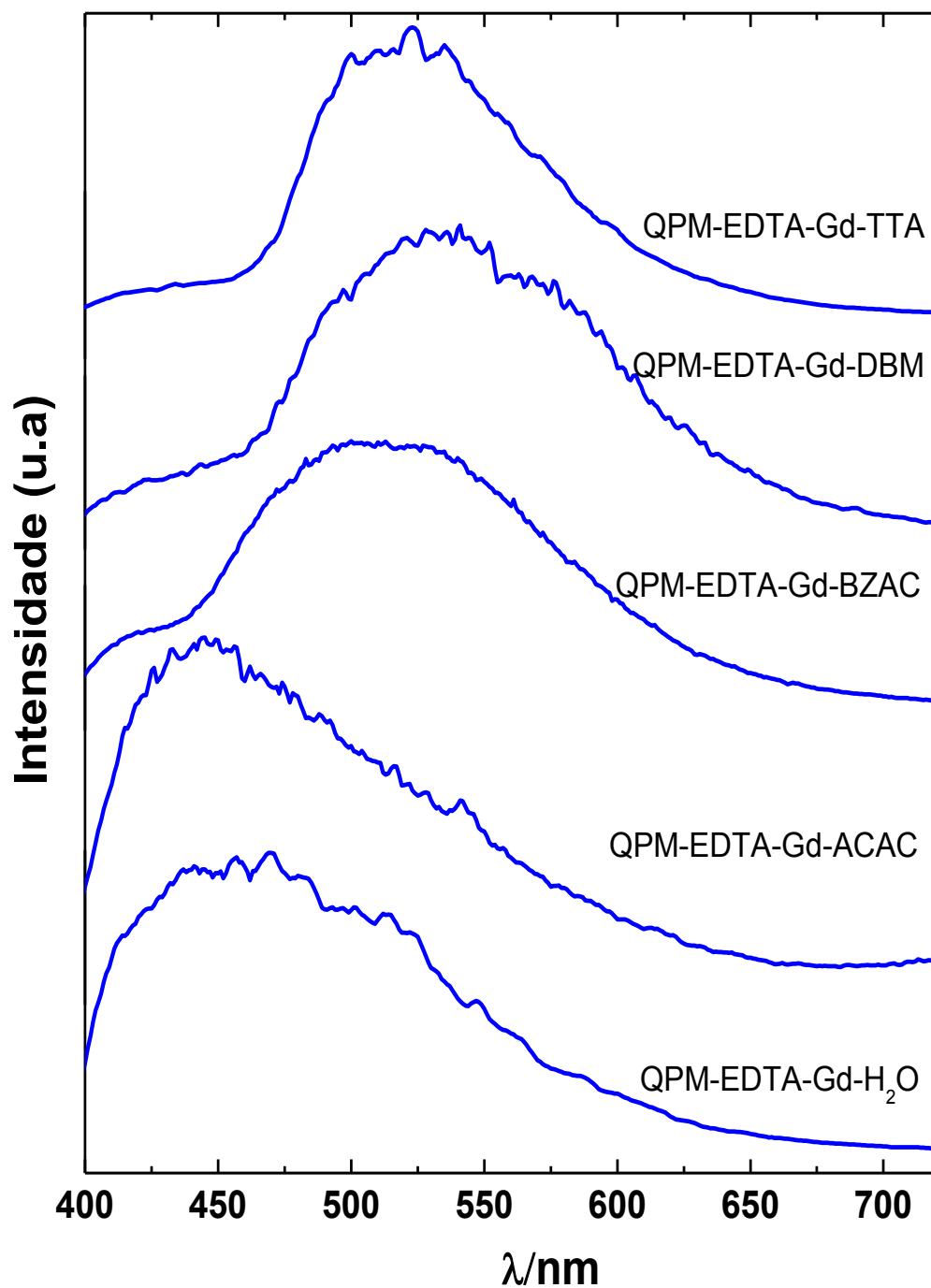
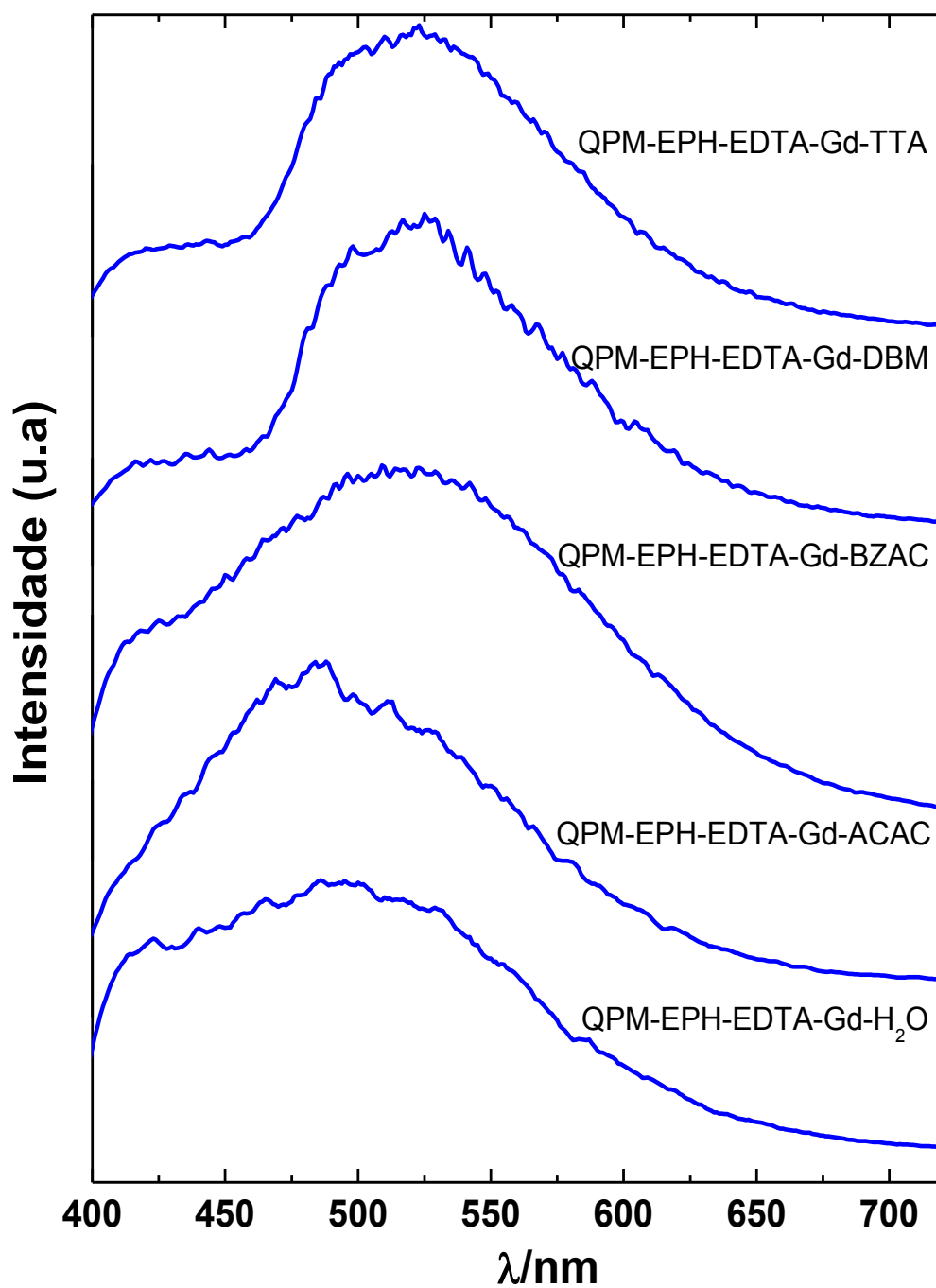


Figura 5.7: Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular médio reticuladas com epicloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Gd-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura de nitrogênio líquido (77 K), com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPM-EPH-EDTA-Gd-ACAC foi excitada em 310 nm.



5.2.2. Luminescência dos compostos contendo o íon Eu^{3+}

As propriedades fotoluminescentes dos materiais contendo os complexos EDTA- Eu^{3+} - β -dicetona, foram investigadas com base nos dados obtidos a partir dos espectros de excitação e emissão, registrados na temperatura ambiente (~ 298 K). As curvas de decaimento de luminescência foram também utilizadas nas interpretações dos processos de decaimentos radiativos e não-radiativos do nível emissor $^5\text{D}_0$.

5.2.2.1. Espectros de excitação dos sistemas contendo o íon Eu^{3+}

Os espectros de excitação das amostras contendo os complexos de EDTA- Eu^{3+} covalentemente ligado à superfície da quitosana foram registrados no intervalo espectral de 250 a 590 nm, com emissão monitorada na transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~ 612 nm). Esses espectros estão mostrados nas [figuras 5.8-5.11](#). De um modo geral, os espectros de excitação são caracterizados pela presença de bandas largas no intervalo espectral de 280-550 nm que são associadas à matriz polimérica e/ou aos ligantes dicetonatos. Adicionalmente, esses espectros exibem bandas finas devido às transições intraconfiguracionais-4f⁶ $^7\text{F}_0, ^7\text{F}_1 \rightarrow ^{2\text{S}+1}\text{L}_\text{J}$ do íon Eu^{3+} : $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (~ 525 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (~ 465 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (~ 394 nm) e $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_7$ (~ 379 nm), $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (535 nm). É importante ressaltar que os espectros de excitação dos materiais contendo os ligantes H_2O , ACAC e BZAC demonstram perfis semelhantes, em que as bandas largas oriunda da matriz polimérica e/ou dos ligantes dicetonatos apresentam intensidades aproximadamente iguais àsquelas da transição $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (~ 394 nm) centrada no íon Eu^{3+} . Esse resultado evidencia uma baixa sensibilização da luminescência do íon metálico por estes ligantes dicetonatos. A alta intensidade da banda larga nos sistemas contendo H_2O como ligante, não necessariamente resultada da transferência de energia intramolecular eficiente da quitosana para o íon Eu^{3+} , apesar desse fenômeno não ser descartado. Como foi observado nos espectros de fosforescência dos complexos com o íon Gd^{3+} , a banda de emissão da quitosana se estende até a região da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (~ 612 nm). Assim, a alta intensidade da banda da quitosana nos espectros de excitação também é o resultado do monitoramento da emissão da própria matriz polimérica. Somente nos casos em

que os ligantes dicetonatos atuam como eficientes sensibilizadores (sistemas com TTA e DBM), a banda da matriz é praticamente imperceptível.

Ao contrário do que é observado nos espectros de excitação dos materiais contendo EDTA-Eu-ACAC e EDTA-Eu-BZAC, a substituição das moléculas de água pelos ligantes dicetonatos TTA e DBM alteram significativamente os perfis e as intensidades relativas das bandas de excitação. Os espectros de excitação dos materiais com estes últimos ligantes, são caracterizados por uma banda larga com máximo em aproximadamente 370 nm, associada à transição intraligante, a qual apresenta intensidade relativa muito maior que as bandas devido às transições intraconfiguracionais $^7F_0 \rightarrow ^{2S+1}L_J$. Esse dado reflete a alta sensibilização da luminescência do íon Eu^{3+} pelos ligantes TTA e DBM.

Dentre os materiais estudados, aqueles contendo os complexos de TTA apresentam a banda do ligante com maior intensidade relativa, caracterizando a superfície com maior intensidade de luminescência. Nos espectros de emissão de alguns materiais com este ligante, as transições intraconfiguracionais- $4f^6$ são observadas apenas com ampliação da escala dos espectros. Esse comportamento reflete a menor diferença de energia entre o estado doador tripleto (T) desse ligante dicetonato e os estados receptores 5D_1 e 5D_0 do centro emissor e, conseqüentemente, a maior eficiência no processo de transferência de energia ligante- Eu^{3+} pelo efeito antena.

Comparando-se os espectros das matrizes QPB-EDTA-Ln-L e QPB-EPH-EDTA-Ln-L, com o mesmo ligante L, observa-se um aumento das intensidades relativas das bandas intraligantes. No entanto, a principal diferença é observada quando os espectros das matrizes de peso molecular médio ([figuras 5.10 e 5.11](#)) são comparados com aqueles das respectivas matrizes de peso molecular baixo ([figuras 5.8 e 5.9](#)).

Figura 5.8: Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular baixo contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~613 nm.

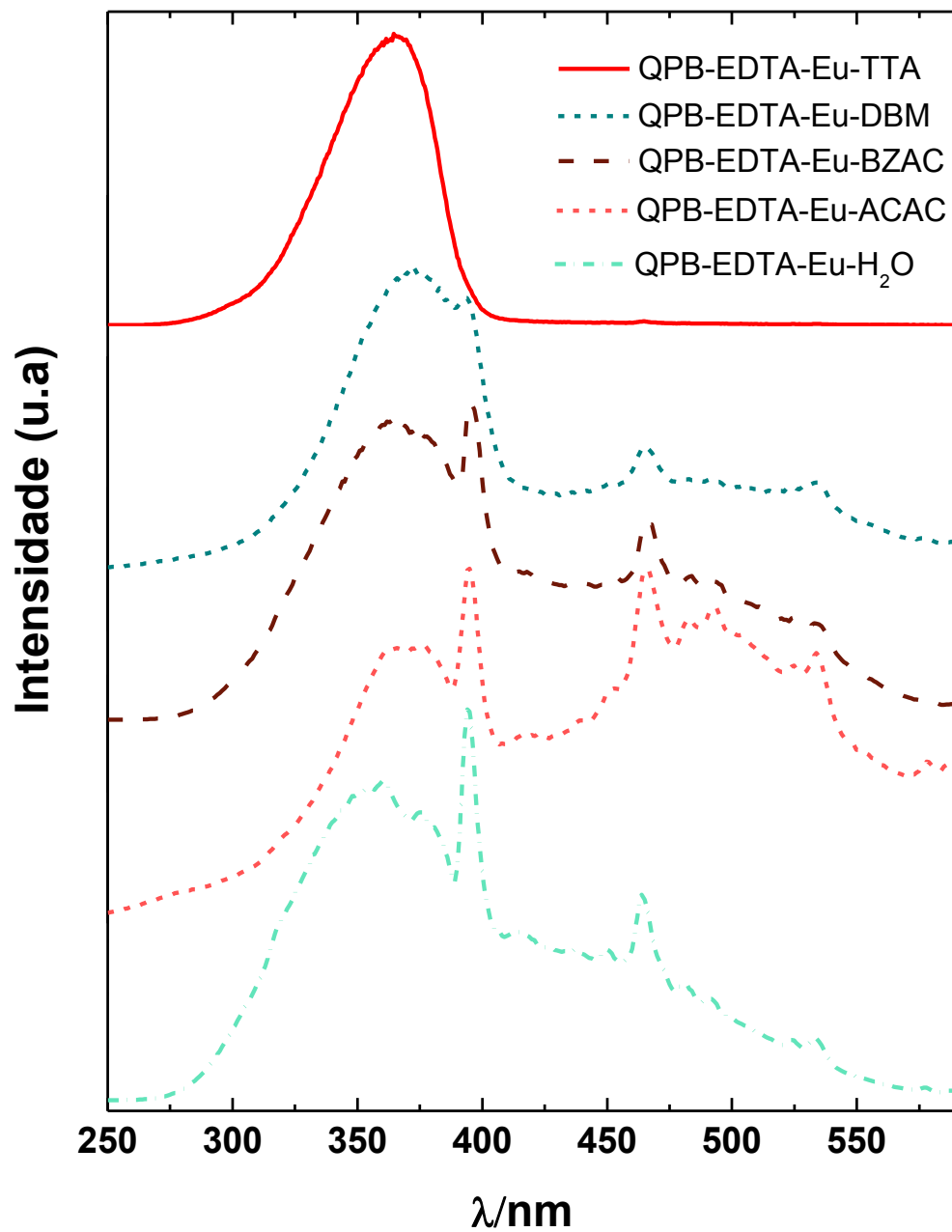


Figura 5.9: Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular baixo reticuladas com epicloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~613 nm.

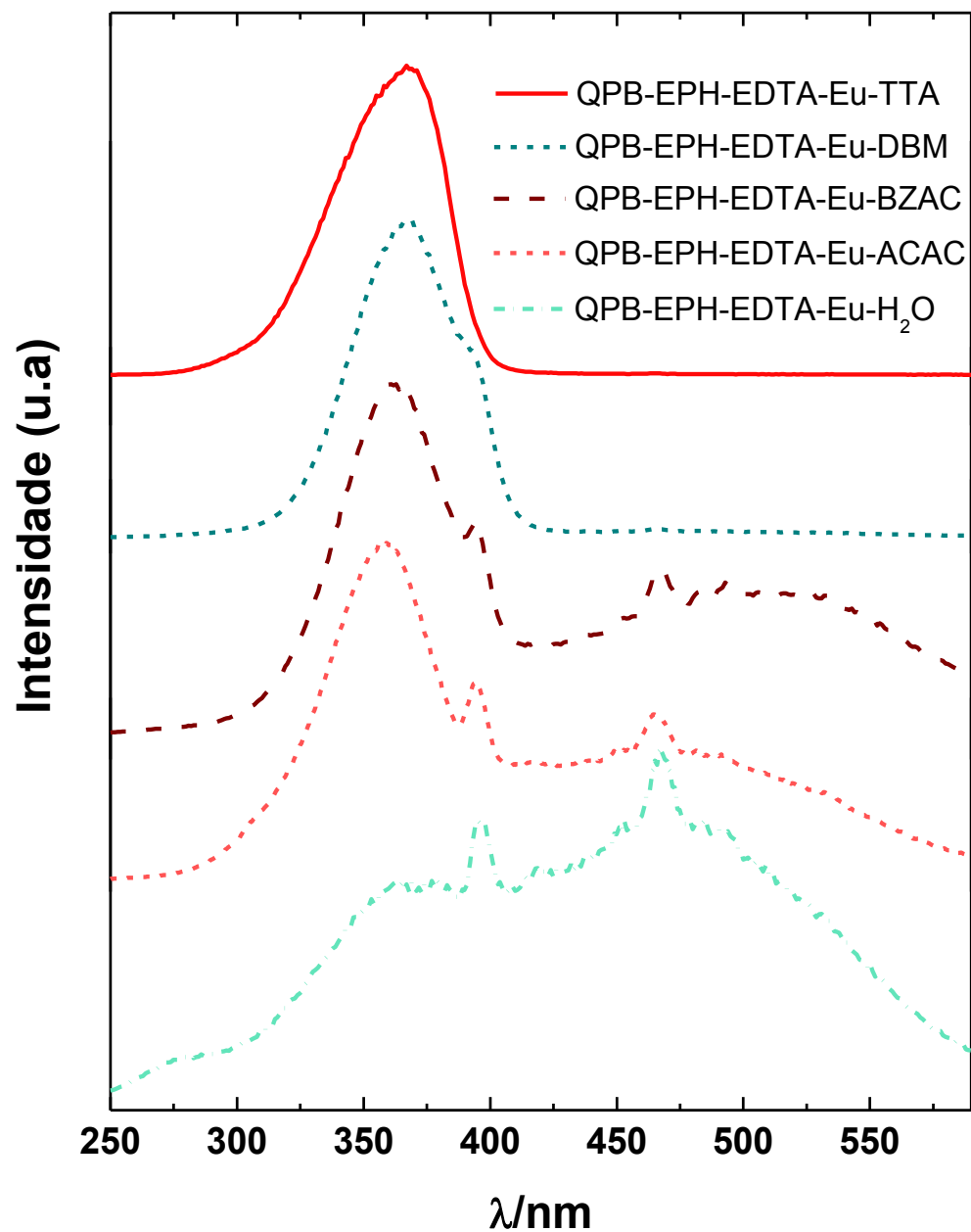


Figura 5.10: Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular médio contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~613 nm.

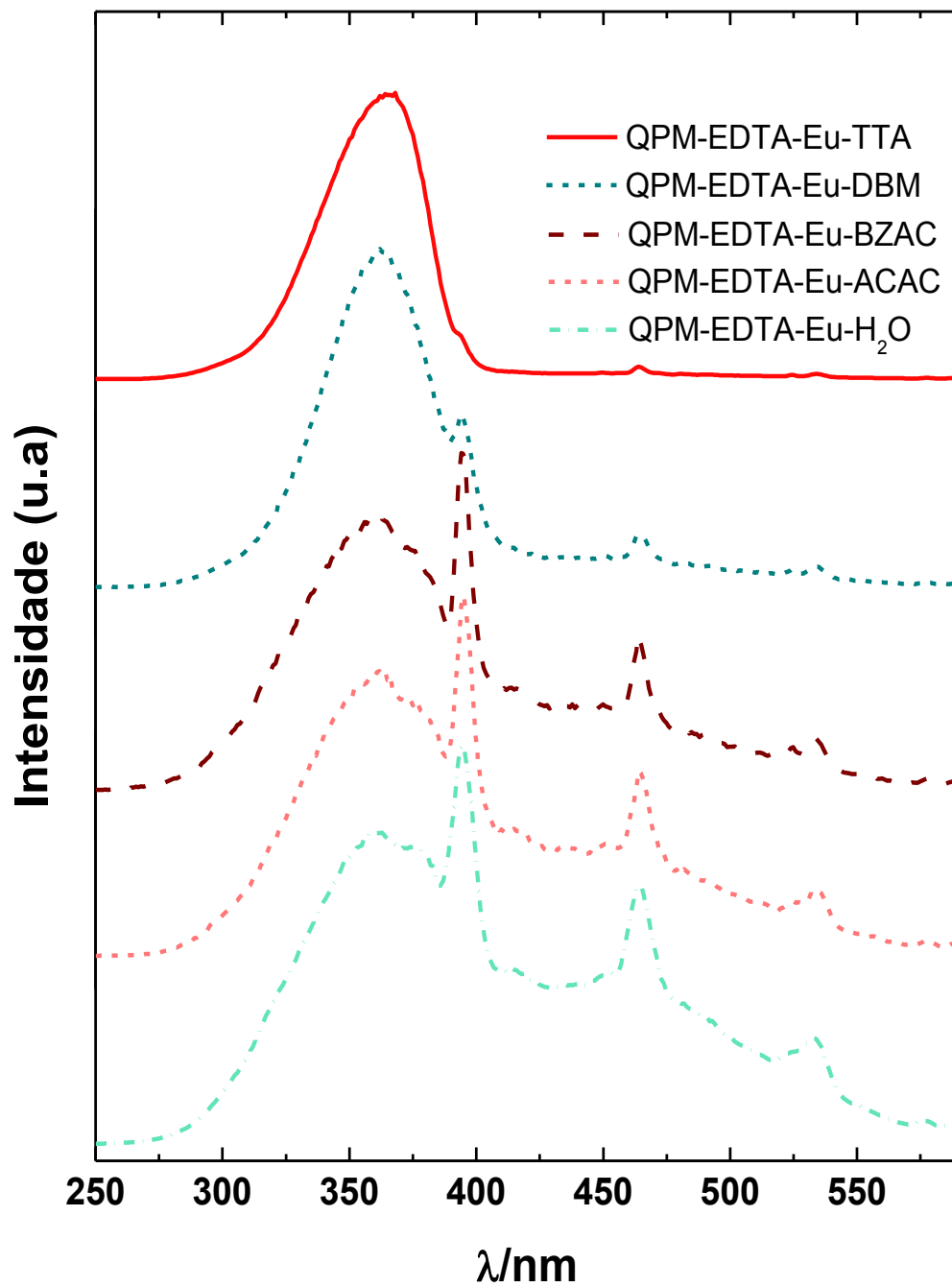
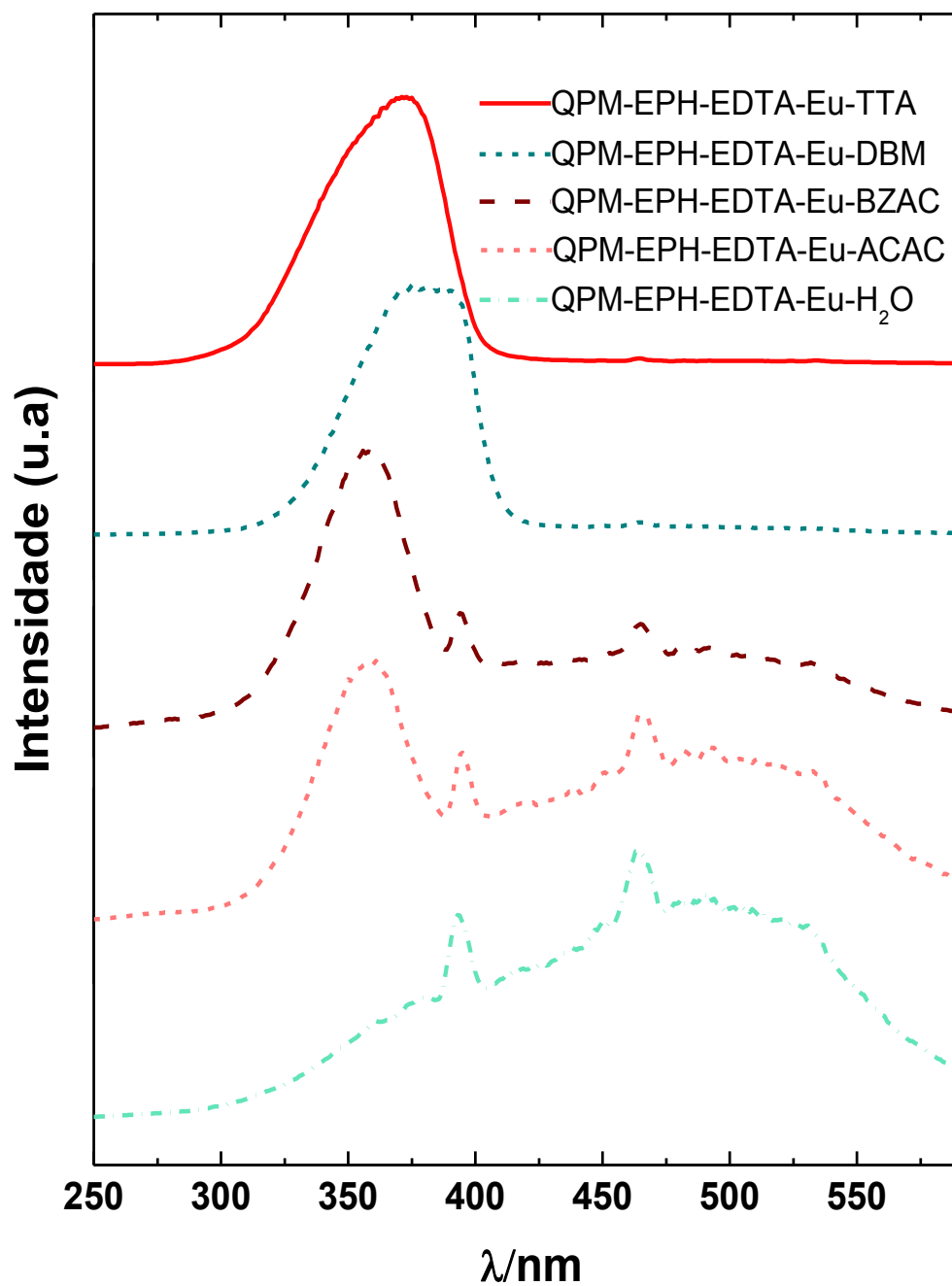


Figura 5.11: Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular médio reticulada com EPH contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~613 nm.



5.2.2.2. Espectros de emissão dos complexos de Eu^{3+}

Os espectros de emissão dos sistemas poliméricos contendo os complexos de $\text{EDTA-Ln}^{3+}\text{-L}$, em que $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ e ACAC, BZAC, DBM e TTA foram registrados no intervalo espectral de 410 a 720 nm, em temperatura ambiente com excitação monitorada nas transições $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ permitidas dos ligantes orgânico, as quais estão localizadas em aproximadamente 350 nm, exceto no caso dos sistemas contendo o ligante ACAC cujos espectros de emissão foram registrados com excitação em ~310 nm, devido à transição $\text{S}_0 \rightarrow \text{S}_1$ neste ligante ser localizada em regiões de mais alta energia. No caso dos sistemas em que $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$ os espectros de emissão foram registrados com excitação direta nos centros metálicos, Eu^{3+} (${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, 394 nm).

Os espectros de emissão da quitosana contendo os complexos de Eu^{3+} (figuras 5.12 –5.15) são caracterizados pela presença de bandas finas associadas às transições intraconfiguracionais ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ (onde $J = 0, 1, 2, 3, 4$) centradas no íon Eu^{3+} . Em todos os espectros a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ apresenta maior intensidade. Essa transição conhecida por ser hipersensível praticamente domina a intensidade dos espectros de emissão. A análise mais detalhada das bandas nos espectros dos materiais com diferentes ligantes dicetonatos mostra que estas apresentam perfis muito semelhantes, sugerindo que o ambiente químico do íon Eu^{3+} apresenta simetria muito semelhantes, independente do ligante dicetonato. Este comportamento é esperado considerando que quase toda esfera de coordenação está completa pelo ligante EDTA, restando apenas os sítios ocupados pelas moléculas de água para serem substituídos pelos ligantes dicetonatos. Neste caso, devido aos impedimentos estericos, espera-se que somente um ligante dicetonato entre na primeira esfera de coordenação do íon metálico. Com base nas regras de seleção por simetria para estas transições, é possível definir o ambiente químico do íon Eu^{3+} nestes materiais como pertencendo a um dos seguintes grupos pontuais, C_n , C_{nv} ou C_s .

Nenhuma informação sobre as ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ nos materiais de Eu^{3+} investigados neste trabalho é apresentada, considerando que as bandas associadas a essas transições, geralmente, exibem baixíssimas intensidades de emissão.

Como pode ser observado, esses espectros também mostra banda alargada em todo intervalo espectral, a qual é atribuída à emissão da matriz polimérica. No entanto, a intensidade relativa dessa banda diminui significativamente quando as

moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} são substituídas pelos ligantes dicetonatos, na seguinte ordem: $\text{H}_2\text{O} > \text{ACAC} > \text{BZAC} > \text{DBM} > \text{TTA}$. A ausência de bandas largas com máximos no intervalo espectral de 420 a 570 nm, oriundas da fosforescência dos ligantes nos materiais contendo os ligantes TTA e DBM indica que os processos de transferência de energia intramolecular dos estados tripletos desses ligantes para os níveis $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_1$ do európio são muito eficientes.

Além dos ligantes coordenados aos centros metálicos, alterações nas superfícies das matrizes também contribuem para a alteração nas propriedades luminescentes dos materiais. Os dados de emissão mostram um comportamento semelhante aqueles observados nos espectros de excitação. Neste caso, ocorre um aumento significativo das intensidades relativas das bandas intraconfiguracionais, variando a matriz de baixo para peso molecular médio. Esse resultado pode ser explicado com base na maior quantidade de complexo do íon lantanídeo sobre a superfície da quitosana de peso molecular médio, o que aumenta a intensidade relativa da banda do íon lantanídeo em relação à emissão da matriz.

Figura 5.12: Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular baixo contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPB-EDTA-Eu-H₂O foi excitado em 394 nm.

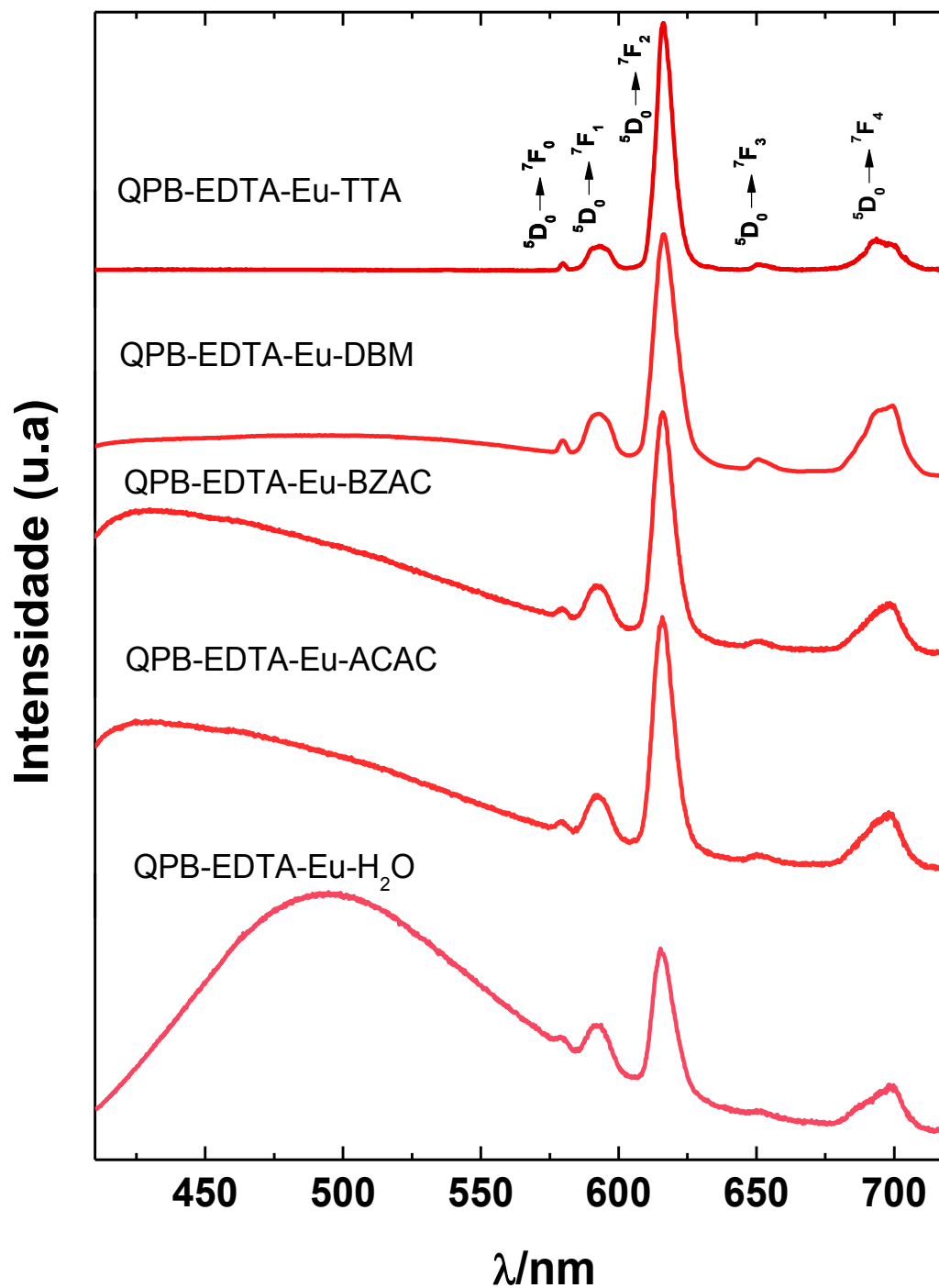


Figura 5.13: Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular baixo reticuladas com epicloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPB-EPH-EDTA-Eu-H₂O foi excitado em 394 nm.

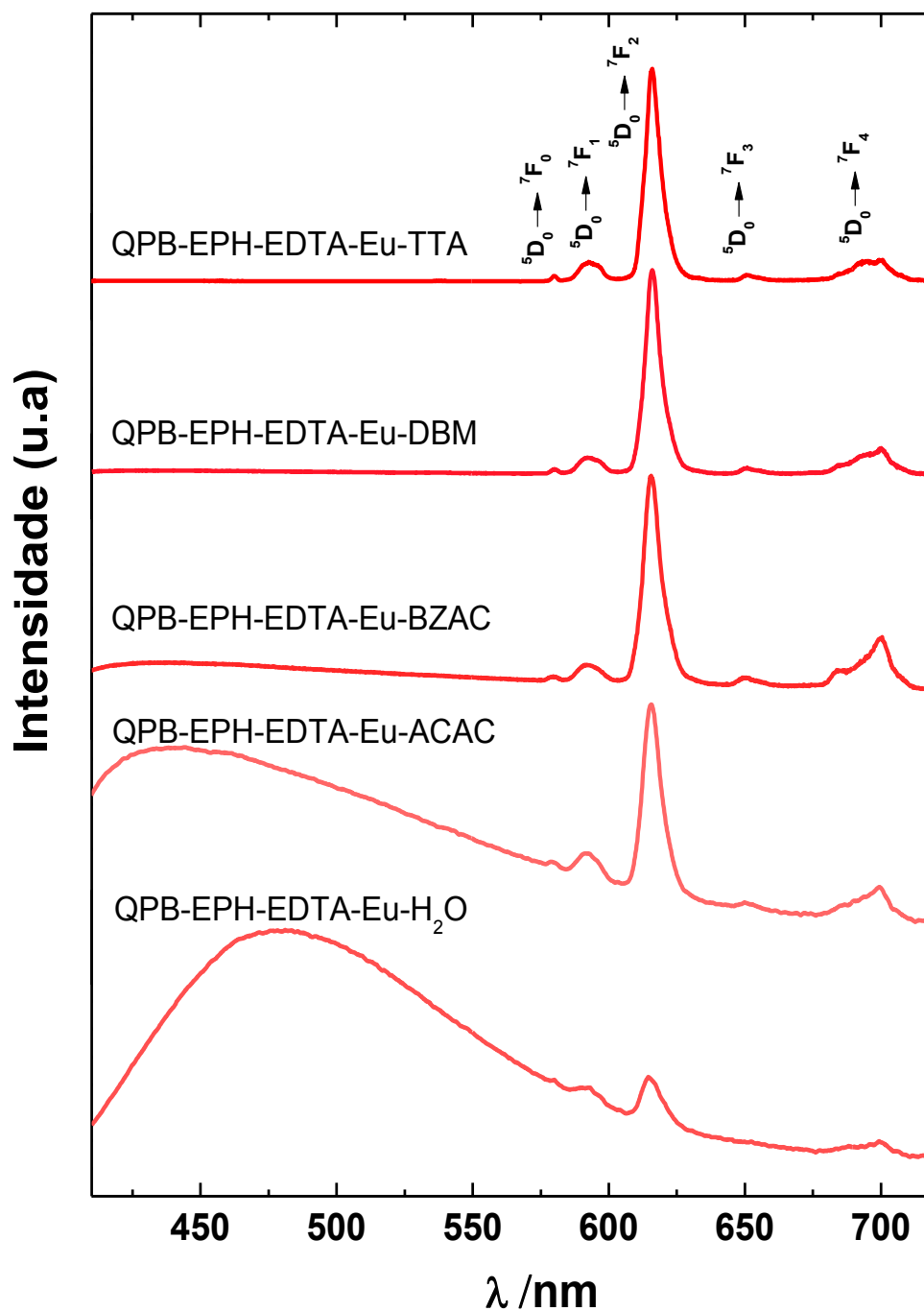


Figura 5.14: Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular médio contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPM-EDTA-Eu-H₂O foi excitado em 394 nm.

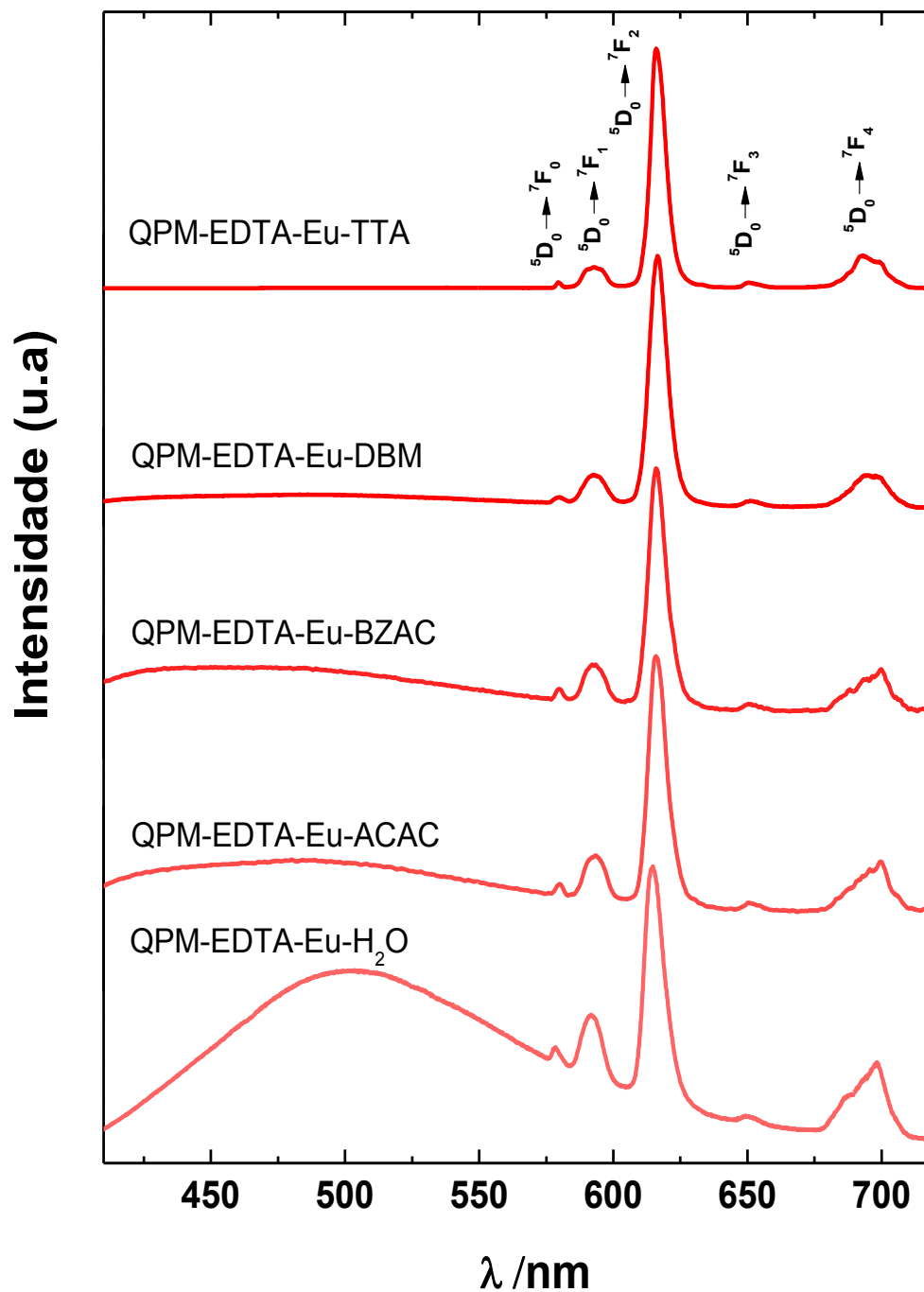
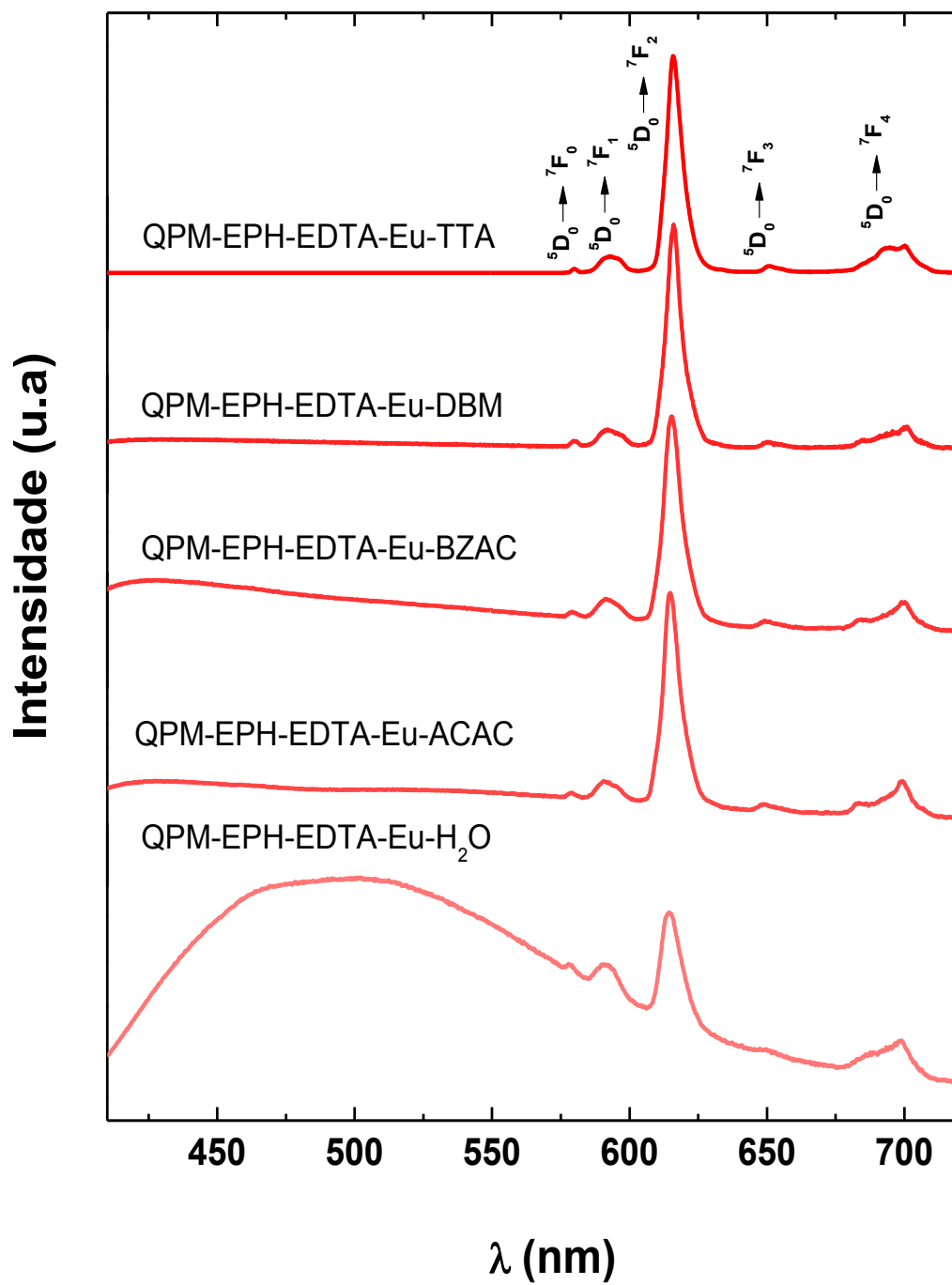


Figura 5.15: Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular médio reticuladas com epícloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Eu-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPM-EPH-EDTA-Eu-H₂O foi excitado em 394 nm.



Ao contrário do que ocorre com outros íons lantanídeos, um grande número de parâmetros espectroscópicos podem ser determinados a partir dos dados de luminescência para os compostos do íon Eu^{3+} , os quais podem fornecer informações quantitativas a respeito das intensidades das transições intraconfiguracionais, ambiente químico, natureza dos ligantes e eficiência quântica de emissão (SOUZA, 2008; BÜNZLI; ELISEEVA, 2011). No presente trabalho, as propriedades luminescentes das matrizes de quitosana funcionalizadas com EDTA contendo complexos de íons lantanídeos, foram quantificadas a partir dos valores das taxas radiativas (A_{rad}) e não-radiativas (A_{nrad}), parâmetros de Judd-Ofelt Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4) e eficiência quântica de luminescência.

Os valores dos parâmetros espectroscópicos foram determinados a partir dos dados espectrais de emissão, considerando a transição de $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ de dipolo magnético como referência interna, cujo valor do coeficiente de Einstein é estimado em $A_{01} = 0,31 \cdot 10^{-11} \cdot \eta^3 \cdot \sigma^3$. É importante ressaltar que essa taxa de transição é praticamente insensível à natureza do ambiente químico ao redor do íon lantanídeo, como detalhado na literatura (TEOTONIO, 2004; SOUZA, 2008). Neste contexto, as taxas radiativas devido às outras transições intraconfiguracionais podem ser determinadas com base na seguinte equação:

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0J}} \right) \quad (1)$$

Em que S_{0J} e S_{01} são as intensidade integradas das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ com baricentros σ_{0J} e σ_{01} , respectivamente. É importante mencionar que a taxa radiative A_{06} não foi determinada devido à baixa intensidade da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$. Outra informação relevante é que os espectros de emissão foram corrigidos para subtrair as contribuições das emissões oriundas da parte orgânica, considerando que os parâmetros supracitados são intrínsecos do íon lantanídeos. Neste caso, contribuições da matriz e/ou ligantes nas intensidades integradas poderiam fornecer informações equivocadas sobre as propriedades luminescentes e o ambiente químico do lantanídeo.

De posse dos valores das taxas radiativas de cada transição, pode-se determina a taxa radiativa total, A_{rad} , como a soma das taxas A_{0J} ($A_{\text{rad}} = \sum A_{0J}$).

De posse dos valores dessas taxas radiativas das transições é possível determinar diretamente os valores dos parâmetros Judd-Ofelt Ω_λ , para os compostos do íon Eu^{3+} . Para as transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ (onde $J = 2, 4$ e 6) estes parâmetros podem ser determinados utilizando-se a equação:

$$\Omega_\lambda = \frac{4e^2\sigma^3 A_{0J}}{3hc^3\chi \langle ^7\text{F}_J \| U^{(\lambda)} \| ^5\text{D}_0 \rangle^2} \quad (2)$$

Em que σ é a energia da transição em unidade de cm^{-1} , Ω_λ é o parâmetro de intensidade de Judd-Ofelt, $\chi = \frac{\eta(\eta+2)^2}{9}$ é o fator de correção de Lorentz para o campo local e $\langle ^{2S+1}L_J \| U^{(\lambda)} \| ^{2S+1}L'_{J'} \rangle$ são os elementos de matriz reduzidos obtidos a partir da literatura (SOUZA, 2008). No presente trabalho, os valores dos índices de refração das amostras foram tomados como sendo igual a 1,5.

Os valores de eficiência quântica de emissão (η) dependem de ambas as taxas radiativas (A_{rad}) e não radiativas. A soma destas duas taxas resulta na taxa total de decaimento do nível emissor, A_{total} (LAKOWICZ, 1983). No presente trabalho, os valores destas taxas foram determinados como sendo o recíproco dos tempos de vida médios do nível emissor $^5\text{D}_0$, em que, as curvas de tempo de vida se ajustaram melhor a uma equação biexponencial:

$$A_{\text{total}} = 1/\tau_{\text{av}} = (A_1\tau_1 + A_2\tau_2)/(A_1\tau_1^2 + A_2\tau_2^2) \quad (3)$$

Na expressão acima, A_1 e A_2 são termos pré-exponenciais associados às componentes τ_1 e τ_2 , respectivamente, cujos valores são obtidos a partir de ajustes das curvas de decaimento de intensidade de luminescência (figuras A1-A20, Anexo A).

As curvas de decaimentos de luminescência das matrizes de quitosana funcionalizadas e contendo o íon Eu^{3+} , registradas monitorando a emissão da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\sim 612 \text{ nm}$) sob excitação na transição intraligante $S_0 \rightarrow S_0$.

As Tabelas 5.1 e 5.2 apresentam os valores das taxas A_{rad} e A_{total} , dos parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4) e eficiência quântica de luminescência (η). De um modo geral, os valores das taxas radiativas apresentam um comportamento quase independente da matriz de quitosana. Tanto o aumento do peso molecular como o processo de funcionalização com epícloridrina não resultou variações significativas nestas taxas. Por outro lado, a substituição das moléculas de água por ligantes dicetonatos, provoca um aumento nos valores de A_{rad} maior que 150 s^{-1} . Os dados das Tabelas 5.1 e 5.2 mostram ainda que os valores de A_{rad} geralmente aumentam com a natureza dos ligantes antenas, na seguinte ordem: Quitosana-EDTA-Eu-(H₂O)_x < Quitosana-EDTA-Eu-ACAC < Quitosana-EDTA-Eu-BZAC < Quitosana-EDTA-Eu-DBM < Quitosana-EDTA-Eu-TTA. Esses dados refletem o aumento na polarizabilidade do ambiente químico do íon Eu^{3+} , refletida pelo aumento na intensidade relativa da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ na ordem apresentada. Por outro lado, existe uma tendência na diminuição dos valores das taxas não radiativas, A_{nrad} , dos materiais contendo os ligantes dicetonatos, quando comparados com os sistemas Quitosana-EDTA-Eu-(H₂O)_x. Esse resultado indica que nos sistemas contendo H₂O como ligante, a supressão da luminescência dos íons lantanídeos via acoplamento multi-fônons dos modos vibracionais.

$\nu_{\text{s}}(\text{OH})$ e $\nu_{\text{as}}(\text{OH})$ das moléculas de água coordenadas ao íon Eu^{3+} , é o principal caminho de supressão do nível emissor $^5\text{D}_0$. A diminuição na taxa de A_{nrad} domina o comportamento taxa total, A_{total} , que apresenta uma diminuição significativa nos sistemas com ligantes dicetonatos, quando comparados com as matrizes nas quais o íon Eu^{3+} está coordenado por moléculas de água. Como observado, as taxas A_{rad} e A_{nrad} variam em direções opostas com mudanças nos ligantes dicetonatos. Neste caso, o aumento nos valores de A_{rad} é aproximadamente compensado pela diminuição nos valores de A_{nrad} , tornando as taxas totais muito próximas para estes sistemas. Esse resultado é refletido na eficiência quântica emissão, cujos valores são próximos e quase independentes do ligante dicetonato.

Os valores de Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4) são muito próximos àqueles determinados para compostos de íons carboxilatos, mesmo para as matrizes de quitosana em que o centro metálico apresenta ligantes dicetonatos coordenados. Esse resultado sugere que a natureza do ambiente químico (polarizabilidade e simetria) é praticamente dominado pelo ligante EDTA, o qual comporta-se como ligante multidentado. Por outro

lado, o aumento nos valores de eficiência quântica observados para os sistemas reticulados com epicloridrina (QPB-EPH-EDTA-Eu-L e QPM-EPH-EDTA-Eu-L), quando comparados com os sistemas não reticulados (QPB-EDTA-Eu-L e QPM-EDTA-Eu-L), pode ser devido à interação mais forte entre o ligante dicetonato e o íon lantanídeo como consequência do menor impedimento estérico entre a superfície e o ligante antena.

Tabela 5.1: Parâmetros de intensidade experimentais e tempo médio de vida (τ_{AV}) dos complexos EDTA-Eu- β -dicetonato covalentemente ligados sobre as matrizes de quitosana de e peso molecular baixo (QPB-EDTA-Eu-L e QPB-EPH-EDTA-Eu-L).

MATERIAL	A_{rad}	A_{nrad}	τ_{AV}	A_{total}	Ω_2	Ω_4	η
QPB-EDTA-Eu-xH ₂ O	430	1667	$4,768 \times 10^{-4}$	2097	8,9	7,7	20,5
QPB-EDTA-Eu-ACAC	493	1427	$5,21 \times 10^{-4}$	1919	10,2	9,3	25,7
QPB-EDTA-Eu-BZAC	508	1411	$4,923 \times 10^{-4}$	2031	10,5	9,6	25,0
QPB-EDTA-Eu-DBM	565	1718	$4,38 \times 10^{-4}$	2283	10,0	14,7	24,7
QPB-EDTA-Eu-TTA	648	1302	$5,128 \times 10^{-4}$	1950	15,9	8,1	33,2
QPB-EPH-EDTA -Eu-xH ₂ O	435	1299	$5,768 \times 10^{-4}$	1734	7,9	10,0	25,1
QPB-EPH-EDTA -Eu-ACAC	630	766	$7,16 \times 10^{-4}$	1397	14,3	10,3	45,1
QPB-EPH-EDTA -Eu-BZAC	981	361	$7,449 \times 10^{-4}$	1343	21,8	18,8	73,1
QPB-EPH-EDTA -Eu-DBM	801	802	$6,24 \times 10^{-4}$	1603	19,8	10,6	50,0
QPB-EPH-EDTA -Eu-TTA	709	789	$6,675 \times 10^{-4}$	1498	17,9	8,4	48,2
A_{rad} , A_{nrad} e A_{total} (S^{-1}); τ_{AV} (s); Ω_2 e Ω_4 ($\times 10^{-20} cm^2$); η (%)							

Tabela 5.2: Parâmetros de intensidade experimentais e tempo médio de vida (τ_{AV}) dos complexos EDTA-Eu- β -dicetonato covalentemente ligados sobre as matrizes de quitosana de e peso molecular médio (QPM-EDTA-Eu-L e QPM-EPH-EDTA-Eu-L).

MATERIAL	A_{rad}	A_{nrad}	τ_{AV}	A_{total}	Ω_2	Ω_4	η
QPM-EDTA-Eu-xH ₂ O	394	1841	4,474x10 ⁻⁴	2235	7,0	8,9	17,6
QPM-EDTA-Eu-ACAC	473	1184	6,035x10 ⁻⁴	1657	10,1	8,3	28,6
QPM-EDTA-Eu-BZAC	502	1333	5,451x10 ⁻⁴	1835	11,3	7,7	27,3
QPM-EDTA-Eu-DBM	628	1185	5,516x10 ⁻⁴	1813	15,2	8,3	34,7
QPM-EDTA-Eu-TTA	724	1350	4,823x10 ⁻⁴	2073	17,5	9,9	34,9
QPM-EPH-EDTA-Eu-H ₂ O	423	1332	5,696x10 ⁻⁴	1756	8,0	9,2	24,1
QPM-EPH-EDTA-Eu-ACAC	798	648	6,914x10 ⁻⁴	1446	19,8	10,3	55,2
QPM-EPH-EDTA-Eu-BZAC	738	716	6,877x10 ⁻⁴	1454	18,5	8,9	50,8
QPM-EPH-EDTA-Eu-DBM	810	666	6,777x10 ⁻⁴	1476	19,9	10,8	54,9
QPM-EPH-EDTA-Eu-TTA	867	617	6,739x10 ⁻⁴	1484	21,0	12,6	58,4
A_{rad} , A_{nrad} e A_{total} (S^{-1}); τ_{AV} (s); Ω_2 e Ω_4 ($\times 10^{-20} cm^2$); η (%)							

5.2.3. Luminescência das matrizes de quitosana contendo complexos do íon Tb^{3+}

As propriedades luminescentes dos complexos $EDTA-Tb^{3+}-L$, com $L=ACAC$, $BZAC$, DBM e TTA imobilizados sobre a superfície da quitosana foram investigados de forma qualitativa com base nas informações extraídas dos espectros de excitação e emissão registrados a temperatura ambiente. Vale destacar que a estrutura de níveis de energia do íon Tb^{3+} contém os mesmos termos espectroscópicos encontrados para o íon Eu^{3+} . No entanto, a ordem de energia dos níveis é inversa àquela apresentada pelo íon európio. Logo, o termo 7F é desdobrado nos níveis $^7F_J (J=6,5,4,3,2,1 \text{ e } 0)$, com nível de menor energia sendo 7F_6 (o nível fundamental). O principal nível emissor para este íon é o 5D_4 , desse modo os espectros de emissão dos compostos com o íon Tb^{3+} exibem principalmente as bandas atribuídas às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_J (J=0-6)$. Geralmente, a banda mais intensa é aquela localizada em aproximadamente 545 nm, devido à transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ impondo aos compostos uma luminescência de cor verde.

5.2.3.1. Espectros de excitação dos sistemas contendo o íon Tb^{3+}

Os espectros de excitação dos complexos $EDTA-Tb^{3+}-L$ ligados covalentemente sobre as superfícies da quitosana QPB e QPM, e suas respectivas superfícies funcionalizadas com epícloridrina TTA foram registrados temperatura ambiente, no intervalo de 250 a 525 nm, com emissão monitorada na transição $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ (~ 545 nm). Esses espectros de excitação estão ilustrados nas [figuras 5.16 - 5.19](#). De forma semelhante aos espectros dos materiais contendo o íon Eu^{3+} , esses espectros exibem bandas largas na faixa de 280 a 500 nm atribuídas às transições da matriz de quitosana ([XUE-YIN, et al., 1998](#)) e uma banda também larga com máximos em aproximadamente 350 nm, atribuída à transição intraligante do β -dicetonato $S_0 \rightarrow S_1$. As bandas oriundas da matriz polimérica, as quais apresentam máximos em aproximadamente 330 e 450 nm, são mais facilmente observada nos espectros de excitação da matriz de quitosana contendo água como ligante, devido à ausência das transições centradas nos ligantes dicetonatos. Quando as moléculas de água são substituídas por ligantes dicetonatos, a banda do ligante antena torna-se evidente nos

espectros de excitação, cuja posição é altamente dependente da natureza: TTA (~ 350 nm), DBM (~370 nm), BZAC (340 nm) e ACAC (~ 310 nm). A presença dessa bandas nos espectros de excitação dos sistemas com os ligantes dicetonatos indicam que todos esses ligantes são capazes de sensibilizar a luminescência do íon Tb^{3+} ligado ao ligante EDTA na superfície da quitosana. No entanto, uma análise das intensidades relativas das bandas nos espectros de excitação revela que a banda do ligante dicetonato é mais intensa nos materiais contendo os ligantes BZAC e ACAC, sugerindo que o efeito antena nos materiais com estes ligantes é operativo. Isto ocorre devido aos valores de energia dos estados tripleto desses ligantes serem maiores que o principal nível emissor do íon Tb^{3+} . Nos casos dos ligantes TTA e DBM, a presença da banda do ligante não é esperada, considerando que esses ligantes apresentam valores baixos de energias dos seus estados tripleto excitados, portanto, geralmente não atuam como sensibilizadores da luminescência de centros metálicos que apresentam nível emissor acima de 20000 cm^{-1} . Provavelmente, nestes sistemas, estão ocorrendo variações nas posições dos estados de energia dos ligantes dicetonatos, quando comparados com aqueles em complexos simples.

Os espectros de excitação dos compostos de Tb^{3+} também exibem bandas finas atribuídas às transições intraconfiguracionais $-4f^8$ do íon Tb^{3+} $^7F_6 \rightarrow ^5L_9$ (350 nm) e $^7F_6 \rightarrow ^5D_4$ (488 nm). As baixas intensidade dessa bandas nos espectros de excitação deve-se provavelmente à emissão da matriz de quitosana na mesma região espectral de monitoramento da emissão do lantanídeo, principalmente nos sistemas em que o efeito antena é pouco eficiente (sistemas com os ligantes H_2O , TTA e DBM) e às altas intensidades das transições intraligante nos compostos com BZAC e ACAC.

Ao contrário do que foi observado nos sistemas com o íon Eu^{3+} , comparando-se os espectros das matrizes QPB-EDTA-Tb-L e QPB-EPH-EDTA-Tb-L, com o mesmo ligante L, observa-se uma diminuição das intensidades relativas das bandas intraligantes. No entanto, a principal diferença é observada quando os espectros das matrizes de peso molecular baixo ([figuras 5.16 e 5.17](#)) são comparados com aqueles das respectivas matrizes de peso molecular médio ([figuras 5.18 e 5.19](#)).

Figura 5.16: Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular baixo contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~545 nm.

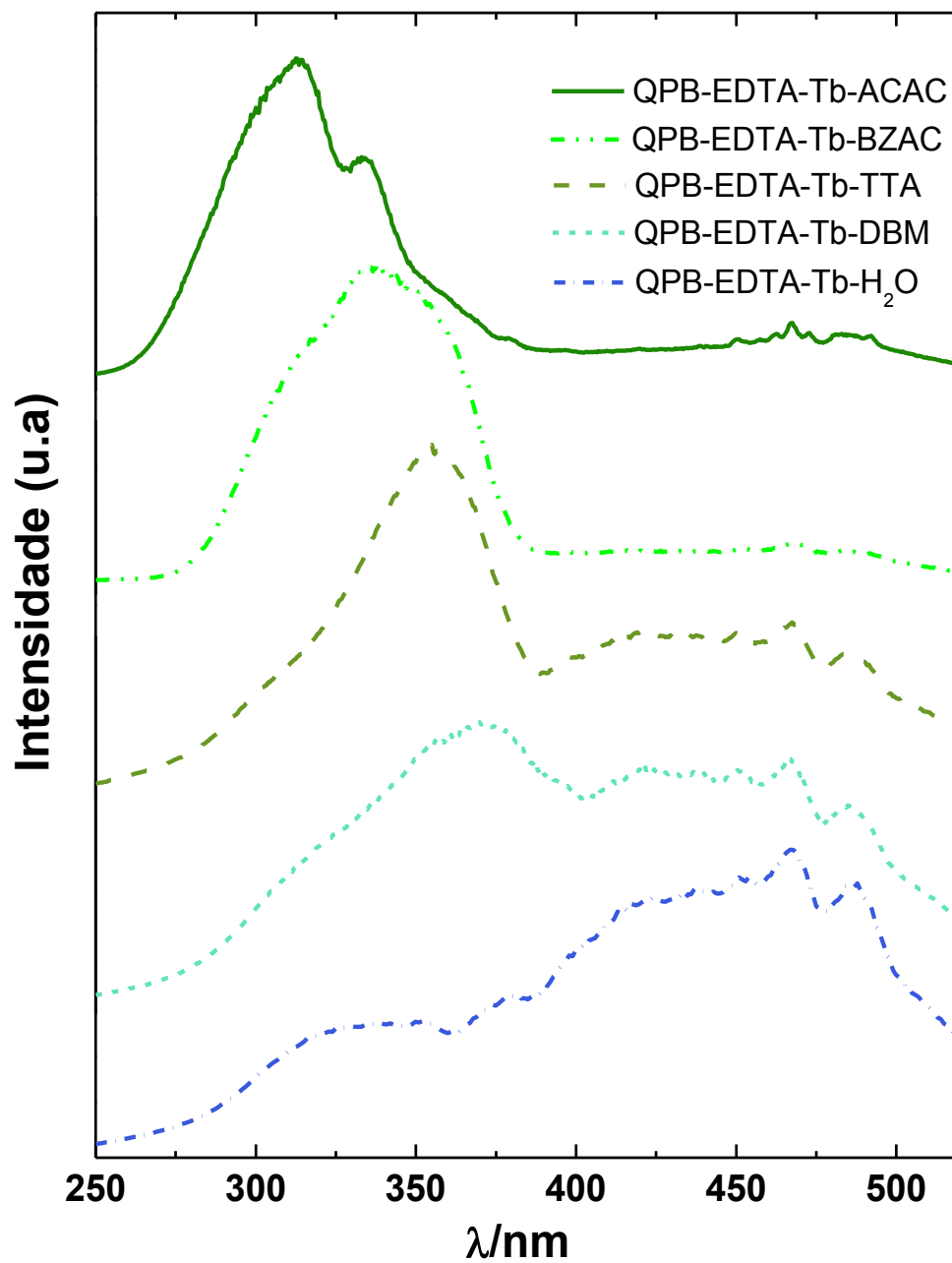


Figura 5.17: Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular baixo reticuladas com epícloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~545 nm.

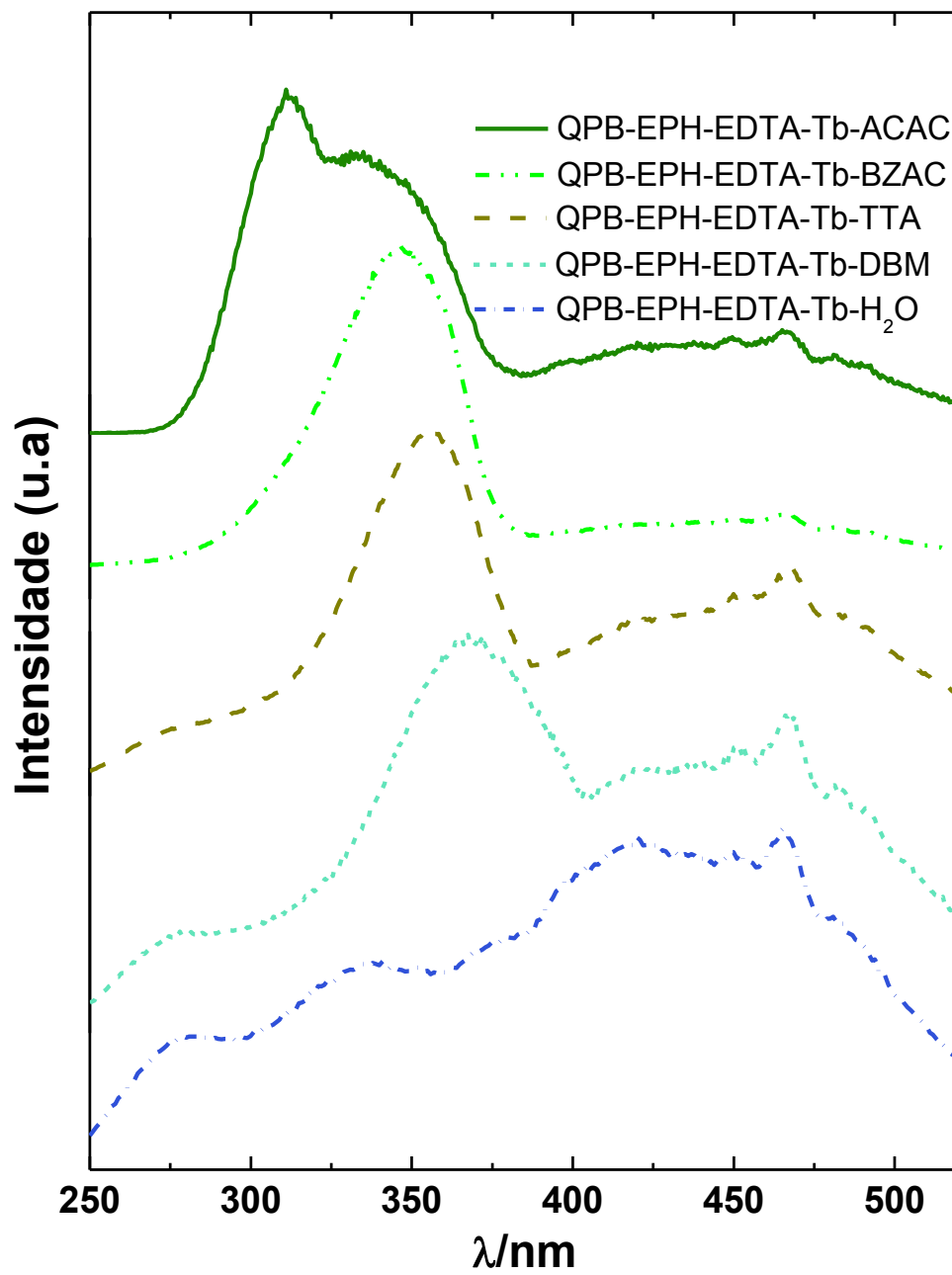


Figura 5.18: Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular médio contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~545 nm.

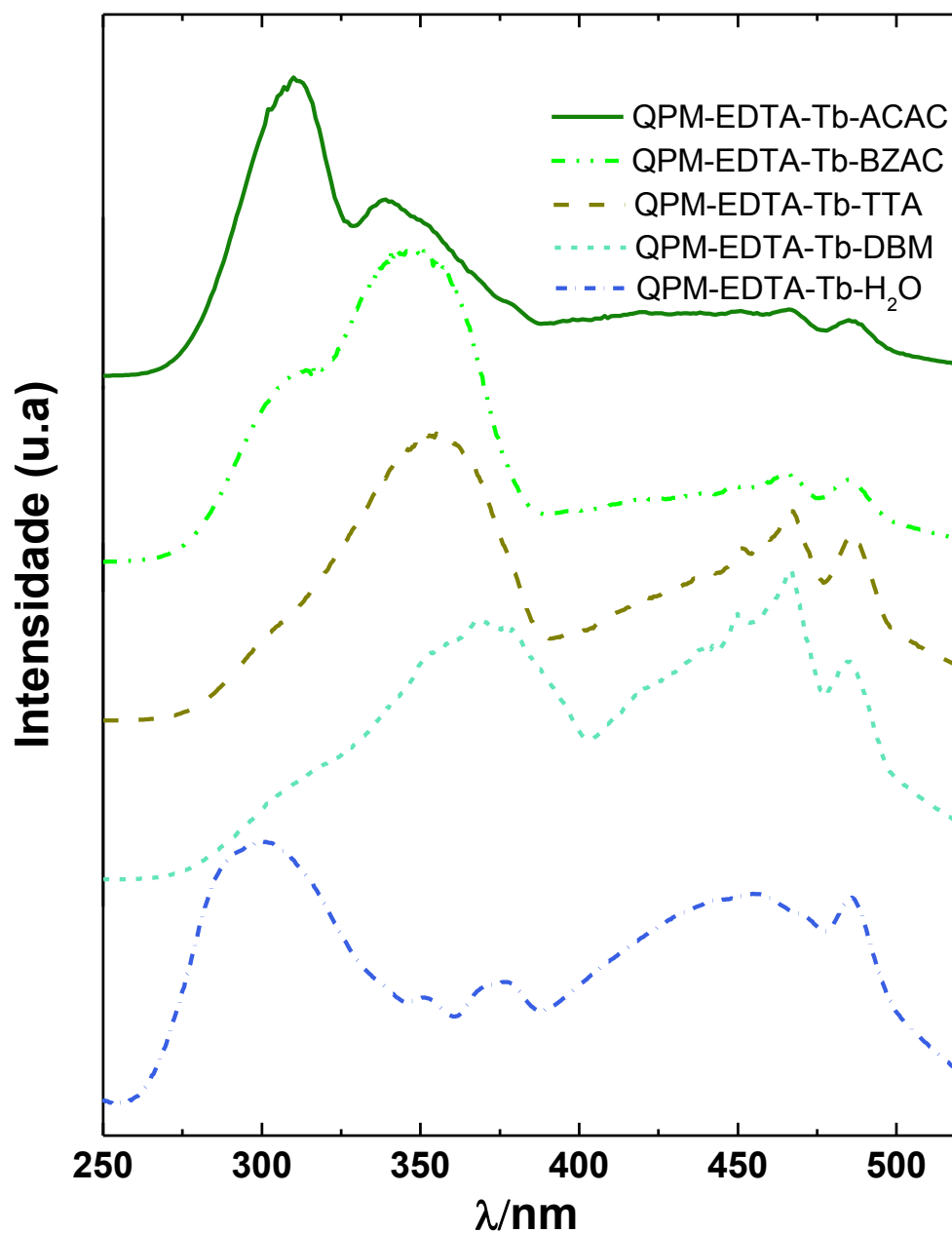
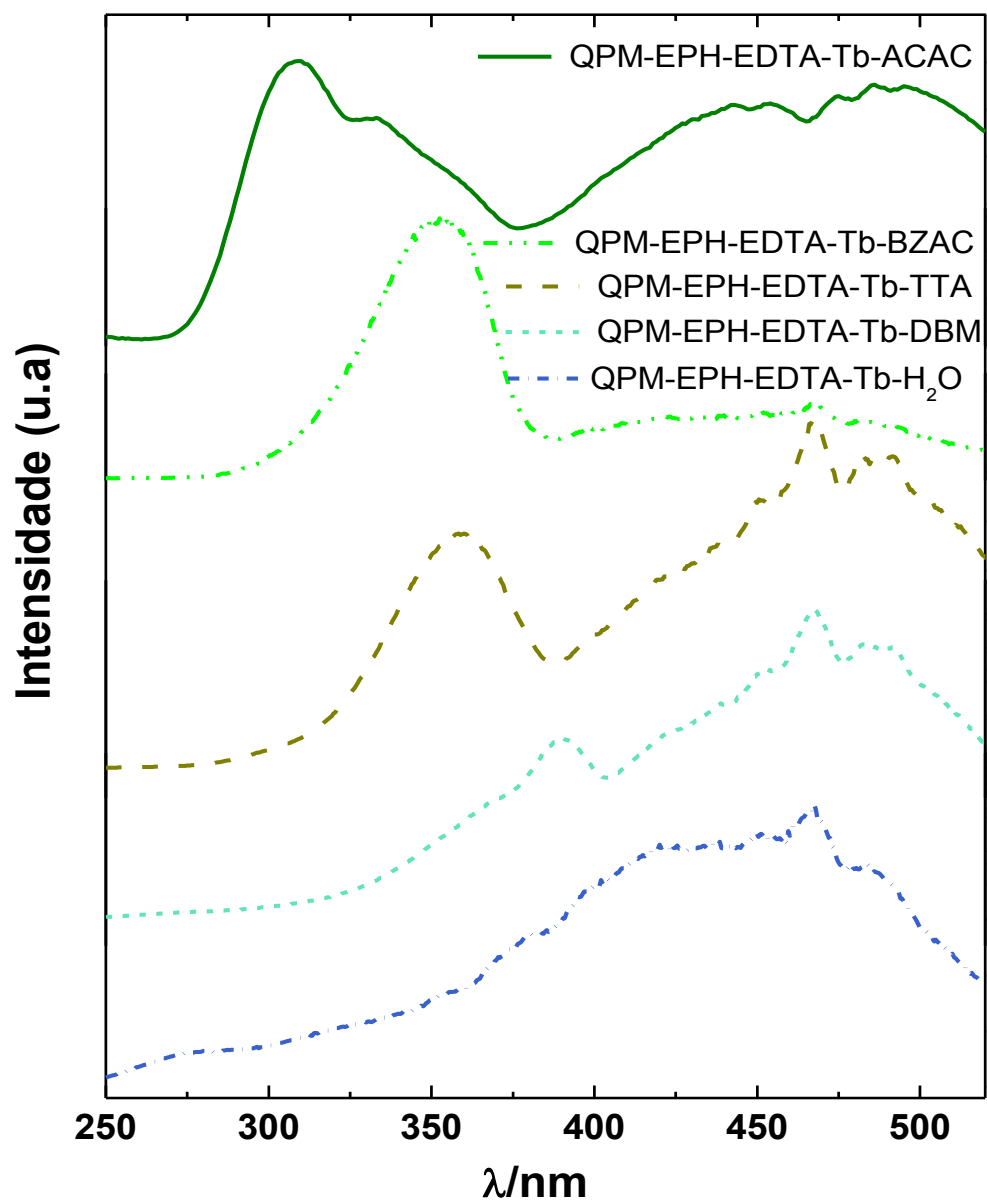


Figura 5.19: Espectros de excitação das matrizes de quitosana de peso molecular médio reticuladas com epícloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com emissão monitorada em ~545 nm.



5.2.3.2. Espectros de emissão dos complexos de Tb³⁺

Os espectros de emissão da matriz de quitosana contendo os complexos de EDTA-Tb³⁺-L, em que L = H₂O e ACAC, BZAC, DBM e TTA foram registrados no intervalo espectral de 410 a 720 nm, em temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm, exceto no caso dos sistemas contendo o ligante ACAC cujos espectros de emissão foram registrados com excitação em ~310 nm. No caso das matrizes contendo H₂O os espectros de emissão foram registrados com excitação direta nos centros metálicos Tb³⁺ ($^7F_6 \rightarrow ^5L_{10}$, 370 nm). No caso dos materiais contendo o íon Tb³⁺ a investigação das propriedades oriundas do estado emissor 5D_4 possui misturas de contribuições dos mecanismos de dipolos elétrico e magnéticos, dificultando uma análise quantitativa.

Assim como observado nos espectros dos materiais contendo o ligante Eu³⁺, os espectros emissão são caracterizados pela presença das bandas finas características das transições intraconfiguracionais (neste caso, $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ (J=6,5,4,3,2,1 e 0) do íon Tb³⁺) e por uma banda larga devido à emissão da matriz polimérica (figuras 5.20 - 5.23). De um modo geral, os perfis espectrais dos sistemas com diferentes matrizes mostram-se muito semelhantes. No entanto, quando uma comparação entre os espectros de uma mesma matriz é realizada, observa-se que as intensidades relativas das bandas associadas às transições intraconfiguracionais- $4f^8$ são maiores para os materiais contendo os ligantes BZAC e ACAC, evidenciando que estes ligantes atuam como melhores sensibilizadores da luminescência do íon lantanídeo devido à melhor aproximação dos seus estados tripleto excitados com o estado emissor do centro metálico. Ao contrário dos sistemas contendo os ligantes H₂O, TTA e DBM, em que observa-se a alta intensidade da banda da quitosana, nos compostos com o ligante ACAC esta banda é somente observada sob ampliação da escala espectral. É interessante observar que a ordem nessas intensidades relativas é aproximadamente o inverso daquela observada nos materiais contendo o íon Eu³⁺, indicando que a sensibilização da luminescência dos íons lantanídeos pelos ligantes dicetonatos é o efeito que governa as propriedades luminescentes dos materiais híbridos à base de quitosana.

Figura 5.20: Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular baixo contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPB-EDTA-Tb-H₂O foi excitado em 370 nm.

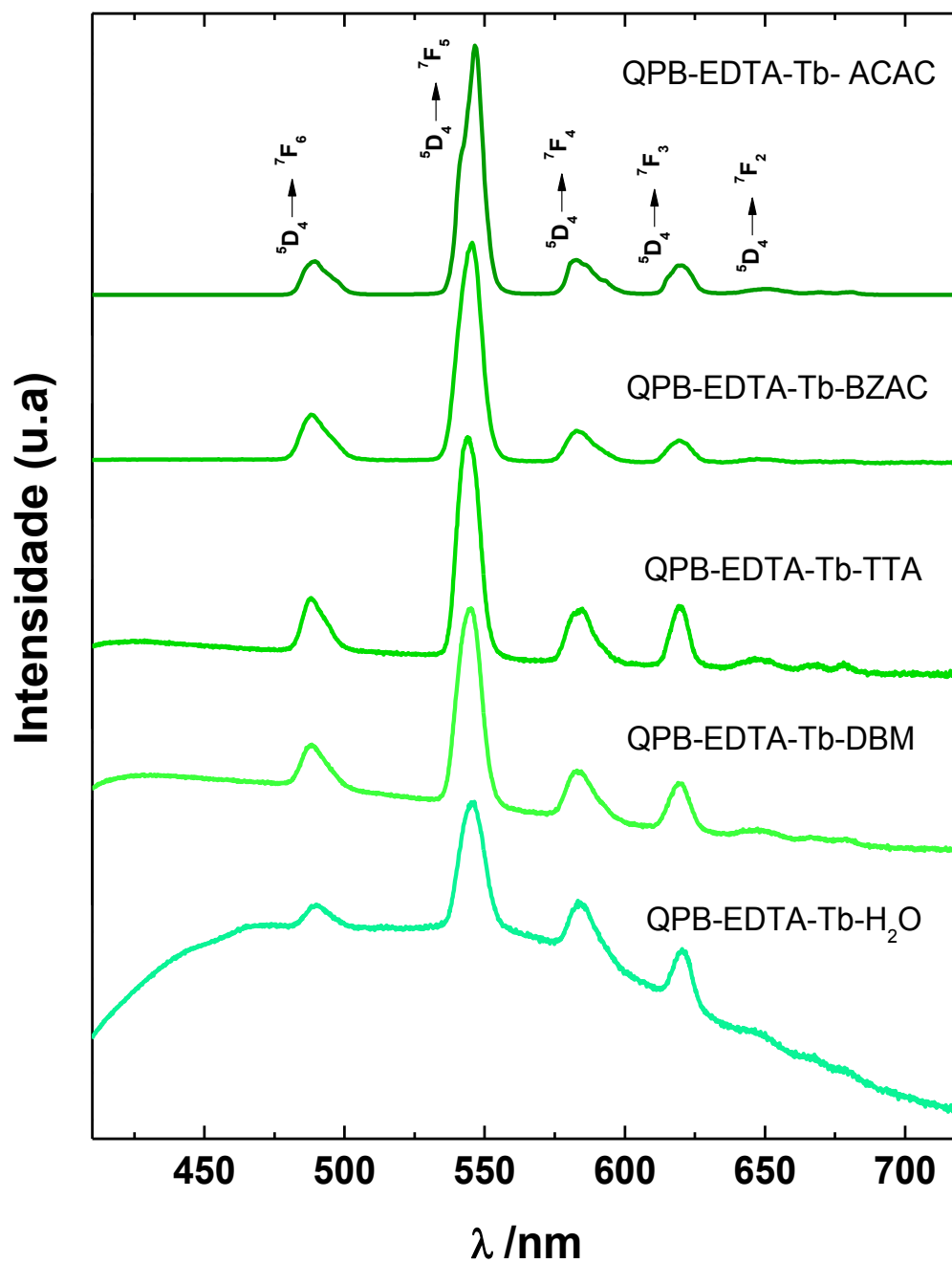


Figura 5.21: Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular baixo reticuladas com epicloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPB-EPH-EDTA-Tb-H₂O foi excitado em 370 nm.

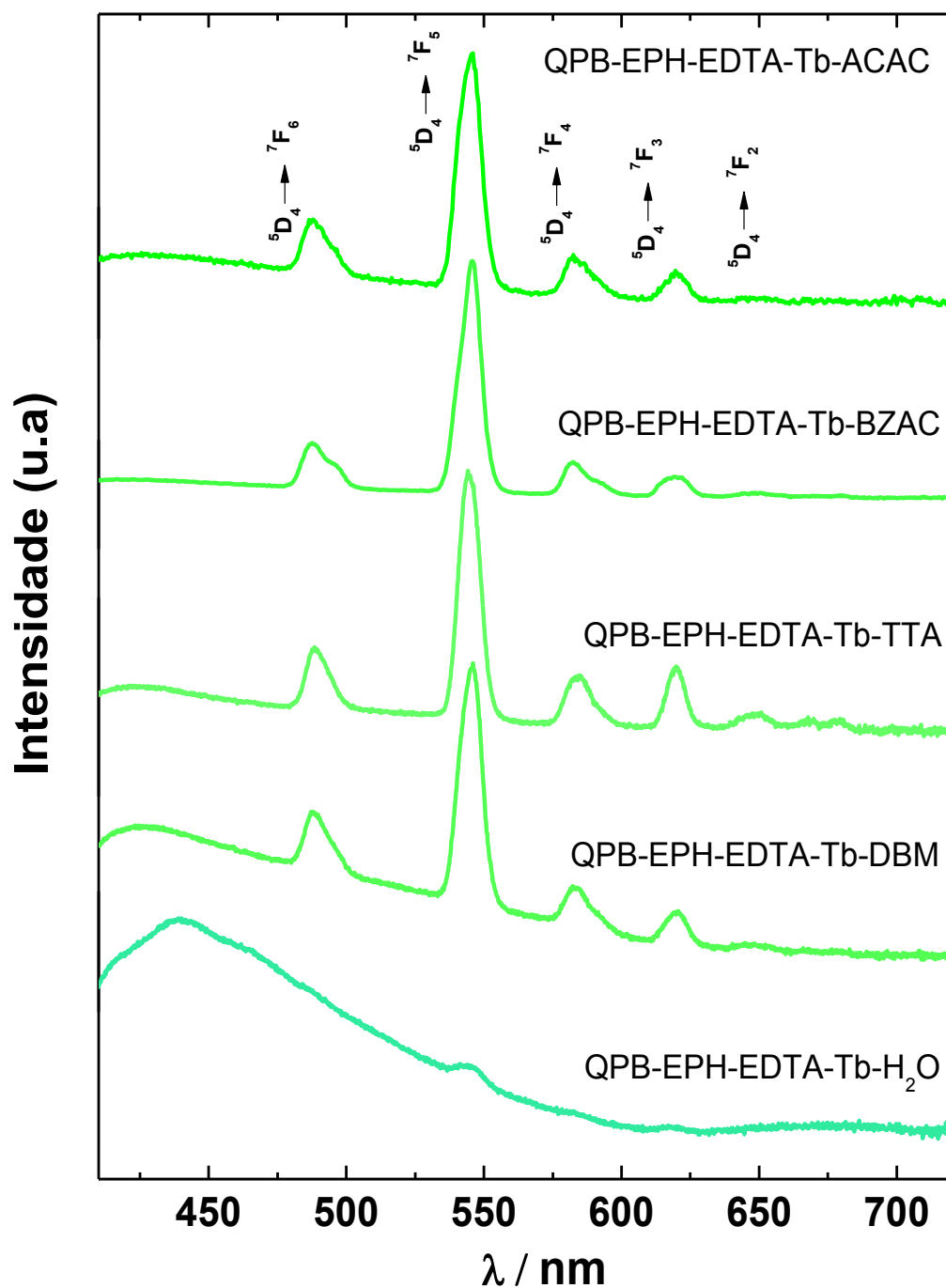


Figura 5.22: Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular médio contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPM-EDTA-Tb-H₂O foi excitado em 370nm.

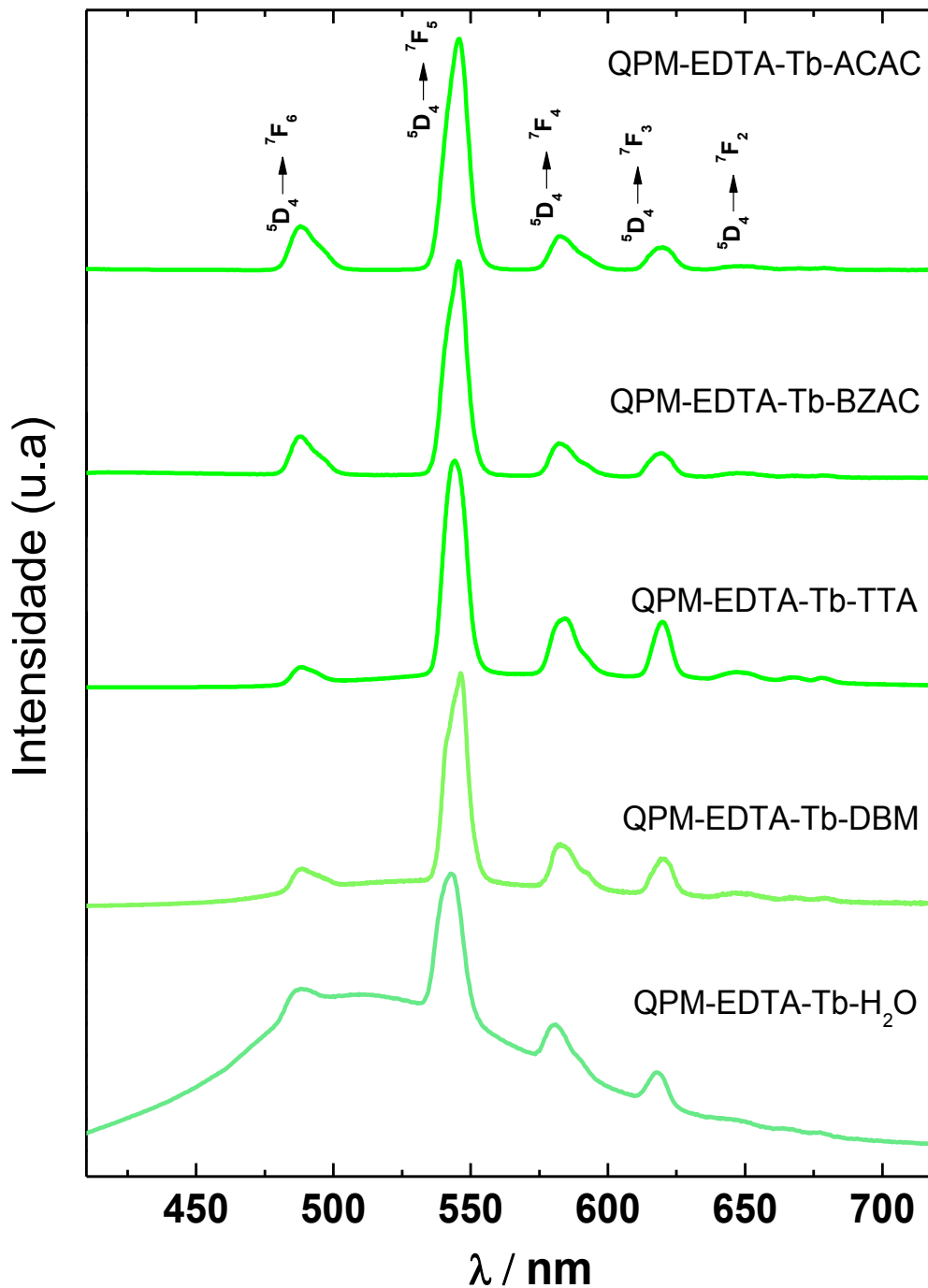
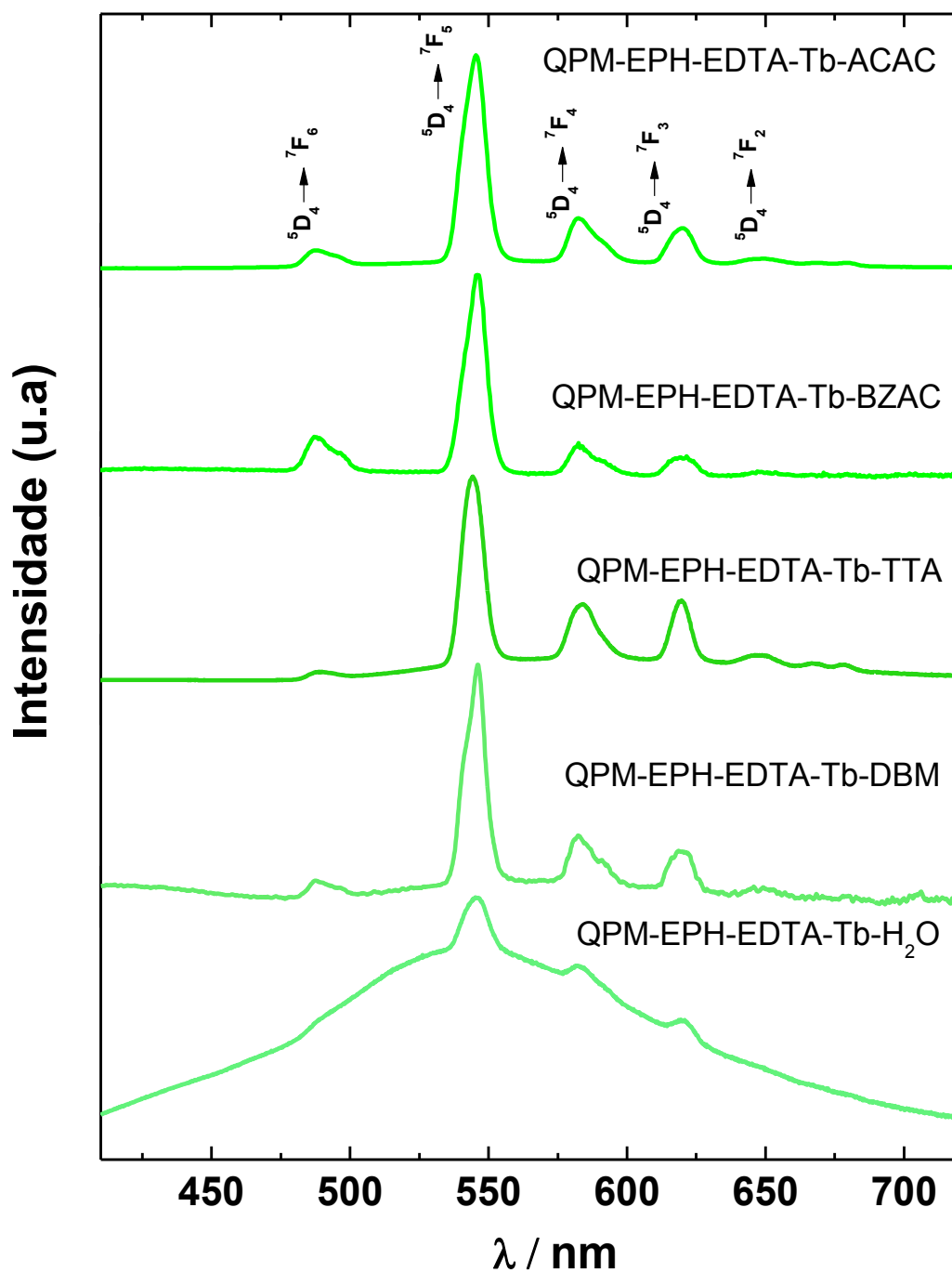


Figura 5.23: Espectros de emissão das matrizes de quitosana de peso molecular médio reticuladas com epícloridrina (EPH) contendo os complexos EDTA-Tb-L, em que L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e

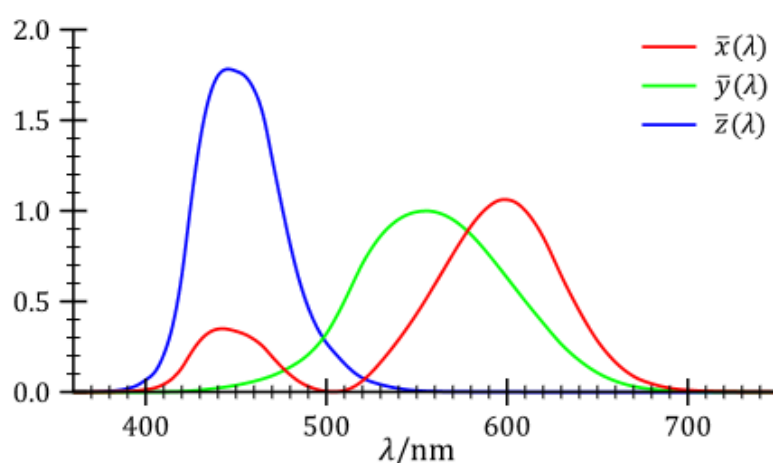
TTA, registrados a temperatura ambiente com excitação monitorada em 350 nm. A matriz QPM-EPH-EDTA-Tb-H₂O foi excitado em 370 nm.



5.2.4. Medidas das coordenadas de cores (x,y)

A cor da luz emitida representa uma das principais propriedades investigadas em materiais que apresentam potencialidade de aplicações nos chamados Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL). Neste caso, a cor de emissão de um material é determinada com base no procedimento estabelecido pela Comissão Internacional de l'Eclairage (CIE) (CARLOS *et al.*, 2009) que leva em consideração um colorímetro padrão que representa uma média do estímulo do olho humano à radiação eletromagnética. Considerando que o olho humano possui três sensores de cor, são necessárias três funções para descrever resposta de um observador à cor emitida (figura 5.24).

Figura 5.24: Curvas das cores padrões CIE para $x(\lambda)$, $y(\lambda)$ e $z(\lambda)$



Como cada sensor responde de forma diferente, os estímulos apresentam seus máximos de sensibilidade nas regiões azul, verde e vermelha do espectro eletromagnético. É por este motivo que essas cores definidas como as cores primárias para emissão (JAGER-VEENIS; BRIL, 1978). No entanto, como a radiação de um determinado comprimento de onda pode resultar em três estímulos, é necessário definir as coordenadas de cores tri-estímulos X, Y e Z, de acordo com as equações abaixo:

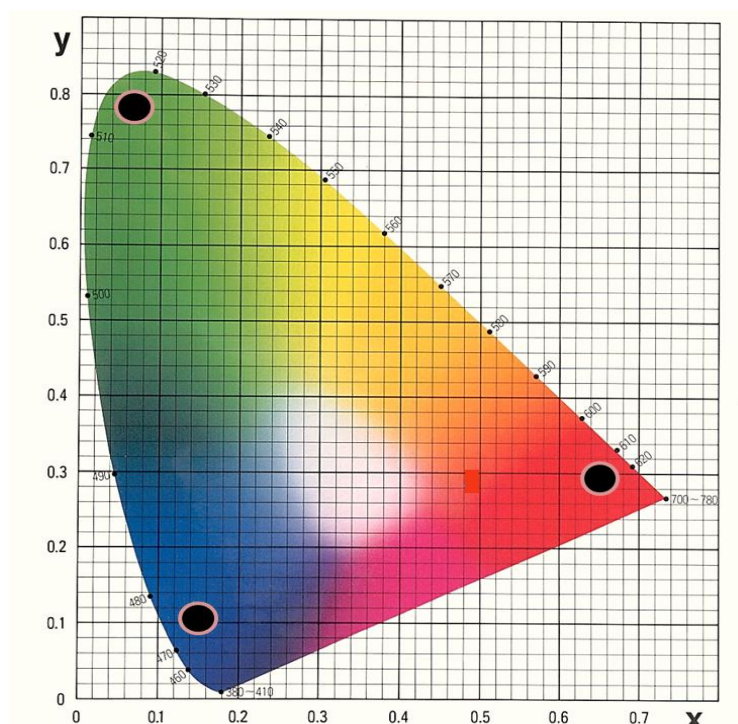
$$\begin{aligned}
X &= \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda \\
Y &= \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda \\
Z &= \int_{380}^{780} I(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda
\end{aligned} \tag{4}$$

em que $I(\lambda)$ é a intensidade da radiação de comprimento de onda λ emitida por uma espécie. Apesar dessas três coordenadas, No entanto, a cor emitida pode ser especificada usando somente duas coordenadas de cores, das três coordenadas normalizadas com base nos valores de X, Y, e Z:

$$\begin{aligned}
x &= \frac{X}{X + Y + Z} \\
y &= \frac{Y}{X + Y + Z} \\
z &= \frac{Z}{X + Y + Z}, \text{ sendo } z = 1 - x - y
\end{aligned} \tag{5}$$

Portanto, a cor de emissão pode ser expressa como uma projeção bidimensional no plano xy ([figura 5.25](#)) de um diagrama definido como diagrama de cromaticidade CIE, em que as cores primárias encontram-se nos vértices desse diagrama. Os compostos cujas cores de emissão estão localizadas nesta regiões do diagrama CIE são potenciais candidatos para atuarem como centros emissores em dispositivos fotônicos porque as intensidades emitidas podem ser facilmente combinadas para obter qualquer cor desejada ([ONO, 1995](#)).

Figura 5.25: Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as cores da região espectral do visível. Os pontos representam as cores geralmente exibidas pelos compostos de íons Ln^{3+} .



Particularmente, os compostos dos íons Eu^{3+} e Tb^{3+} geralmente apresentam espectros de emissão dominados por bandas finas nas regiões das cores monocromáticas vermelha e verde oriundas das transições intraconfiguracionais $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ (612 nm) e $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ (545 nm), respectivamente. Neste contexto, os materiais desses íons são de grande importância para aplicações tecnológicas.

As coordenadas (x,y) de cores CIE das matrizes de quitosana funcionalizadas com EDTA contendo os complexos de íons lantanídeos com ligantes dicetonatos e H_2O foram determinados a partir dos espectros de emissão desses sistemas registrados à temperatura ambiente, fazendo-se uso do programa SPECTRALUX desenvolvido por [Santa-Cruz, 2003](#). Os valores numéricos das coordenadas de cor estão apresentados nas [Tabelas 5.3 e 5.4](#), cujos pontos correspondentes estão ilustrados nos diagramas CIE ([figuras 5.26 - 5.29](#)). De um modo geral, as coordenadas de cor dos complexos contendo os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} encontram-se aproximadamente localizados nas regiões do vermelho e verde, respectivamente.

Tabela 5.3: Coordenadas x,y CIE das matrizes de quitosana com EDTA contendo os complexos de Eu^{3+} covalentemente ligados a superfície.

Ligante	QPB-EDTA-Eu-L		QPB-EDTA-Tb-L		QPM-EDTA-Eu-L		QPM-EDTA-Tb-L	
L	x	y	x	y	x	y	x	y
TTA	0,64	0,31	0,33	0,38	0,63	0,31	0,41	0,54
DBM	0,41	0,33	0,29	0,36	0,58	0,33	0,35	0,53
BZAC	0,27	0,28	0,30	0,53	0,45	0,33	0,31	0,51
ACAC	0,28	0,28	0,34	0,58	0,43	0,38	0,31	0,57
H₂O	0,28	0,40	0,33	0,37	0,30	0,40	0,27	0,46

Tabela 5.4: Coordenadas x,y CIE das matrizes de quitosana funcionalizada com epicloridrina e EDTA contendo os complexos de Eu^{3+} covalentemente ligados a superfície.

Ligante	QPB-EPH-EDTA-Eu-L		QPB-EPH-EDTA-Tb-L		QPM-EPH-EDTA-Eu-L		QPM-EPH-EDTA-Tb-L	
L	x	y	x	y	x	y	x	y
TTA	0,66	0,31	0,33	0,36	0,69	0,31	0,46	0,48
DBM	0,58	0,31	0,27	0,32	0,50	0,30	0,38	0,39
BZAC	0,42	0,30	0,27	0,43	0,35	0,29	0,31	0,47
ACAC	0,27	0,28	0,26	0,36	0,38	0,32	0,38	0,55
H₂O	0,33	0,27	0,26	0,26	0,28	0,39	0,36	0,44

No entanto, a presença de várias espécies emissoras (íon Ln^{3+} , matriz polimérica e ligantes) no material estudado contribuiu para as variações significativas nas cores emitida, as quais dependem principalmente da razão entre as intensidades das bandas de emissão resultantes das transições intraconfiguracional- $4f^n$ centradas sobre os íons lantanídeos e aquelas centradas nas espécies orgânicas. Os materiais contendo íon Eu^{3+} com o ligante TTA ligante apresentam cor vermelha monocromática devido à mais operativa transferência de energia intramolecular TTA- Eu^{3+} . Como pode ser observado na [Tabela 5.3](#), os valores das coordenadas para estes sistemas encontram-se em torno de $x=0,63$ e $y=0,31$. Os materiais contendo o ligante DBM, geralmente, apresentam coordenados de cores na região do laranja. Por outro lado, os sistemas contendo H_2O , BZAC e ACAC apresentam cores emissão em regiões que distribuídas próximas à região central do diagrama CIE com pontos localizados no

violeta, verde e azul claro. Este resultado é uma consequência da ausência de transferência eficiente de energia intramolecular ligante-metal. Neste caso, os espectros apresentam as bandas de emissão atribuídas às transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0-6$) com intensidades bastante inferiores às daquelas devido a matriz orgânica e/ou ligantes.

Ao contrário do que é observado nos sistemas com o íon Eu^{3+} , em que a maior sensibilização de luminescência é observada quando TTA atua como ligante, no materiais com o íon Tb^{3+} a sensibilização foi mais eficiente nos sistemas contendo o ligante ACAC. Como pode ser observado, as coordenadas de cores CIE dos materiais com o íon Tb^{3+} e o ligante ACAC geralmente encontram-se próxima de ($x=0,30$; $y=0,46$) indicando que estes materiais são aqueles que emitem a cor mais próxima do verde puro. Deve-se ressaltar que as cores exibidas pelas amostras com o íon Tb^{3+} , mesmo aquelas com o ligante ACAC, não apresentam a mesma cromaticidade como os materiais contendo o íon Eu^{3+} , considerando que as transições intraconfigurational $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ (~ 486 nm, na região do azul), $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ (~ 583 nm , região do laranja) e $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ (~ 620 nm , região do vermelha) também apresentam intensidades de luminescência significativas, ao contrário do que é observado nos espectros com o íon Eu^{3+} com o ligante TTA, em que os espectros de emissão são dominados pela banda associada à transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

Figura 5.26: Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores (x,y) das matrizes de quitosana QPB-EDTA-Ln-L, em que Ln= Eu e Tb e L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA.

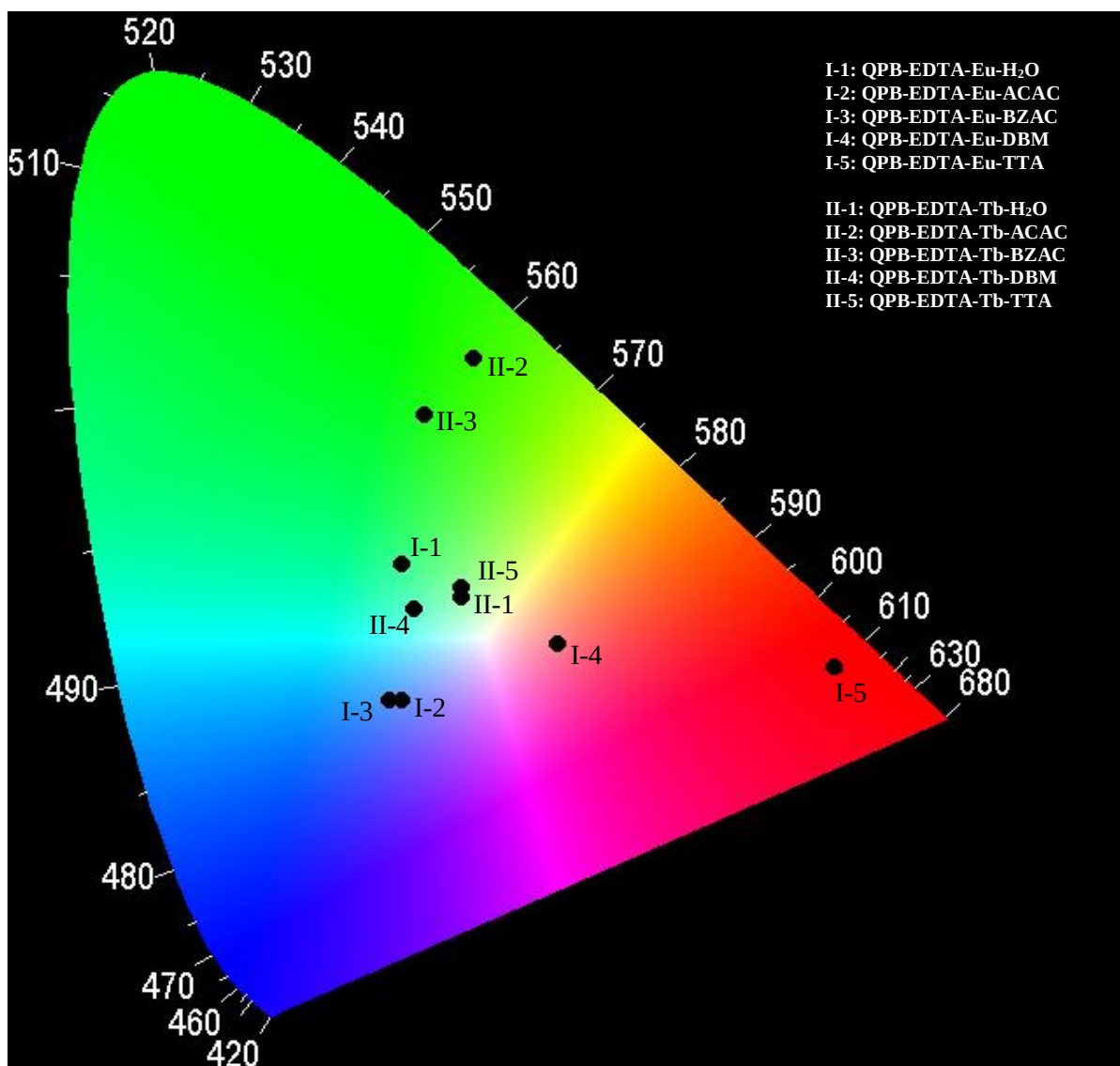


Figura 5.27: Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores (x,y) das matrizes de quitosana QPM-EDTA-Ln-L, em que Ln= Eu e Tb e L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA.

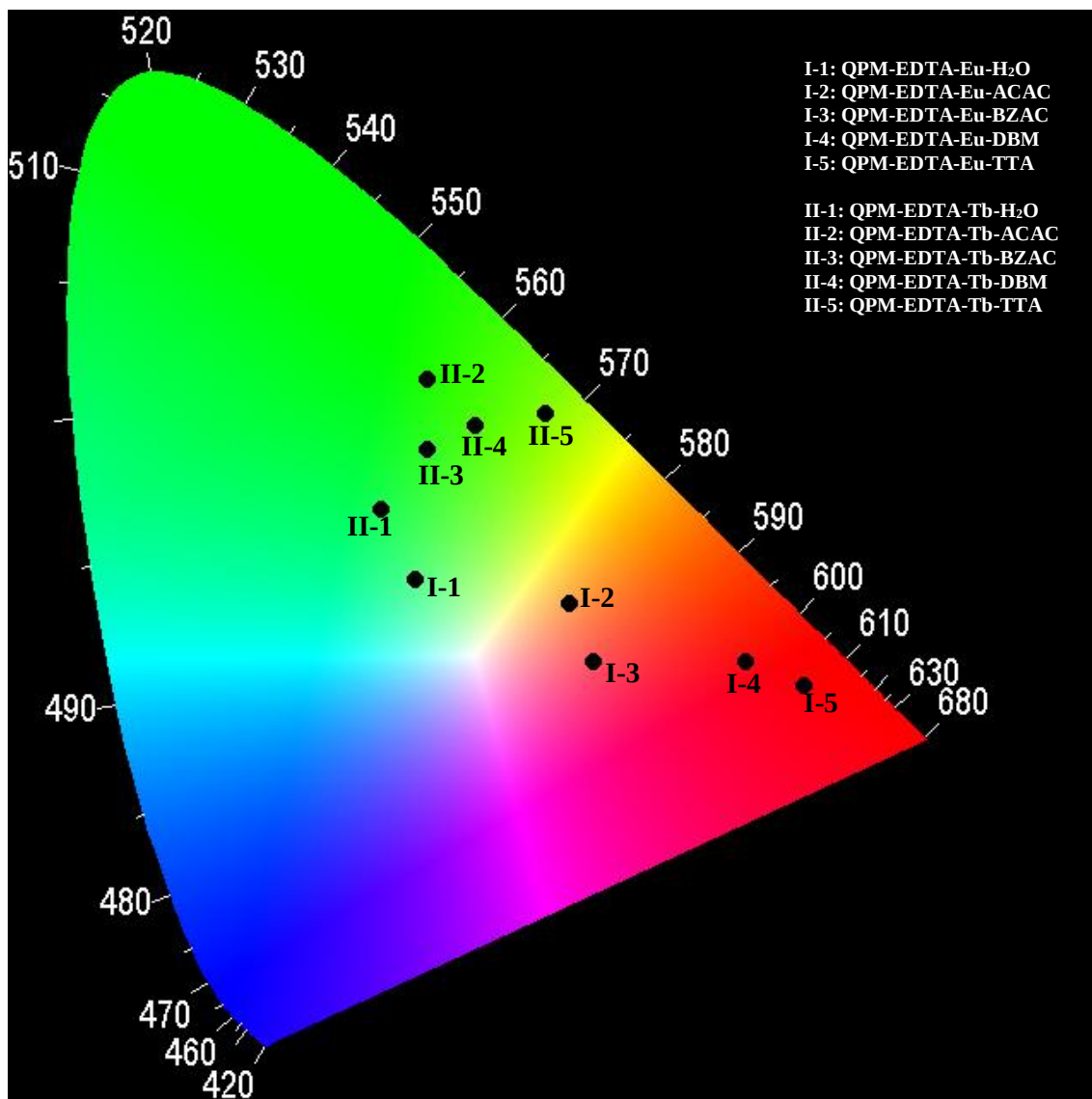


Figura 5.28: Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores (x,y) das matrizes de quitosana QPB-EPH-EDTA-Ln-L, em que Ln= Eu e Tb e L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA.

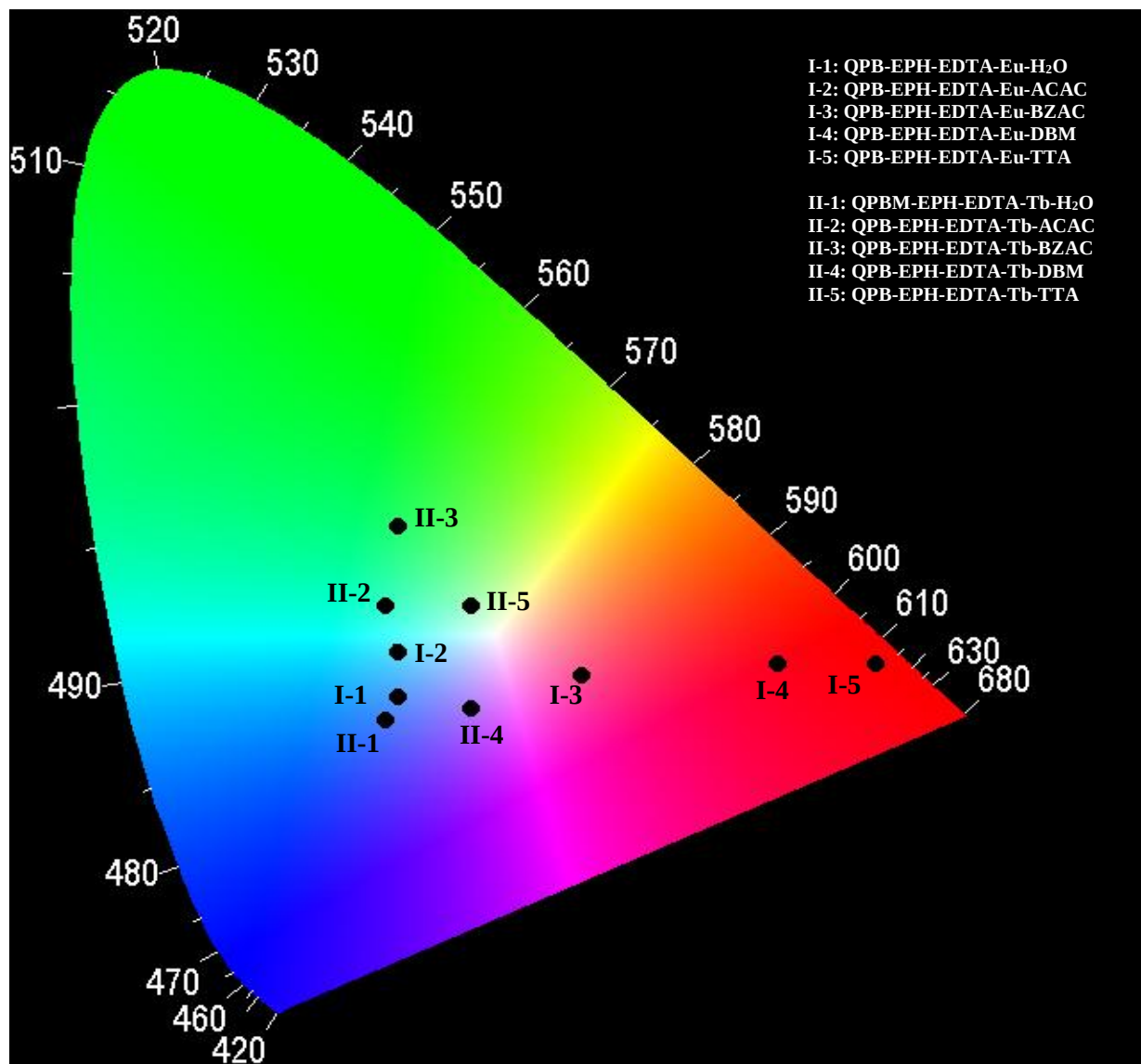
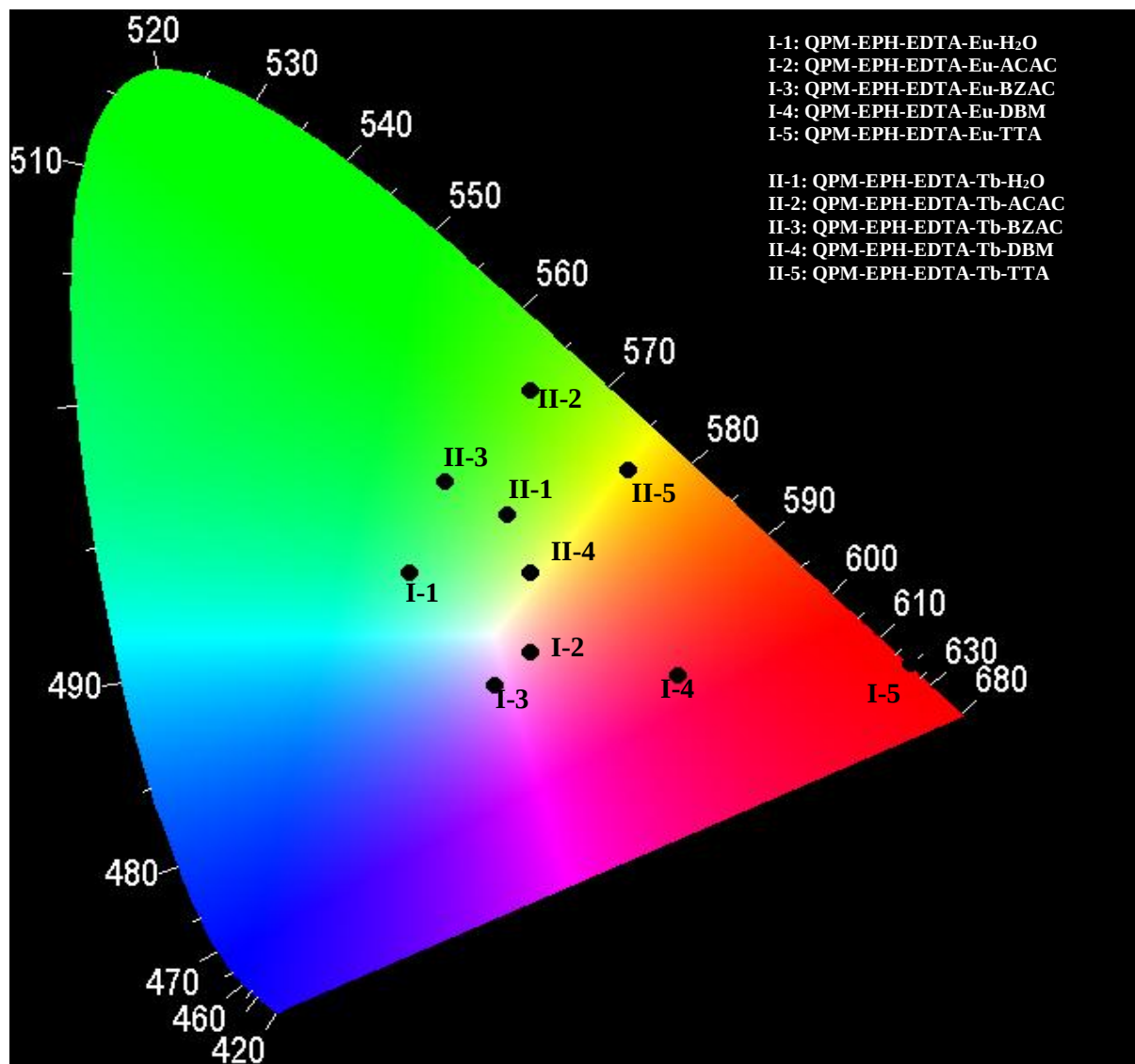


Figura 5.29: Diagrama de cromaticidade CIE ilustrando as coordenadas das cores (x,y) das matrizes de quitosana QPM-EPH-EDTA-Ln-L, em que Ln= Eu e Tb e L= H₂O, ACAC, BZAC, DBM e TTA.

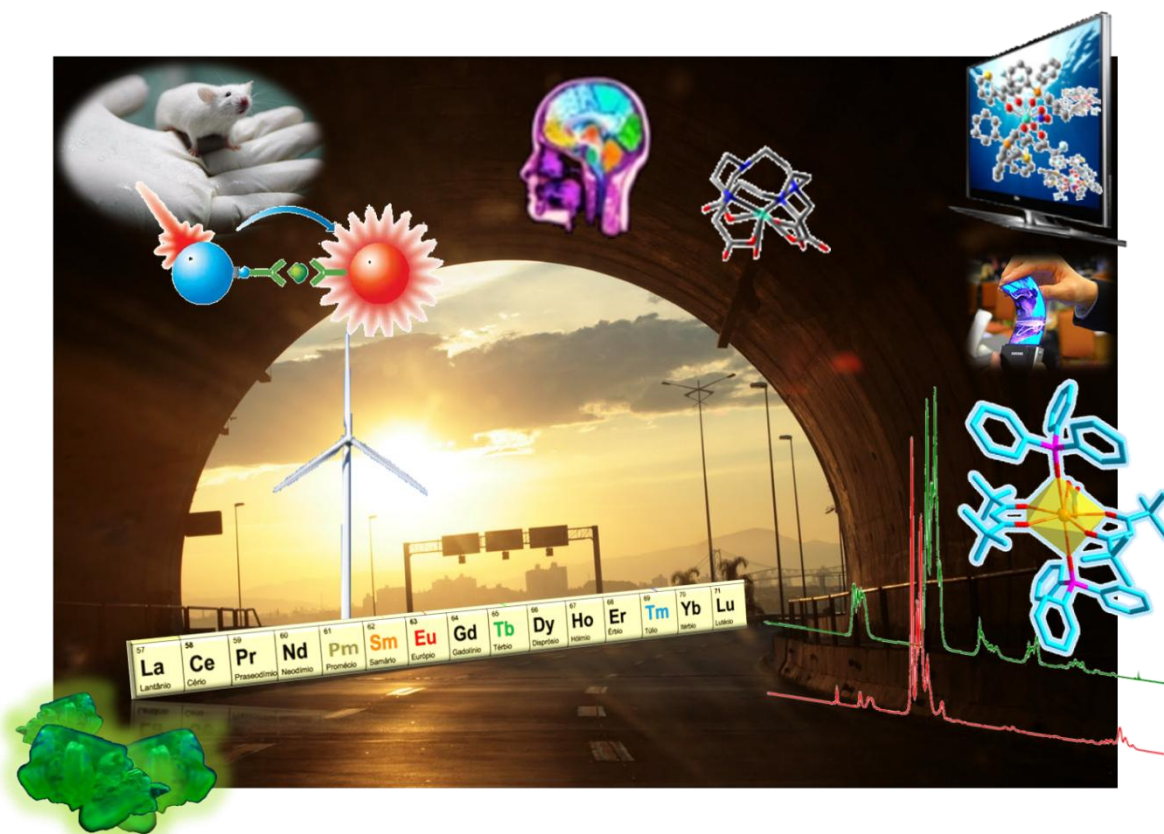


Capitulo 6

6. Conclusões e Perspectivas

6.1 Conclusões

6.2 Perspectivas



6. Conclusões e Perspectivas

6.1. Conclusões

No presente trabalho foi proposto a modificação da matriz de quitosana com o dianidrido de EDTA. Esse material contendo o EDTA covalentemente ligado à superfície da quitosana apresentou eficiente adsorção de íons Ln^{3+} ($\text{Ln}^{3+} = \text{Eu}^{3+}$, Gd^{3+} e Tb^{3+}). Com o objetivo de estudar as propriedades luminescentes das matrizes de quitosana contendo os complexos de EDTA-Ln^{3+} e o efeito sensibilizador de luminescência dos ligantes β -dicetonatos, foram sintetizados complexos de EDTA-Ln-L (em que $\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, ACAC, BZAC, DBM e TTA) sobre a superfície da quitosana precursora e reticulada com epícloridrina.

Um método para quantificar os grupos aminos primários presentes na quitosana na forma sólida foi desenvolvido, baseado no método da ninidrina. A reação de quitosana com a ninidrina foi rápida, sensível e reprodutível. A curva de calibração obtida na faixa de concentração de $0,00025$ - $0,0025 \text{ mol.L}^{-1}$ foi linear, com $R^2 = 0,9928$, mostrando o bom ajuste linear dos pontos obtidos. A quantificação dos grupos NH_2 foi uma etapa importante no desenvolvimento deste trabalho, pois, foi determinada a quantidade de dianidrido de EDTA para reagir com a quitosana.

Os resultados de absorção na região do IV do dianidrido de EDTA demonstraram que esse ligante foi obtido com sucesso. Os espectros de absorção na região do IV das matrizes de quitosana funcionalizadas com o dianidrido de EDTA evidenciam a modificação das superfícies poliméricas. Os resultados de CHN das matrizes funcionalizadas corroboraram com os dados de absorção na região do IV indicando a obtenção de um novo material.

As matrizes de quitosana funcionalizada com EDTA atuaram como bons adsorvedores de íons Ln^{3+} . De posse desta propriedade, complexos de $\text{EDTA-Ln-}\beta$ -dicetona foram formados sobre a superfície da quitosana. Os espectros de emissão mostraram que a adição dos ligantes β -dicetonatos, TTA e DBM, tornaram os materiais contendo o complexo EDTA-Eu^{3+} altamente luminescentes, mostrando que a substituição das moléculas de água (supressoras de luminescência) por estes

ligantes dicetonatos sensibilizam a luminescência do material por efeito antena. No entanto, as matrizes contendo o complexo de EDTA-Eu-BZAC, EDTA-Eu-ACAC e EDTA-Eu-(H₂O)_x exibem baixa intensidade de luminescência quando comparadas aos sistemas com TTA. Os espectros de emissão desses sistemas (EDTA-Eu³⁺-BZAC, EDTA-Eu³⁺-ACAC e EDTA-Eu³⁺-(H₂O)_x) apresentam uma banda larga na faixa de 400 a 650nm associada à emissão da quitosana. Por outro lado, as matrizes de quitosana contendo o complexo EDTA-Tb³⁺ apresentaram melhor sensibilização da luminescência com os ligantes ACAC e BZAC do que com os ligantes TTA e DBM. Esse comportamento reflete principalmente a melhor posição do estado tripleto dos ligantes em relação ao nível emissor dos íons Eu³⁺ e Tb³⁺.

Os valores das taxas A_{rad} , A_{nrad} e A_{total} , dos parâmetros de intensidade Ω_λ ($\lambda = 2$ e 4) e eficiência quântica de luminescência (η), foram determinados. Os valores das taxas A_{rad} e A_{nrad} mostraram uma variação em direções opostas com as mudanças dos ligantes dicetonatos, em que os valores de A_{rad} geralmente aumentam com a natureza dos ligantes antenas, na seguinte ordem: Quitosana-EDTA-Eu-(H₂O)_x < Quitosana-EDTA-Eu-ACAC < Quitosana-EDTA-Eu-BZAC < Quitosana-EDTA-Eu-DBM < Quitosana-EDTA-Eu-TTA. No entanto, esse aumento nos valores de A_{rad} é aproximadamente compensado pela diminuição nos valores de A_{nrad} , tornando as taxas totais muito próximas para estes sistemas. Esse resultado é refletido na eficiência quântica emissão, cujos valores são próximos e quase independentes dos ligantes dicetonatos. Essa tendência reflete o aumento na polarizabilidade do ambiente químico do íon Eu³⁺.

As cores das emissões das matrizes poliméricas de quitosana contendo os complexos de EDTA-Eu-L e EDTA-Tb-L foram determinadas por meio do diagrama de cromaticidade (CIE). As coordenadas de cores dos complexos contendo os íons Eu³⁺ e Tb³⁺ encontram-se aproximadamente localizados nas regiões do vermelho e verde, respectivamente. No entanto, o complexo de EDTA-Eu-TTA apresentaram a coordenada com cor mais pura, enquanto nos sistemas contendo o íon Tb³⁺ o complexo de EDTA-Tb-ACAC e EDTA-Tb-BZAC apresentaram o verde mais puro. Essa tendência nos sistemas de Eu³⁺ e Tb³⁺ é resultado da sensibilização mais eficiente dos ligantes TTA para o íon Eu³⁺, enquanto que os ligantes ACAC e BZAC atuam como sensibilizadores mais eficientes para o íon Tb³⁺.

6.2. Perspectivas

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, foram criadas perspectivas para estudos futuros. Deste modo, alguns estudos já estão sendo desenvolvidos com o objetivo de ampliar o conhecimento a respeito dessa classe de materiais poliméricos luminescentes. Tais como:

- Realizar as medidas dos espectros resolvidos no tempo;
- Preparar e estudar as propriedades luminescentes de filmes e esferas de quitosana contendo complexos de íons lantanídeos;
- Fazer um estudo cinético de adsorção;
- Estudar as propriedades catalíticas desses materiais poliméricos contendo complexos de EDTA-Ln³⁺;
- Preparar sistemas mistos com complexos íons Ln³⁺ e um derivado do pireno;
- Preparar sistemas mistos de complexos de Eu³⁺ e Tb³⁺;
- Fazer um estudo morfológico através da microscopia eletrônica de varredura (MEV);

Referências

- ARMELAO, L. *et al.* Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials. *Coordination Chem. Rev.*, v. 254, p. 487–505, 2010.
- BABA, Y. *et al.* Adsorption Equilibria of Silver(I) and Copper(II) N-(2-Hydroxylbenzyl) chitosan Derivative. *Anal. Sci.*, v. 10, p. 601-605, 1994.
- BINNEMANS, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem. Rev.*, V. 109, P. 4283–4374, 2009.
- BINNEMANS, K. Rare-Earth Beta-Diketonates. In: **Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths.**, v. 35, Elsevier, 2005.
- BLOMBERG, K. R. *et al.* A dissociative fluorescence enhancement technique for one-step time-resolved immunoassays. *Anal Bioanal Chem.* v. 399, p.1677–1682, 2011.
- BRITO, H.F.; MALTA, O.L.; MENEZES, J.F.S. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. *J. Alloys Compd.*, v. 303, p. 336–339, 2000.
- BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; FELINTO, M. C. F. C.; TEOTONIO E. E. S. The Chemistry of Metal Enolates: **Luminescence phenomena involving metal enolates.** John Willey & Sons Ltd. 2009.
- BÜNZLI J.C. G.. New Opportunities for Lanthanide Luminescence. *J. rare earths*, v. 25, p. 257 – 274, 2007.
- BÜNZLI, J. C. G.; ELISEEVA, S. V. Intriguing aspects of lanthanide luminescence. *Chem. Sci.* v. 4, p. 1939, 2013.
- BÜNZLI, J. C. G.; ELISEEVA, S. V. **Lanthanide Luminescence Photophysical, Analytical and Biological Aspects.** v. 7, Springer, 2011.
- BUONO-CORE, G.E.; LI, H. Quenching of excited states by lanthanide ions and chelates in solution. *Coord. Chem. Rev.* v. 99, p, 55–87, 1990.
- CARLOS, L. D. *et al.* Lanthanide-Containing Light-Emitting Organic–Inorganic Hybrids: A Bet on the Future. *Adv. Mater.* v. 21, p. 509–534, 2009.
- CARNALL, W.T.; CROSSWITHE, H.; CROSSWITHE, H. M. **Energy Level Structure and Transition Probabilities of the Trivalent Lanthanide in LaF₃.** Argonne National Lab. Argonne Illinois, 1977.

- CAPRETTA, A.; MAHARAJH, R. B.; BELL, R. A. Synthesis and Characterization of Cyclomaltoheptaose-Based Metal Chelants as Probes for Intestinal Permeability. **Carbohydr. Res.**, v. 267, n. 1, p. 49-63, 1995.
- CHEN, A. *et al.* Comparative adsorption of Cu(II), Zn(II), and Pb(II) ions in aqueous solution on the crosslinked chitosan with epichlorohydrin. **J. Hazard. Mater.**, v. 154, p. 184–191, 2008.
- CHOPPIN, G. R.; PETERMAN, D. R. Applications of lanthanide luminescence spectroscopy to solution studies of coordination chemistry. **Coord. Chem. Rev.** v. 174, p. 283–299, 1998.
- COSTA, P. E. A. **Ácidos e Bases em Química Orgânica**. Porto Alegre: Bookman, 2005.
- COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. USA: Wiley. 2006.
- DASH, M. *et al.* Chitosan-A versatile semi-synthetic polymer in biomedical applications. **Prog. Pol. Sci.**, v. 36, p. 981–1014, 2011.
- DEACON, G. B.; PHILLIPS, R. J. Relationships between the carbon-oxygen stretching Frequencies of carboxylato complexes and the type of Carboxylate coordination. **Coord. Chem. Rev.**, v. 33, p. 227-250, 1980.
- DE BRITTO, D.; CAMPANA-FILHO, S. P. Kinetics of the thermal degradation of chitosan. **Thermochim. Acta** v. 465, p. 73–82, 2007.
- DE OLIVEIRA, R.S. **Estudo do Comportamento Térmico e da luminescência de filmes de quitosana com ions Eu^{3+} e Tb^{3+}** . 2007 [Dissertação de Mestrado - Universidade Federal do Rio Grande do Norte], Natal.
- DE SÁ, G.F. *et al.* Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coord. Chem. Rev.**, v. 196, p. 165–195, 2000.
- DE SOUSA, K.S. **O uso do polissacarídeo natural quitosana quimicamente modificado na remoção de cátions e termoquímica de interação na interface sólido/líquido**. 2009. [Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas], Campinas.
- EL-HEFIAN, E. A.; NASEF, M. M.; YAHAYA, A. H. Chitosan Physical Forms: A Short Review. **Aust. J. Basic App. Sci.**, v. 5, p. 670-677, 2011.
- ELISEEVA, S. V.; BÜNZLI, Jean-Claude G. Rare earths: jewels for functional materials of the future. **New J. Chem.** v. 35, p. 1165–1176, 2011.
- FAUSTINO, W. M. *et al.* Measurement and model calculation of the temperature dependence of ligand-to-metal energy transfer rates in lanthanide complexes. **J. Lumin.**, v. 137, p. 269-273, 2013.

- GONÇALVES, V. L.; LARANJEIRA, M. C. M.; FÁVERE, V. T. Effect of crosslinking agents on chitosan microspheres in controlled release of diclofenac sodium. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, p. 6-12, 2005.
- GUIBAL, E. Heterogeneous catalysis on chitosan-based materials: a review. **Prog. Polym. Sci.** v. 30, p. 71–109, 2005.
- HÄNNINEM, P.; HÄRMÄ, H. **Lanthanide Luminescence**. Berlin: Springer, 2011.
- JAGER–VEENIS, W.; BRIL, A. Vacuum ultraviolet excitation and quantum efficiencies of luminescent powders, mainly rare–earth activated borates. **Philips J. Res.**, v. 33, p. 124–132, 1978.
- JOHNSON, D. A. Principles of Lanthanide Chemistry. **J. Chem. Educ.** v. 57, n. 7, p. 475-477, 1980.
- JUDD, B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Phys. Rev.** v. 127, p. 750, 1962.
- JUSTI, K.C. **Imobilização de agentes complexantes no biopolímero quitosana – equilíbrio de adsorção de íons metálicos em solução aquosa**. 2006. [Dissertação de Mestrado - Universidade Federal de Santa Catarina], Florianópolis.
- KARROKER, D. G. Coordination of Trivalent Lanthanide Ions. **J. Chem. Educ.** v. 47, n. 6, p. 424-430, 1970.
- KEAN, T.; THANOU, M. **Chitin and Chitosan: Sources, Production and Medical Applications**. In Renewable Resources for Functional Polymers and Biomaterials. 1 ed. Royal Society of Chemistry, p. 292-318, 2011.
- KHO, E. Chitin: a biomaterial in waiting. **Curr. Opin. Solid State and Materials Science**. v. 6, p. 313–317, 2002.
- KHOR, E.; LIM, L. Y. Implantable applications of chitin and chitosan. **Biomaterials**. v. 24 p. 2339–2349, 2003.
- KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **React. Funct. Polym.**, v. 46, p. 1–27, 2000.
- LATTUADA, L. *et al.* The synthesis and application of polyamino polycarboxylic bifunctional chelating agents. **Chem. Soc. Rev.** v.40, 3019–3049, 2011.
- LATVA M. *et al.* Correlation between the lowest triplet state energy level of the ligand and lanthanide(III) luminescence quantum yields. **J. Lumin.** v. 75, p. 149-169, 1997.
- LAKOWICZ, J.R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. Plenum Press, New York, 1983.

- LEE, S. T. *et al.* Equilibrium and kinetic studies of copper(II) ion uptake by chitosan-tripolyphosphate chelating resin. **Polymer**. v. 42, n. 5, p. 1879-1892, Mar 2001.
- LEONARD, J.P.; THORFINNUR, G. Luminescent Eu(III) and Tb(III) Complexes: Developing Lanthanide Luminescent-Based Devices. **J. Fluoresc.** v. 15, n. 4, 2005.
- LIMA, I.S. **Quitosanas e quitosanas química e morfologicamente modificadas com anidrido succínico – propriedades adsorção e termoquímica**. 2005. [Tese de Doutorado – Universidade Estadual de Campinas], Campinas.
- LIU, F. *et al.* Synthesis, Texture, and Photoluminescence of Lanthanide-Containing Chitosan-Silica Hybrids. **J. Phys. Chem. B**. v. 114, p. 77–83, 2010.
- LIU, B. *et al.* Synthesis and structures of nine-coordinate $K[Dy(EDTA)(H_2O)_3] \cdot 3.5H_2O$, $(NH_4)_3 [Dy(Ttha)] \cdot 5H_2O$, and eight-coordinate $NH_4[Dy(Cyda)(H_2O)_2] \cdot 4.5H_2O$ complexes. **Russ. J. Coord. Chem.** v.35, n.6, p. 422-428, 2009.
- MAJETI N.V.; KUMAR R. A review of chitin and chitosan applications. **React. Funct. Polym.** v. 46, p. 1–27, 2000.
- MOELLER, T. *et al.* **Comprehensive Inorganic Chemistry: The Lanthanides**. v. 4, Oxford: Pergamon Press, 1973.
- MONIER, M. *et al.* Adsorption of Cu(II), Co(II), and Ni(II) ions by modified magnetic chitosan chelating resin. **Journal of Hazard. Mater.** v.177 962–970, 2010.
- MOURYA, V. K.; INAMDAR, N. N. Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore. **React. Funct. Polym.**, v. 68, p. 1013–1051, 2008.
- MUZZARELLI, R. A. A.; *et al.* Preparation and Characteristic Properties of Dithiocarbamate Chitosan, a Chelating Polymer. **Carbohydr. Res.** v. 104, p. 235-243, 1982.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. 6 ed. New Jersey: Wiley, 2009.
- NGAH, W. S. W.; ENDUD, C. S.; MAYANAR, R. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads. **React. Funct. Polym.** v. 50, p. 181–190, 2002.
- OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **J. Chem. Phys.** v. 37, p. 511, 1962.
- OGAWA, K.; YUI, T.; OKUYAMA, K. Three D structures of chitosan. **Int. J. Biol. Macromol.** v. 34, p. 1-8, 2004.
- OKUYAMA, K. *et al.* Structural diversity of chitosan and its complexes. **Carbohydr. Polym.** v. 41, p. 237-247, 2000.

- ONO, Y. A. **Electroluminescent displays**. Singapore: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltda, 1995.
- PEREIRA, F. S. *et al.* Thermal studies of chitin–chitosan derivatives. **J Therm Anal Calorim.** v. 114, p. 321-327, 2013.
- PERSON, R. G. Hard and Soft Acids and Bases. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 85, p. 3533-3539, 1963.
- PINTO, R. J. B. *et al.* Lanthanopolyoxometalates and Filmogenic Polysaccharides. **Eur. J. Inorg. Chem.** v. 2013, p. 1890-1896, 2013
- QIN, Y. *et al.* Synthesis and characterization of dithiocarbamate chitosan derivatives with enhanced antifungal activity. **Carbohydr. Polym.** v. 89, p. 388-393, 2012.
- REPO, E. *et al.* Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan–silica hybrid materials. **J. Colloid Interface Sci.** v. 358, p. 261–267, 2011.
- REPO, E. *et al.* Adsorption of Co(II) and Ni(II) by EDTA- and/or DTPA-modified chitosan: Kinetic and equilibrium modeling. **Chem. Eng. J.** v. 161, p. 73-82, 2010.
- ROOSEN, J.; BINNEMANS, K. Adsorption and chromatographic separation of rare earths with EDTA- and DTPA-functionalized chitosan biopolymers. **J. Mater. Chem. A.** v. 2, p. 1530-1540, 2014.
- RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Prog. Polym. Sci.** v. 31, p. 603-632, 2006.
- RENAULT, F. *et al.* Chitosan for coagulation/flocculation processes - An eco-friendly approach. **Eur. Polym. J.** v. 45, p. 1337-1348, 2009.
- SAGER, W. F.; FILIPESCU, N.; SERAFIN, F. A. Substituent Effects on Intramolecular Energy Transfer. I. Absorption and Phosphorescence Spectra of Rare Earth β -Diketone Chelates. **J. Phys. Chem.** v. 64, p. 1092-1100, 1964.
- SANTA-CRUZ, P. A.; TELES, F. S.; **SpectraLux Software v. 2.0, Ponto Quântico Nanodispositivos, RENAMI**, Recife-PE, 2003.
- SANCHES, *et al.* Applications of advanced hybrid organic–inorganic nanomaterials: from laboratory to market. **Chem. Soc. Rev.** v. 40, p. 696-753, 2011.
- SATO, S.; WADA, M. Relation between Intramolecular Energy Transfer Efficiencies and Triplet State Energies in Rare Earth -diketone Chelate. **Bull. Chem. Soc. Jpn.** v. 43, p. 1955-1962, 1970.
- SHI, *et al.* Developing a chitosan supported imidazole Schiff-base for high-efficiency gene delivery. **Polym. Chem.**, v. 4, p. 840-850, 2013.

- SILVA JUNIOR, F. A., *et al.* Energy transfer processes in Tb(III)-dibenzoylmethanate complexes with phosphine oxide ligands. **J. Braz. Chem. Soc.** v. 24, p. 601-608, 2013.
- SOARES, S. P. C. R. *et al.* Photoluminescent Lanthanide-Organic Bilayer Networks with 2,3-Pyrazinedicarboxylate and Oxalate. **Inorg. Chem.** v. 49, p. 3428-3440, 2010.
- SOUZA, E. R. **Síntese de complexos benzenocarboxilatos de terras raras e estudo de suas propriedades fotoluminecentes.** 2008. [Dissertação de Mestrado - Universidade de São Paulo], São Paulo.
- SUGINTA, W.; KHUNKAEWLA, P.; SCHULTE, A. Electrochemical Biosensor Applications of Polysaccharides Chitin and Chitosan. **Chem. Rev.** v. 113, p. 5458-5479, 2013.
- STEIN, W. H.; MOORE, S. Chromatography of amino acids on starch columns; separation of phenylalanine, leucine, isoleucine, methionine, tyrosine, and valine. **J. Biol. Chem.** v.176, p. 337-365, 1948.
- TANG, W. J.; WANG, C. X.; DONGHUA, C. Kinetic studies on the pyrolysis of chitin and chitosan. **Polym Degrad Stab.** v. 87, p. 389-394, 2005.
- TAYLOR, I.; HOWARD, A. G. Measurement of primary amine groups on surface-modified silica and their role in metal binding. **Anal. Chim. Acta.** v. 271, p. 77-82, 1993.
- TEOTONIO, E. E. S. *et al.* Luminescence enhancement of the Tb(III) ion with the thenoyltrifluoroacetate ligand acting as an efficient sensitizer. **Inorg. Chem. Commun.** v. 13, p.1391-1395, 2010.
- TEOTONIO, E. E. S. *et al.* Evaluation of intramolecular energy transfer process in the lanthanide(III) bis- and tris-(TTA) complexes: Photoluminescent and triboluminescent behavior. **J. Lumin.** v.128, p. 190-198, 2008.
- TEOTONIO, E. E. S. **Síntese e investigação das propriedades fotoluminescentes de dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) de complexos dicetonatos de terras raras com ligantes amidas.** 2004. [Tese de Doutorado- Universidade de São Paulo], São Paulo.
- TEOTONIO, E. E. S. *et al.* Luminescence Investigations on Eu(III) Thenoyltrifluoroacetate Complexes with Amide Ligands. **J. Coord. Chem.** v. 56, p. 913-921, 2003.
- TRUTNAU, M.; BLEY, T.; ONDRUSCHKA, J. Chitosan from fungi. In: **Chitosan: manufacture, properties, and usage.** New York: Nova Science Publishers, 2011, p. 2-70.
- VARMA, A. J.; KENNEDY, J. F.; GALGALI, P. Synthetic polymers functionalized by carbohydrates: a review. **Carbohydr. Polym.** v. 56, p. 429-445, 2004.

WENZEL, T. J. *et al.* Solid-Phase Lanthanide Luminescence Detection in Liquid Chromatography. **Anal. Chem.**, v. 70, p. 2085-2091, 1998.

WOODRUFF, D. N.; WINPENNY, R.E.P.; LAYFIELD, R. A. Lanthanide Single-Molecule Magnets. **Chem. Rev.** v. 113, p. 5110-5148, 2013.

Anexo A

Figura A1: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana funcionalizada contendo o complexo EDTA-Eu-ACAC (QPB-EDTA-Eu-ACAC), registrada a temperatura ambiente.

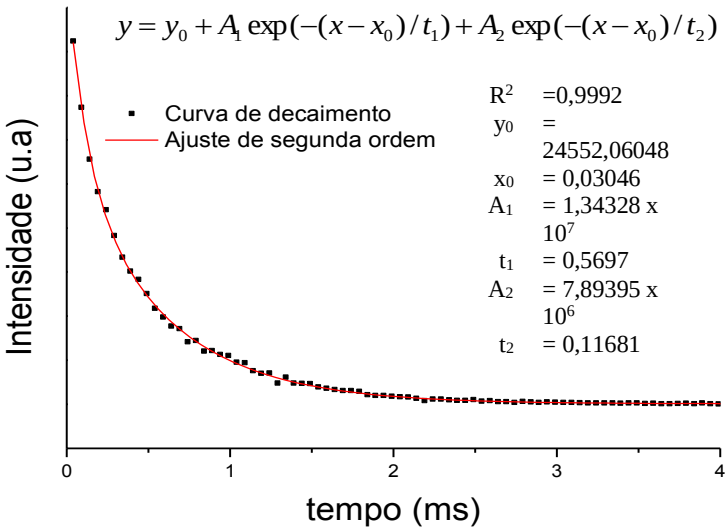


Figura A2: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana funcionalizada contendo o complexo EDTA-Eu-BZAC (QPB-EDTA-Eu-BZAC), registrada a temperatura ambiente.

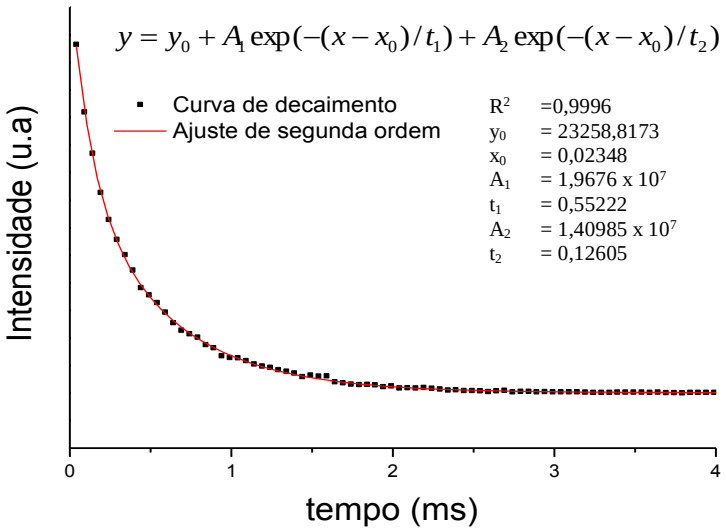


Figura A3: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana funcionalizada contendo o complexo EDTA-Eu-DBM (QPB-EDTA-Eu-DBM), registrada a temperatura ambiente.

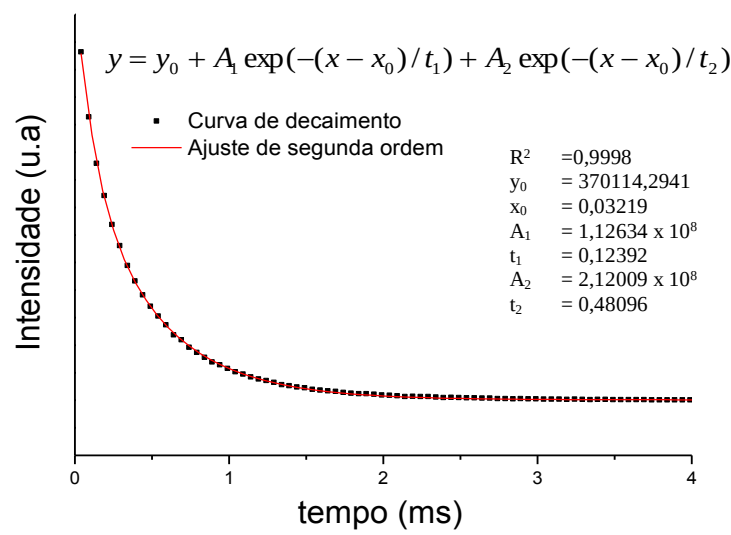


Figura A4: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana funcionalizada contendo o complexo EDTA-Eu-H₂O (QPB-EDTA-Eu- H₂O), registrada a temperatura ambiente.

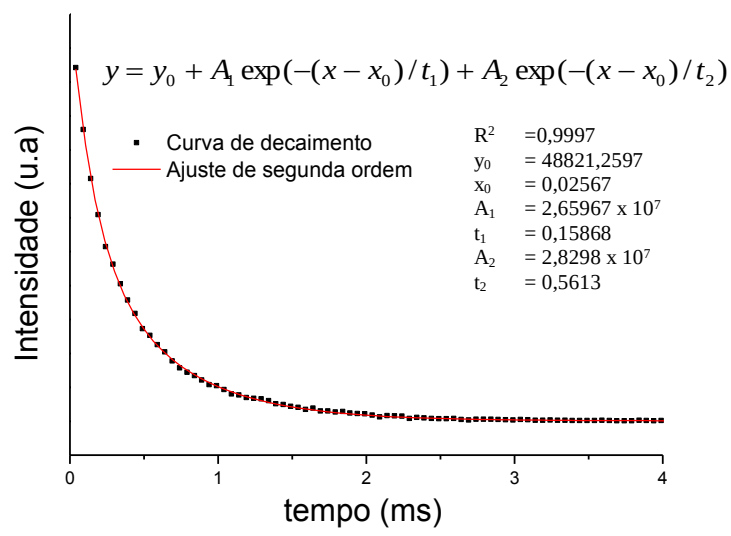


Figura A5: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana funcionalizada contendo o complexo EDTA-Eu-TTA (QPB-EDTA-Eu-TTA), registrada a temperatura ambiente.

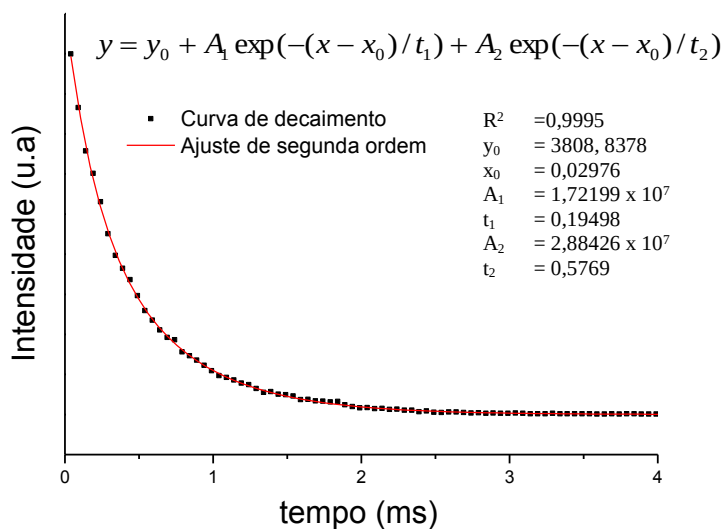


Figura A6: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana reticulada com epiclórídina contendo o complexo EDTA-Eu-ACAC (QPB-EPH-EDTA-Eu-ACAC), registrada a temperatura ambiente.

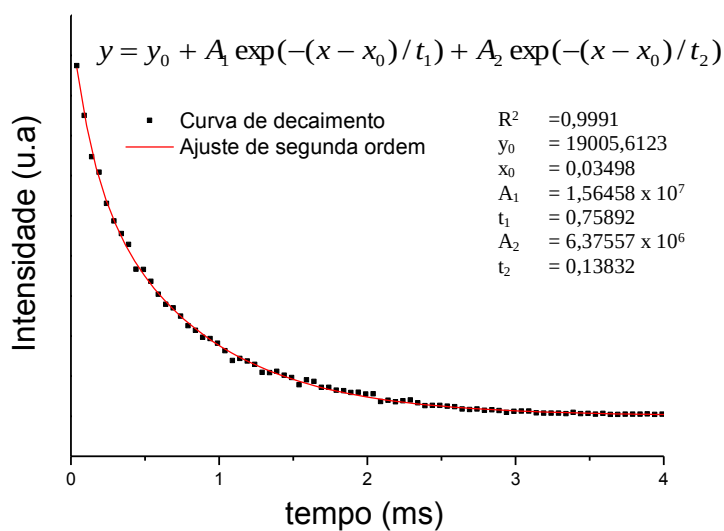


Figura A7: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana reticulada com epicloridrina contendo o complexo EDTA-Eu-BZAC (QPB-EPH-EDTA-Eu-BZAC), registrada a temperatura ambiente.

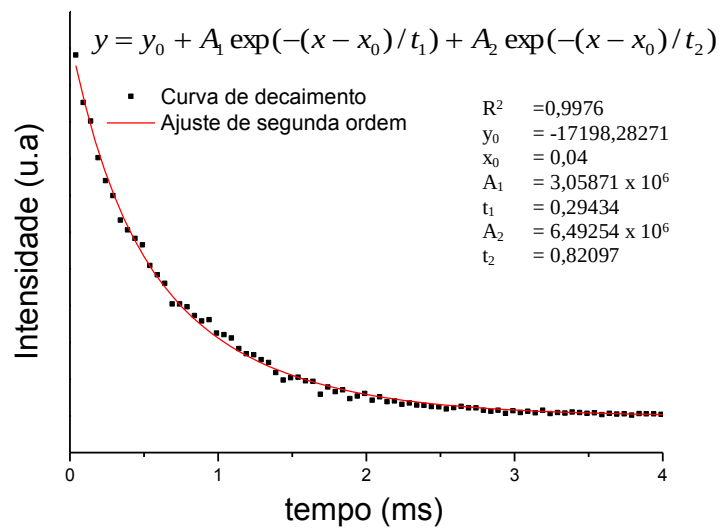


Figura A8: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana reticulada com epicloridrina contendo o complexo EDTA-Eu-DBM (QPB-EPH-EDTA-Eu-DBM), registrada a temperatura ambiente.

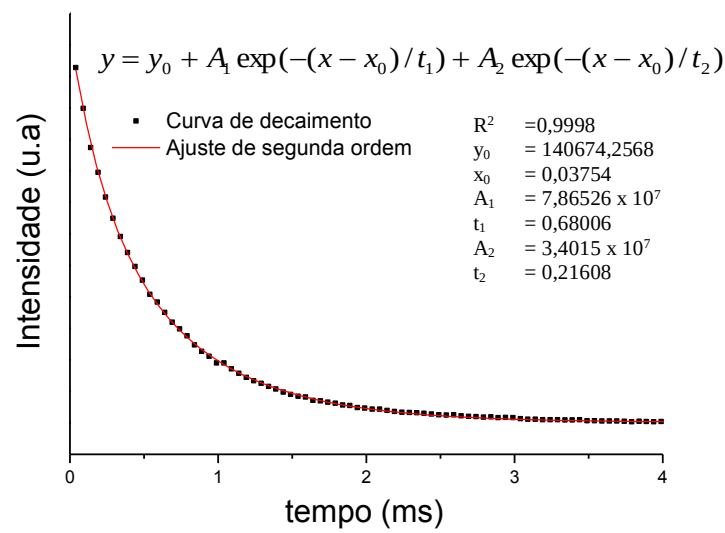


Figura A9: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana reticulada com epicloridrina contendo o complexo EDTA-Eu- H₂O (QPB-EPH-EDTA-Eu- H₂O), registrada a temperatura ambiente.

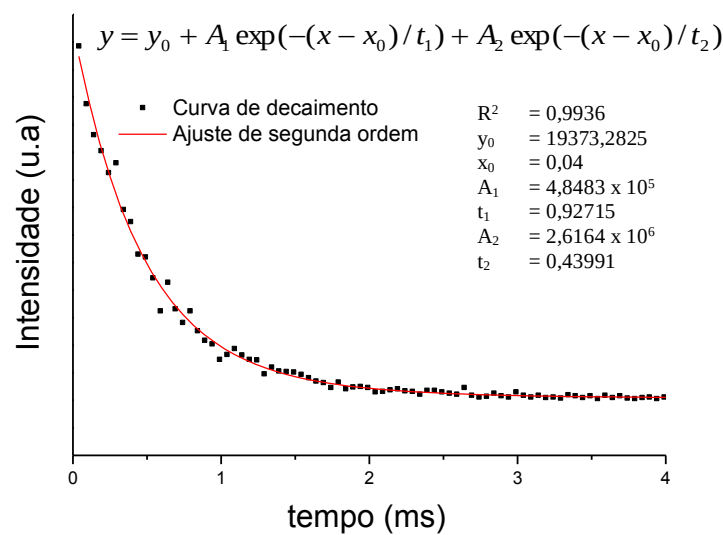


Figura A10: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana reticulada com epicloridrina contendo o complexo EDTA-Eu-TTA (QPB-EPH-EDTA-Eu-TTA), registrada a temperatura ambiente.

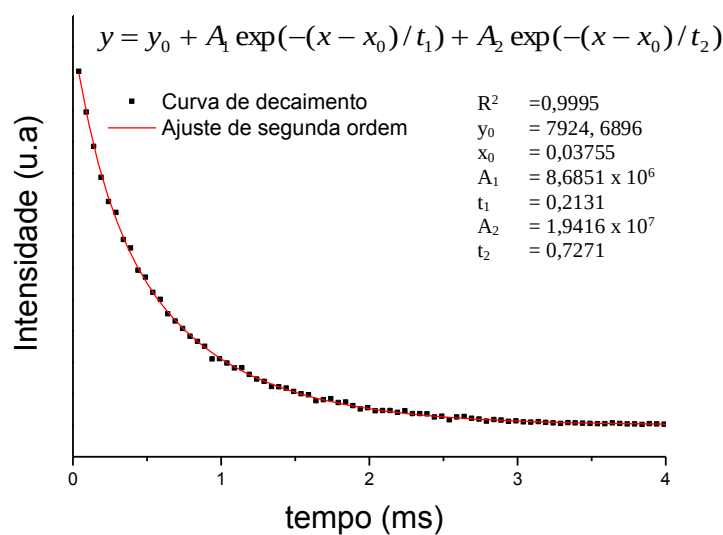


Figura A11: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana funcionalizada contendo o complexo EDTA-Eu-ACAC (QPM-EDTA-Eu-ACAC), registrada a temperatura ambiente.

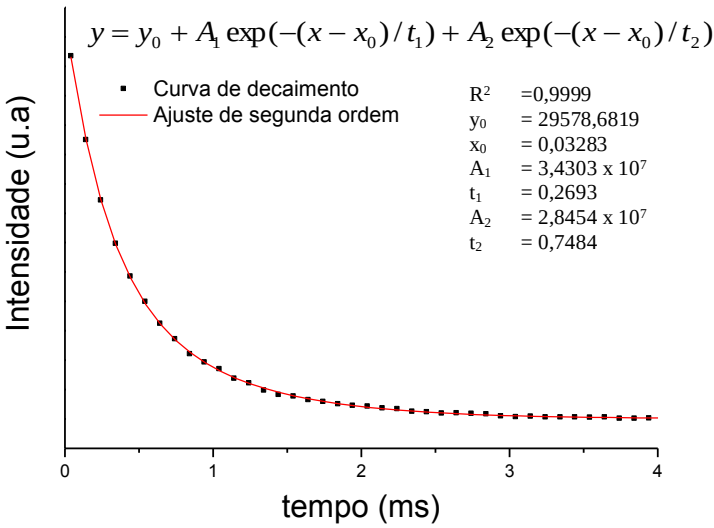


Figura A12: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana funcionalizada contendo o complexo EDTA-Eu-BZAC (QPM-EDTA-Eu-BZAC), registrada a temperatura ambiente.

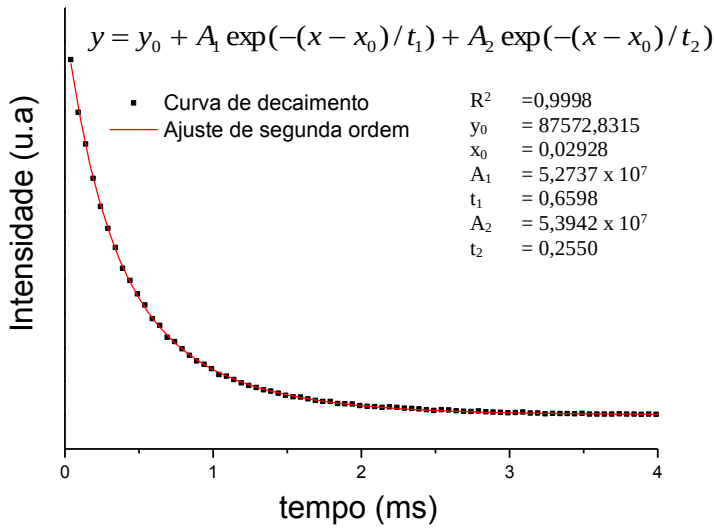


Figura A13: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana funcionalizada contendo o complexo EDTA-Eu-DBM (QPM-EDTA-Eu-DBM), registrada a temperatura ambiente.

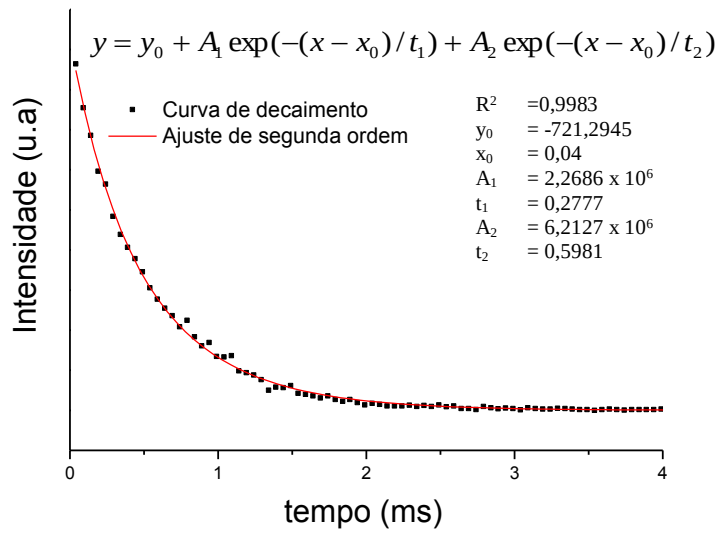


Figura A14: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana funcionalizada contendo o complexo EDTA-Eu-H₂O (QPM-EDTA-Eu-H₂O), registrada a temperatura ambiente.

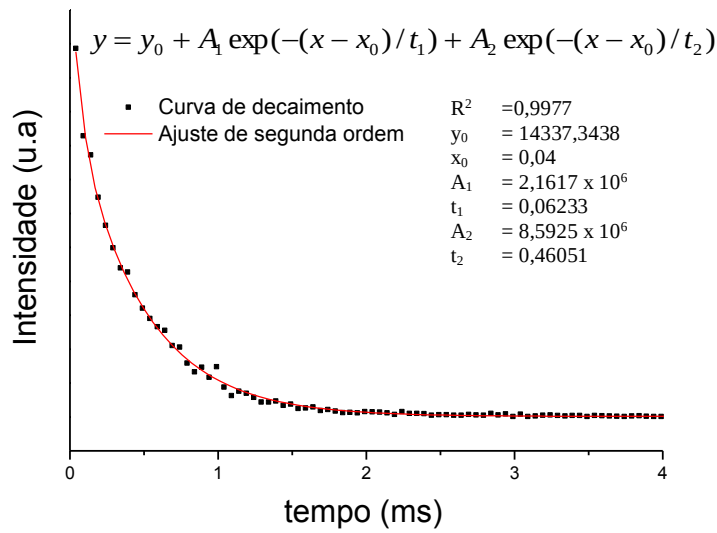


Figura A15: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana funcionalizada contendo o complexo EDTA-Eu-TTA (QPM-EDTA-Eu-TTA), registrada a temperatura ambiente.

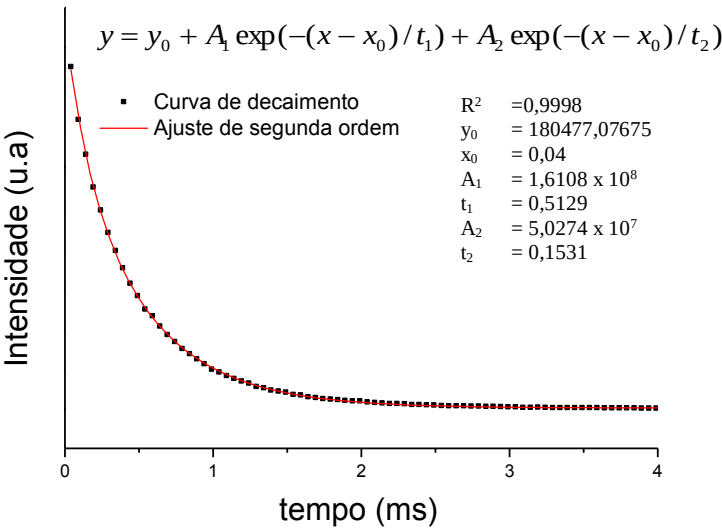


Figura A16: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana reticulada com epiclоридrina contendo o complexo EDTA-Eu-ACAC (QPM-EPH-EDTA-Eu-ACAC), registrada a temperatura ambiente.

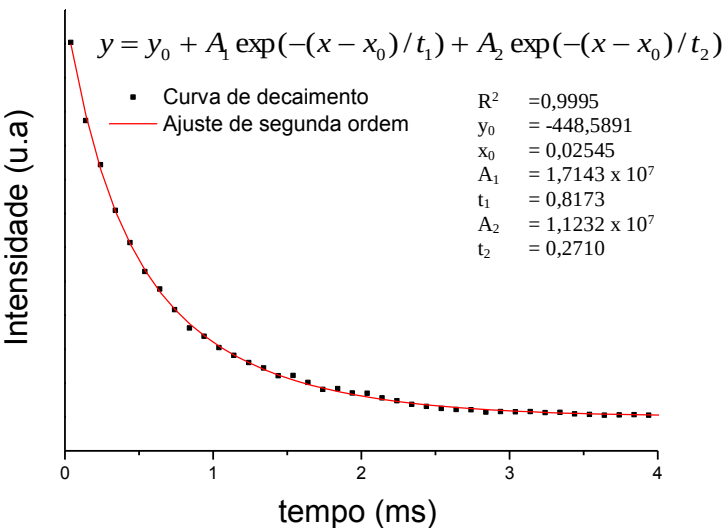


Figura A17: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana reticulada com epicloridrina contendo o complexo EDTA-Eu-BZAC (QPM-EPH-EDTA-Eu-BZAC), registrada a temperatura ambiente.

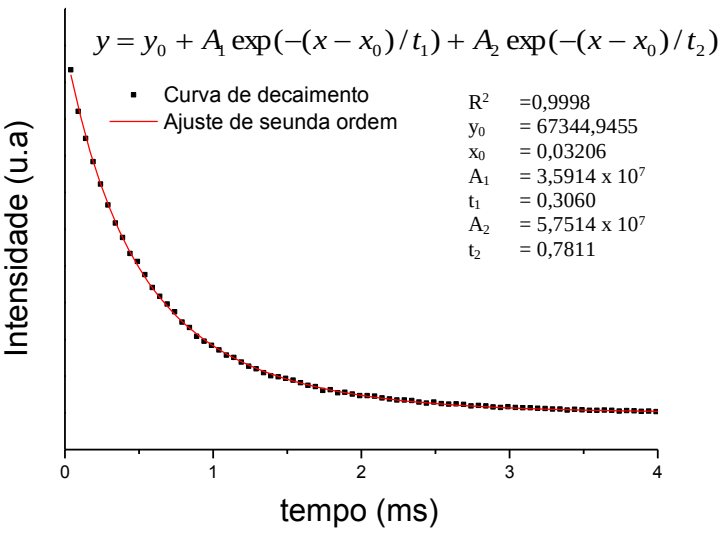


Figura A18: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana reticulada com epicloridrina contendo o complexo EDTA-Eu-DBM (QPM-EPH-EDTA-Eu-DBM), registrada a temperatura ambiente.

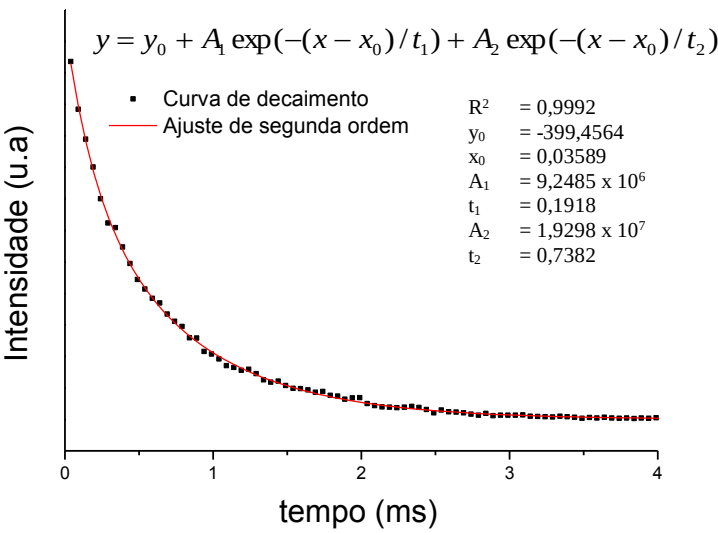


Figura A19: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana reticulada com epiclоридrina contendo o complexo EDTA-Eu-H₂O (QPM-EPH-EDTA-Eu- H₂O), registrada a temperatura ambiente.

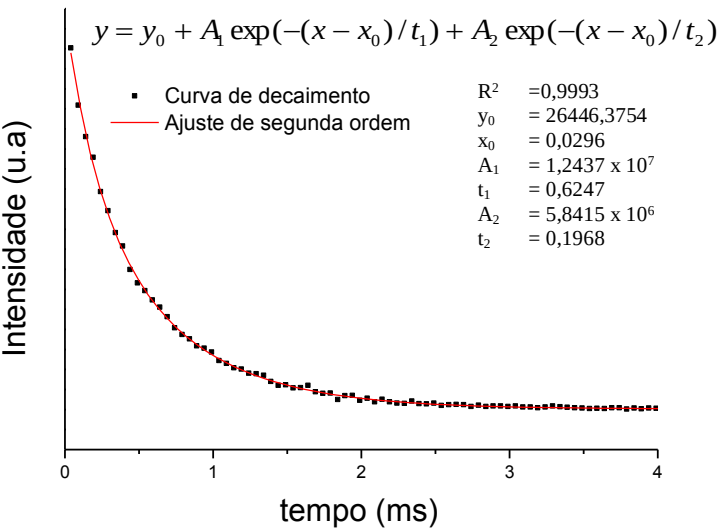


Figura A20: Curva de decaimento de luminescência da matriz quitosana reticulada com epiclоридrina contendo o complexo EDTA-Eu-TTA (QPM-EPH-EDTA-Eu-TTA), registrada a temperatura ambiente.

