

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Programa de Pós-Graduação
em Química



Estudo do comportamento térmico e da luminescência
de filmes de quitosana com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+}

Roseane Silva de Oliveira

Dissertação de Mestrado
Natal/RN, agosto de 2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

Dissertação de Mestrado

***ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E DA LUMINESCÊNCIA
DE FILMES DE QUITOSANA COM OS ÍONS Eu^{3+} E Tb^{3+}***

Roseane Silva de Oliveira

Natal – RN

2007

ROSEANE SILVA DE OLIVEIRA

***ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E DA LUMINESCÊNCIA
DE FILMES DE QUITOSANA COM OS ÍONS Eu^{3+} E Tb^{3+}***

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte como requisito para a obtenção do título de Mestre em Química.

Orientadora: Profa. Dra. Fabiana Roberta Gonçalves e Silva Hussein

Natal, 30 de Agosto de 2007.

Catálogo da Publicação na Fonte. UFRN / SISBI / Biblioteca Setorial
Especializada do Centro de Ciências Exatas e da Terra – CCET.

Oliveira, Roseane Silva de.

Estudo do comportamento térmico e da luminescência de filmes de quitosana com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} / Roseane Silva de Oliveira. – Natal, 2008.
99 f. : il.

Orientador: Profa. Dra. Fabiana Roberta Gonçalves e Silva Hussein

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós-Graduação em Química.

1. Luminescência – Dissertação. 2. Quitosana – Dissertação. 3. Lantanídeo – Dissertação. I. Hussein, Fabiana Roberta Gonçalves e Silva. II. Título.

RN/UF/BSE-CCET

CDU: 547.995

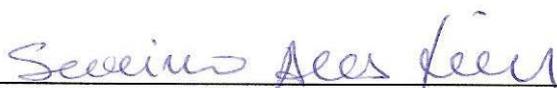
ROSEANE SILVA DE OLIVEIRA

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO TÉRMICO E DA LUMINESCÊNCIA DE
FILMES DE QUITOSANA COM OS ÍONS Eu^{3+} E Tb^{3+}**

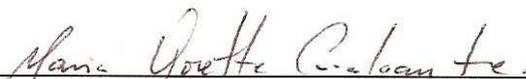
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 30/08/2007

Comissão Examinadora:



Prof. Dr. Severino Alves Júnior – UFPE



Profa. Dra. Maria Gorette Cavalcante – UFRN



Profa. Dra. Márcia Rodrigues Pereira – UFRN



Profa. Dra. Fabiana Roberta Gonçalves e Silva Hussein – UFRN (orientadora)

*Lute pelo que você deseja,
mesmo que seja só um sonho, pois
pior que lutar por um sonho é ter
que admitir que nunca lutou por
nada.*

S. Brown

*Sábio é o homem que conhece alguma
coisa sobre tudo; e tudo sobre alguma coisa. O
mais sábio é aquele que estuda como se fosse
viver eternamente, e vive como se fosse morrer
amanhã.*

Rosa Rubra

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho...

Aos meus pais, João Maria de Oliveira e Rosa Maria Silva de Oliveira, pelo apoio, compreensão, incentivo e amor incondicional em todos os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar e sobre todas as coisas, agradeço a Deus.

As minhas irmãs, Rosinete, Rosângela, Regina e Rejane pelo carinho e incentivo constantes.

Aos meus sobrinhos e cunhados pelo carinho e apoio.

À minha orientadora, Profa. Dra. Fabiana Roberta Gonçalves e Silva Hussein, pela confiança, respeito e apoio incondicional, aconselhando-me e orientando-me nas horas mais necessárias.

À Profa. Dra. Márcia Rodrigues Pereira, pela orientação nas discussões das análises térmicas.

À Profa. Dra. Rosângela coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pelo apoio dispensado.

Ao Prof. Dr. Djalma Ribeiro pela acolhida e apoio constante no laboratório.

Ao Prof. Severino Alves Júnior pelo apoio na realização das análises de luminescência realizadas na UFPE.

À Profa. Dra. Maria Gorette e a todos os colegas da base de pesquisa eletroquímica e corrosão pelo carinho e convívio agradável.

A Sra. Josélia, funcionária da Biblioteca Setorial do Departamento de Química, pelo auxílio nas pesquisas bibliográficas.

À Marli e Danielle pela colaboração no desenvolvimento do trabalho, discussões, carinho, conversas agradáveis e principalmente pela sua amizade.

À Rosemary Fernandes Bezerra, amiga do coração, pelo apoio, carinho e incentivo constantes.

À Débora, Katarina e Andréa pelos conselhos e amizade.

À minha amiga Jarlene pela alegria e companheirismo.

À Thaíse pela amizade verdadeira durante todos esses anos.

À Márcia, Ana Carolina, Ruza e Suerda pela colaboração e carinho.

A todos os funcionários do Departamento de Química pela agradável convivência.

A Fundação Coordenação de Aperfeiçoamento de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

Agradeço a todos os professores do Departamento de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, não apenas pela minha formação acadêmica, mas pela confiança e apoio.

A você.

RESUMO

Filmes de quitosana com os íons lantanídeos trivalentes Eu^{3+} e Tb^{3+} foram preparados na proporção de 3:1 m/m (quitosana: lantanídeo) e 6:1 m/m (quitosana: lantanídeo), respectivamente. Na proporção 1:1 m/m (quitosana: lantanídeo) não houve formação de filmes. Os filmes de quitosana com o íon Tb^{3+} têm uma aparência similar ao filme de quitosana pura, mostrando-se transparente. Já o filme de quitosana com o íon Eu^{3+} tem uma aparência um pouco turva. Esses filmes apresentaram boa resistência ao rasgo. Os compostos preparados na proporção 1:1 formaram um sólido em pó de cor branca. Tanto os filmes como os compostos de quitosana foram caracterizados por Análise Elementar (CHN), Análise Térmica (TG/DTG) e Espectroscopia de Luminescência. As análises de CHN foram feitas apenas para os compostos de quitosana em pó, sugerindo que esses compostos possuem fórmula geral $\text{QUILn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, onde QUI = Quitosana e Ln = Lantanídeo. Os resultados das curvas TG/DTG indicam que a introdução desses metais na estrutura da quitosana deixa suas ligações mais fortes, tendo menor perda de massa nos filmes. A análise de luminescência mostrou que os filmes de quitosana com íon Eu^{3+} e Tb^{3+} apresentam emissão na região do visível, com bandas referentes à quitosana e ao íon Eu^{3+} . Para os compostos de quitosana em pó com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , a análise de luminescência sugere que a quitosana não está transferindo energia para o íon lantanídeo, no entanto a vizinhança química onde se encontra o íon lantanídeo quebra as regras de seleção e favorecem a emissão desses íons.

Palavras-chave: Luminescência, Quitosana, Lantanídeo.

ABSTRACT

Films of chitosan with trivalent lanthanides ions Eu^{3+} and Tb^{3+} were respectively prepared in the ratio of 3:1 m/m (chitosan: lanthanide) and 6:1 m/m (chitosan: lanthanide). There were no formations of films in a ratio of 1:1 m/m (chitosan: lanthanides). The films of chitosan with the Tb^{3+} ion have the same transparent appearance than the pure chitosan films. The film of chitosan with Eu^{3+} ion has a muddy appearance. These films present good resistance to tear. The appearance of the compounds prepared in ratio 1:1m/m is a white powder. The films and compounds of chitosan were characterized by Elementary Analysis (CHN), Thermal Analysis (TG/DTG) and Spectroscopy of Luminescence. The CHN analysis was made only for compounds prepared in ratio 1:1m/m, suggesting that these compounds possess the formula $\text{QUILn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, where QUI = Chitosan and Ln = Lanthanide. The results of the curves TG/DTG indicated that there are strong interactions between Eu^{3+} or Tb^{3+} and chitosan, causing a lesser lost of mass in the films. The luminescence analysis showed that the films of chitosan with the ions Eu^{3+} and Tb^{3+} present emissions in the region of the visible one, with bands of the chitosan and of the Eu^{3+} ion. The luminescence analysis of the compounds of chitosan with the Eu^{3+} and Tb^{3+} ions suggest that the chitosan does not transfer into energy to the ions lanthanides, however the chemical neighborhood around of the ion lanthanides breaks the selection rules and, consequently the 4f-4f transitions of the lanthanide ions are observed.

Keywords: Luminescence, Chitosan and Lanthanides.

SUMÁRIO

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos	18
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	19
2.1 – Luminescência	19
2.1.1 - Luminescência de moléculas	20
2.1.2 - Fatores que afetam a luminescência	22
2.2 – Íons lantanídeos	25
2.2.1 - Níveis de energia de uma configuração $4f^n$	25
2.2.2 - Luminescência dos íons lantanídeos	28
2.2.3 - Transferência de energia intramolecular	30
2.3 – Ligante	33
2.3.1 – Quitosana	33
2.3.2 - Filmes de quitosana	36
Capítulo 3 – Parte Experimental	38
3.1 – Materiais	38
3.2 – Metodologia	38
3.2.1 - Preparação dos cloretos	38
3.2.2 - Preparação dos filmes de quitosana com íons lantanídeos	39
3.2.3 - Preparação dos compostos de quitosana com íons lantanídeos	40
3.3 - Caracterização	41
3.3.1 - Análise Elementar (CHN) para os compostos de quitosana em pó	41
3.3.2 - Análise Térmica	42
3.3.2.1 - Termogravimetria/Termogravimetria Derivada (TG/DTG)	42
3.3.3 - Análise de Luminescência	42
3.3.3.1 - Espectroscopia de excitação e emissão	42
3.4 - Técnicas de Caracterização	43
3.4.1 - Análise Térmica (TG/DTG)	43
3.4.2 - Espectroscopia Eletrônica de Luminescência	44

Capítulo 4 – Resultados e Discussão	46
4.1 - Aparência dos filmes e compostos obtidos	46
4.2 - Proposições das reações químicas	47
4.3 - Titulação complexométrica	49
4.4 - Análise de CHN	49
4.5 - Análise Termogravimétrica (TG/DTG)	50
4.5.1 - Termogravimetria (TG/DTG) para os filmes de quitosana	50
4.5.1.1 - Termogravimetria (TG/DTG) para o filme de quitosana pura	50
4.5.1.2 - Termogravimetria (TG/DTG) para os filmes de quitosana com o íon Eu^{3+}	51
4.5.1.3 - Termogravimetria (TG/DTG) para o filme de quitosana com o íon Tb^{3+}	53
4.5.1.4 - Sobreposição das curvas (TG/DTG) para o filme de quitosana pura e filmes de quitosana com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+}	55
4.5.2 - Termogravimetria (TG/DTG) para os compostos de quitosana	57
4.5.2.1 - Termogravimetria (TG/DTG) para quitosana em pó	57
4.5.2.2 - Termogravimetria (TG/DTG) para o composto de quitosana com o íon Eu^{3+}	58
4.5.2.3 - Termogravimetria (TG/DTG) para o composto de quitosana com o íon Tb^{3+}	60
4.5.2.4 - Sobreposição das curvas (TG/DTG) para filmes e compostos de quitosana com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+}	61
4.6 - Análise de Luminescência	64
4.6.1 - Análise do filme da quitosana pura	64
4.6.2 - Análises dos filmes de quitosana com o íon Tb^{3+}	65
4.6.2.1 - Espectros de Excitação e Emissão	65
4.6.2.2 - Filme de quitosana com Tb^{3+} : 1 hora	65
4.6.2.3 - Filme de quitosana com Tb^{3+} : 3 horas	67
4.6.2.4 - Filme de quitosana com Tb^{3+} : 4 horas	68
4.6.2.5 - Filme de quitosana com Tb^{3+} : 5 horas	70
4.6.2.6 - Filme de quitosana com Tb^{3+} : 6 horas	71

4.6.2.7 - Sobreposições dos espectros dos filmes de quitosana com o íon Tb^{3+}	72
4.6.3 - Análises dos filmes de quitosana com o íon Eu^{3+}	74
4.6.3.1 - Espectros de Excitação e Emissão	74
4.6.3.2 - Filme de Quitosana com Eu^{3+} : 1 hora	75
4.6.3.3 - Filme de quitosana com Eu^{3+} : 2 horas	76
4.6.3.4 - Filme de quitosana com Eu^{3+} : 3 horas	77
4.6.3.5 - Filme de quitosana com Eu^{3+} : 4 horas	79
4.6.3.6 - Filme de quitosana com Eu^{3+} : 5 horas	80
4.6.3.7 - Filme de Quitosana com Eu^{3+} : 6 horas	82
4.6.3.8 - Sobreposições dos espectros dos filmes de quitosana com o íon Eu^{3+}	84
4.6.4 - Análises dos compostos de quitosana com os íons lantanídeos trivalentes Tb^{3+} e Eu^{3+}	86
4.6.4.1 - Análise da quitosana em pó	86
4.6.4.2 - Análise do composto de quitosana em pó com o íon Tb^{3+}	87
4.6.4.3 - Análises do composto de quitosana com íon Eu^{3+}	89
Capítulo 5 – Conclusões	92
Capítulo 6 – Sugestões para Trabalhos Futuros	94
Capítulo 7 – Referências Bibliográficas	95

ÍNDICE DE TABELAS

<i>Tabela</i>	<i>Título</i>	<i>Página</i>
1	Centro de gravidade calculado para o íon Eu^{3+}	27
2	Centro de gravidade calculado para o íon Tb^{3+}	27
3	Substâncias utilizadas na síntese dos filmes e dos compostos de quitosana com os íons lantanídeos (Ln^{3+})	38
4	Proporções dos filmes e compostos de quitosana com os íons Tb^{3+} e Eu^{3+}	46
5	Resultados percentuais da titulação complexométrica	49
6	Resultados teóricos e experimentais da análise de CHN para os compostos de quitosana com os íons Tb^{3+} e Eu^{3+}	50
7	Perda de massa dos filmes em seus respectivos estágios	57
8	Perda de massa para os compostos de quitosana em seus respectivos estágios	63
9	Atribuições das transições no espectro de excitação dos filmes de quitosana com o íon Eu^{3+}	83
10	Relação entre a intensidade relativa da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} e da transição da quitosana	86

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Título	Página
1	Espectro Eletromagnético	19
2	Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto	20
3	Esquema dos níveis de energia de uma molécula orgânica	21
4	Fórmula estrutural da Fluoresceína	22
5	Fórmula estrutural do Fluoreno e Difenil	23
6	Diagrama de Carnall	26
7	Emissão de alguns compostos contendo íons lantanídeos	28
8	Espectro de emissão de um complexo de Eu^{3+}	29
9	Espectro de emissão de um complexo de Tb^{3+}	30
10	Representação esquemática do processo de transferência de energia para o íon Eu^{3+}	31
11	Representação esquemática dos três mecanismos de transferência de energia intramolecular em compostos de lantanídeos	32
12	Estrutura molecular da quitosana	33
13	Estrutura molecular da quitina	34
14	Comparação das estruturas moleculares da celulose e da quitosana	35
15	Esquema de preparação de quitina e quitosana a partir de exoesqueleto (carapaças) de crustáceos	36
16	Representação simplificada de um espectrômetro	45
17	Aspecto final dos filmes de quitosana com: Tb^{3+} na proporção de 1:6 m/m e com Eu^{3+} na proporção 1:3 m/m	47
18	Aspecto final dos compostos de quitosana com o Eu^{3+} na presença da radiação UV (254nm) com o Tb^{3+} na presença da radiação UV (365nm)	47
19	Proposições das reações químicas	48

20	Hipótese de interação entre a quitosana e o íon Ln^{3+}	48
21	Curva TG do filme de quitosana em N_2 a $5^\circ\text{C}/\text{min}$	51
22	Curva DTG do filme de quitosana em N_2 a $5^\circ\text{C}/\text{min}$	51
23	Curva TG do filme de quitosana com íon Eu^{3+}	52
24	Curva DTG do filme de quitosana com íon Eu^{3+}	53
25	Curva TG do filme de quitosana com íon Tb^{3+}	54
26	Curva DTG do filme de quitosana com o íon Tb^{3+}	54
27	Sobreposição das curvas TG filme de quitosana pura, filme de quitosana com íon Tb^{3+} e filme de quitosana com íon Eu^{3+}	55
28	sobreposição das curvas DTG para os filmes de quitosana pura, filme de quitosana com íon Tb^{3+} e filme de quitosana com íon Eu^{3+}	56
29	Curva TG para a quitosana em pó	58
30	Curva DTG da quitosana em pó	58
31	Curva TG do composto de quitosana com íon Eu^{3+}	59
32	Curva DTG para o composto quitosana com íon Eu^{3+}	60
33	Curva TG do composto de quitosana com íon Tb^{3+}	61
34	Curva DTG do filme de quitosana com íon Tb^{3+}	61
35	Sobreposição das curvas TG do composto de quitosana com o íon Eu^{3+} , composto de quitosana com o íon Tb^{3+} , filme de quitosana com o íon Eu^{3+} e filme de quitosana com o íon Tb^{3+} ..	62
36	Sobreposição das curvas DTG da quitosana pura, composto de quitosana com íon Tb^{3+} e composto de quitosana com íon Eu^{3+}	63
37	Espectro de excitação do filme de quitosana em $\lambda_{\text{em}} = 460\text{nm}$...	64
38	Espectro de emissão do filme de quitosana em $\lambda_{\text{ex}} = 369\text{nm}$	65
39	Espectro de excitação do filme de quitosana com íon Tb^{3+} obtido em 1 hora, com $\lambda_{\text{em}} = 540\text{nm}$	66
40	Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 1 hora, com $\lambda_{\text{ex}} = 414\text{nm}$	67
41	Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 3 horas, com $\lambda_{\text{em}} = 540\text{nm}$	67
42	Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 3 horas, com $\lambda_{\text{ex}} = 416\text{nm}$	68

43	Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 4 horas, com $\lambda_{ex} = 540nm$	69
44	Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 4 horas, fixando $\lambda_{ex} = 407nm$	69
45	Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 5 horas, com $\lambda_{ex} = 540nm$	70
46	Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido 5 horas, com $\lambda_{ex} = 409nm$	71
47	Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 6 horas, com $\lambda_{em} = 540nm$	71
48	Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 6 horas, com $\lambda_{em} = 396nm$	72
49	Sobreposição dos espectros de excitação dos filmes de quitosana com íon Tb^{3+} fixando $\lambda_{em} = 540nm$. O espectro em 1, 3, 4, 5 e 6 horas	73
50	Sobreposição dos espectros de emissão dos filmes de quitosana com íon Tb^{3+} , fixando $\lambda_{ex} = 414nm$ para o espectro em 1, 3, 4, 5 e 6 horas	74
51	Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 1 hora, com $\lambda_{ex} = 612nm$	75
52	Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 1 hora, com $\lambda_{ex} = 382nm$	76
53	Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 2 horas, com $\lambda_{em} = 612nm$	76
54	Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 2 horas, com $\lambda_{ex} = 358nm$	77
55	Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 3 horas, com $\lambda_{ex} = 612nm$	78
56	Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 3 horas, com $\lambda_{ex} = 308nm$	79
57	Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 4 horas, com $\lambda_{ex} = 612nm$	79

58	Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 4 horas, com $\lambda_{\text{ex}} = 368\text{nm}$	80
59	Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 5 horas, com $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$	81
60	Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 5 horas, com $\lambda_{\text{ex}} = 353\text{nm}$	81
61	Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 6 horas, com $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$	82
62	Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 6 horas, com λ_{ex} em 354nm	83
63	Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} em LaF_3	84
64	Sobreposição dos espectros de emissão dos filmes de quitosana com íon Eu^{3+} , em 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas	85
65	Espectro de excitação da quitosana em pó com $\lambda_{\text{em}} = 460\text{nm}$...	86
66	Espectro de emissão da quitosana em pó com $\lambda_{\text{ex}} = 367\text{nm}$	87
67	Espectro de excitação do composto de quitosana com íon Tb^{3+} , obtido com $\lambda_{\text{em}} = 540\text{nm}$	88
68	Sobreposição dos espectros de emissão do composto de quitosana com o íon Tb^{3+}	89
69	Espectro de excitação do composto de quitosana com íon Eu^{3+} , obtido com $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$	90
70	Sobreposição dos espectros de emissão do composto de quitosana com o íon Eu^{3+}	91

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Ln – Lantanídeo

QUI – Quitosana

CHN - Análise Elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

TG/DTG – Termogravimetria/Termogravimetria Derivada

λ_{em} - Comprimento de onda de emissão

λ_{ex} - Comprimento de onda de excitação

$I_{Eu^{3+}}$ - Intensidade relativa do íon Eu^{3+}

I_{QUI} - Intensidade relativa da quitosana

S_1 – Estado singlete

T_1 - Estado Triplete

TE – Transferência de energia

CAPÍTULO 1

Introdução e Objetivo

A quitosana é um polissacarídeo derivado da quitina que é um copolímero natural e linear de β -(1 \rightarrow 4) 2-amino-2-deoxy-D-glucopiranosose e β -(1 \rightarrow 4)-2 acetamido-2-deoxy-glucopiranosose (C.Peniche et al.,1999). Por se tratar de um polímero natural, biodegradável, extremamente abundante e atóxico, a quitosana tem sido proposta como um material potencialmente atraente para usos diversos, principalmente em engenharia, biotecnologia e medicina. A indicação mais comum é o seu emprego como meio complexante de íons metálicos (Odílio, Valmir., 2003).

Alguns compostos de íons lantanídeos trivalentes possuem propriedades adequadas para agirem como informativos estruturais e sondas analíticas em sistemas vivos e químicos, por apresentarem intensa luminescência na região visível, quando excitados na região ultravioleta, dando origem a bandas atômicas estreitas correspondentes às transições 4f-4f no íon central (O.L. Malta et al., 2001). As transições f-f são proibidas por dipolo elétrico por não haver mudanças na paridade (regra de Laporte), mas a influência do campo ligante é suficiente para promover uma pequena mistura de paridade nos estados, relaxando a regra de Laporte e permitindo, assim, que as transições f-f ocorram pelo mecanismo de dipolo elétrico forçado, embora com intensidade fraca (G.Blasse et al., 1986).

Sondas luminescentes baseadas em Eu^{3+} e Tb^{3+} são especialmente eficientes, por causa do longo tempo-de-vida de seus estados excitados $^5\text{D}_0$ e $^5\text{D}_4$, respectivamente. Recentemente (A. Ramos et al 2007), tem sido mostrado que íons lantanídeos trivalentes podem ser incorporados dentro de ligantes orgânicos. No presente trabalho pretende-se incorporar no polímero quitosana e obter filmes finos luminescentes. De forma que esse trabalho tem como objetivo obter filmes luminescentes de quitosana com íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}), para que possam ter sua aplicação como sondas luminescentes. Para isto, propõem-se sintetizar e realizar a caracterização estrutural e o estudo da luminescência desses filmes.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

2.1 - Luminescência

Luminescência é o fenômeno de emissão de radiação eletromagnética realizado por alguns compostos conhecidos como fósforos. A radiação é usualmente na região visível do espectro eletromagnético, Figura 1. A substância luminescente deve ser excitada para que ocorra a emissão radiativa, de forma que a excitação pode ser feita pela radiação infravermelho, visível, ultravioleta, Raios X, bombardeamento de elétrons, entre outras. (Silbert et al., 2003).

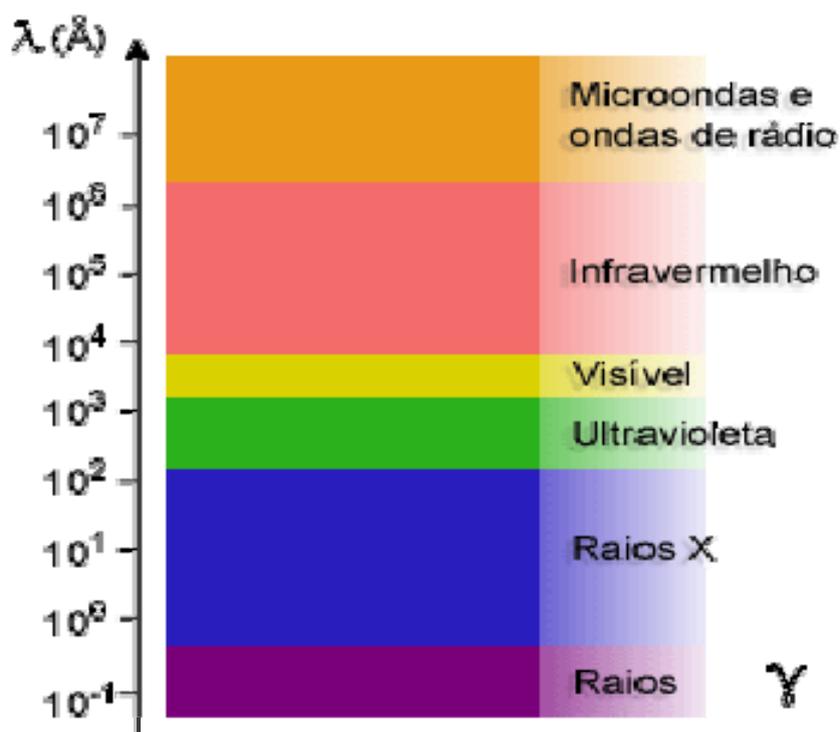


Figura 1 – Espectro Eletromagnético.

2.1.1 - Luminescência de Moléculas

A luminescência molecular é formalmente dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo. Se o estado excitado envolvido é singleto, onde o spin do elétron no orbital excitado mantém sua orientação original, tem-se a fluorescência, Figura 2. Por outro lado, na fosforescência, a orientação do elétron que foi promovido ao estado excitado é invertida, indo para o estado excitado tripleto, Figura 2. Em consequência da retenção da orientação original, o retorno de uma população que se encontra no estado excitado singleto para o estado fundamental (que tem caráter singleto) é permitido, ocorrendo muito rapidamente (tempo de vida na ordem de nanosegundos). Assim, a fluorescência é intrinsecamente um fenômeno luminescente mais comum que a fosforescência, competindo eficientemente com processos de desativação não-radiativos do estado excitado. Como consequência direta disso, é possível observar facilmente fluorescência na temperatura ambiente e diretamente em solução (J.J.P Stewart., 1990). O estado excitado tripleto é onde ocorre a fosforescência, que tem um tempo de vida em torno de microsegundos ou maior, sendo melhor observada em baixas temperaturas (F.R.G e Silva., 1999).



Figura 2 - Representação do estado fundamental e dos estados excitados singleto e tripleto.

Após a absorção de radiação de comprimento de onda característico, a população de moléculas é promovida para um estado excitado singleto, S_2 , Figura 3. Segundo a regra de Kasha (Kasha et al., 2000), a molécula se desativa por relaxamento através dos níveis vibracionais de estados eletrônicos de mesma multiplicidade até atingir o primeiro nível vibracional do estado excitado singleto de menor energia (S_1). Este processo de relaxamento recebe o nome de conversão

interna, sendo um fenômeno que ocorre com muita rapidez (10^{-13} a 10^{-11} s) e sem emissão.

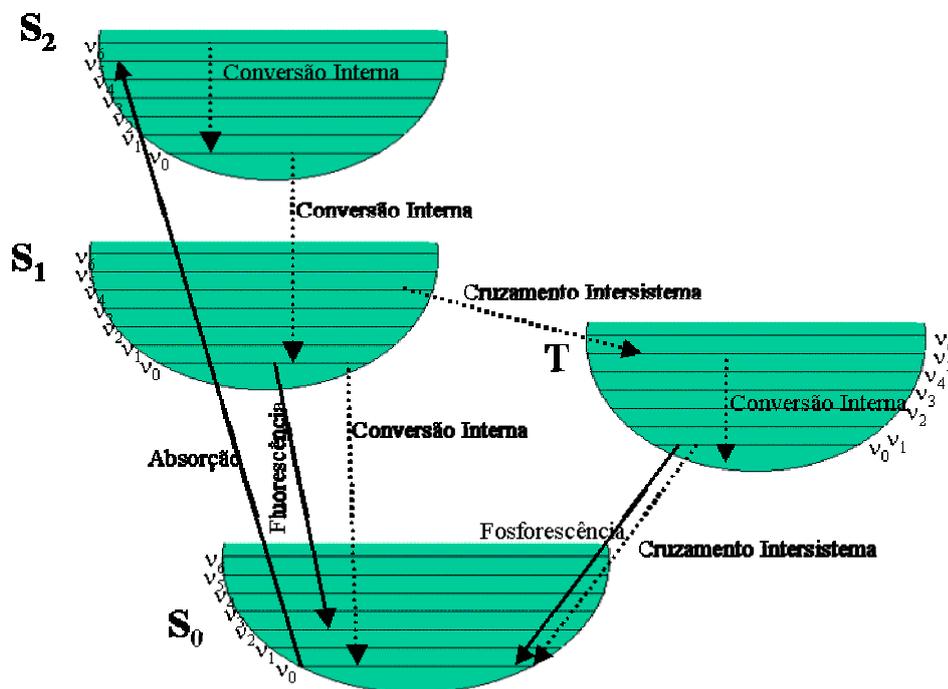


Figura 3 - Esquema dos níveis de energia de uma molécula orgânica, mostrando os possíveis caminhos de decaimento da energia absorvida. As setas sólidas indicam absorção e emissão da radiação. As setas pontilhadas indicam transições não-radiativas. O estado tripleto é indicado por T e os estados singlete são indicados por S_2 , S_1 e S_0 .

A partir de S_1 , podem ocorrer dois processos de emissão: o primeiro por conversão interna, onde a multiplicidade da população molecular não muda; o segundo por cruzamento intersistema, onde a multiplicidade da população molecular é invertida. No primeiro processo, se a diferença de energia entre S_1 e S_0 (estado fundamental) não for muito grande e existir possibilidade de sobreposição de níveis vibracionais, a molécula pode ser levada ao mais baixo nível vibracional de S_0 por relaxamento vibracional, sem emissão de radiação eletromagnética, ou seja, ocorre uma conversão interna. Se, no entanto, a diferença energética entre S_1 e S_0 for relativamente grande ($> 1500\text{cm}^{-1}$), a desativação para o estado fundamental se dá com emissão de radiação na forma de fluorescência. No segundo processo, ocorre um cruzamento intersistema para o estado tripleto T. Esse estado decai radiativamente para o estado fundamental S_0 emitindo uma radiação na forma de fosforescência (J.J.P Stewart. 1990) .

2.1.2 - Fatores que afetam a luminescência

Para que ocorra a fluorescência, uma molécula precisa ter estrutura apropriada e estar em um meio que favoreça a desativação radiativa $S_1 \Rightarrow S_0$, sendo esses dois fatores críticos na magnitude da eficiência quântica da fluorescência (ϕf) de uma substância. A eficiência quântica, Equação 1, para a fluorescência ou fosforescência, é simplesmente a razão entre o número de moléculas que luminescem pelo número total de moléculas excitadas. A eficiência quântica de uma molécula altamente fluorescente, como a fluoresceína, Figura 4, se aproxima da unidade em algumas condições. Espécies químicas que não fluorescem têm eficiências quânticas que se aproximam de zero (Skoog et al., 2002).

$$\frac{I_F}{I_A} = \Phi f \quad (1).$$

Onde, I_F e I_A são, respectivamente, as intensidades das radiações fluorescentes e absorvidas.

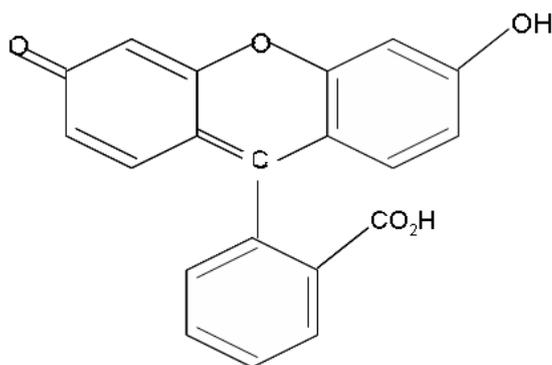


Figura 4 – Fórmula estrutural da fluoresceína.

Embora seja difícil prever teoricamente se uma molécula exibirá luminescência sem o prévio conhecimento da diferença de energia relativa entre o estado excitado singleto e o fundamental, pode-se, de um modo geral, se observar alguns requisitos. Primeiramente, moléculas relativamente rígidas e ricas em elétrons π (como no caso das moléculas aromáticas), contendo ou não heteroátomos em sua cadeia principal, são potencialmente fluorescentes. Portanto, estruturas moleculares rígidas favorecem a fluorescência. Por exemplo, as eficiências

quânticas de fluoreno e difenil, Figura 5, são aproximadamente 1,0 (ou 100%) e 0,2 (ou 20%), respectivamente, em condições de medidas semelhantes. A diferença de comportamento parece ser principalmente um resultado do aumento de rigidez causado pelo grupo metileno no fluoreno (skoog et al., 2002)

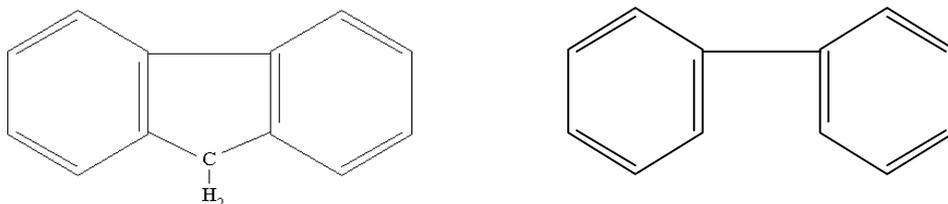


Figura 5 - Fórmula estrutural do fluoreno e difenil, respectivamente.

A fluorescência advém de transições $\pi^* \rightarrow \pi$ (orbital pi anti-ligante – orbital pi ligante) e, em menor escala, $\pi^* \rightarrow n$ (orbital pi anti-ligante – orbital não-ligante). A presença de grupos substituintes na molécula também é um fator importante, pois afeta a intensidade e o tipo de luminescência, sendo que a presença de grupos hidroxil (-OH), metoxil (-OR), amino (-NR₂), cianeto (-CN) e sulfônico (-SO₃H) têm tendência em aumentar a fluorescência. Por outro lado, grupos cetônicos (-C=O) carboxílicos (-COOH) e halogênios (-X) favorecem o cruzamento intersistemas, trocando a multiplicidade da população excitada ($S_1 \Rightarrow T$) e, por conseqüência, diminuindo a fluorescência (Schulman S.G, Yang R., 2003). Outros fatores também são essenciais, tais como: temperatura, pH, solvente e a presença de outras espécies podem ter um profundo efeito nas características luminescentes de uma substância, afetando não somente a velocidade dos processos luminescentes e dos processos não-radiativos, mas também a natureza e a energia relativa do estado excitado de menor energia (Ingle et al., 1978).

Em geral, o aumento da temperatura tem como conseqüência um aumento na eficiência dos processos de relaxamento vibracional envolvidos na desativação do estado excitado. No entanto, por ter a fluorescência um fenômeno de tempo de vida relativamente curto, esses processos são menos críticos, o que permite fácil observação do fenômeno na temperatura ambiente.

A natureza do sistema de solventes também é fator relevante, sendo que a sua viscosidade, polaridade e caráter prótico podem afetar significativamente a luminescência. A viscosidade pode diminuir a taxa de colisões bimoleculares

desativadoras, onde ocorre a supressão de luminescência, pela diminuição da difusão de espécies desativadoras e do oxigênio no meio. No caso da fluorescência, a presença do oxigênio não é crítica, uma vez que é um fator apenas desativador do estado excitado tripleto, sendo assim, é um parâmetro importante quando se trata de fosforescência. Já a polaridade e o caráter prótico do solvente são importantes, pois afetam a energia do estado excitado (Schulman e Yang., 2003).

As moléculas dos solventes rapidamente se reorientam em torno da molécula luminescente, logo após elas serem promovidas para o estado excitado e antes de retornarem ao estado fundamental. Conseqüentemente, a energia relativa do estado excitado após a fluorescência pode ser significativamente diferente do que era durante o processo de absorção. No caso das transições $\pi \rightarrow \pi^*$, comuns na fluorescência, a molécula no estado excitado é mais polar e tem caráter mais básico do que quando ela se encontra no estado fundamental. Assim, o aumento da polaridade do solvente, ou do seu caráter prótico, acarreta uma diminuição da energia relativa do estado excitado, com deslocamento batocrômico do espectro (em direção ao vermelho). Essa diminuição de energia pode também acarretar um aumento da eficiência da conversão interna, como contrapartida à diminuição da fluorescência.

O efeito do pH nos sistemas de solventes próticos é relevante na fluorescência em moléculas aromáticas contendo grupos funcionais básicos ou ácidos, sendo muito comum observar significativa diferença entre as propriedades luminescentes de moléculas protonadas e não-protonadas.

Em fluorescência, certos cátions e ânions de elementos de elevada massa atômica causam a desativação do estado excitado singleto, seja pela mudança da multiplicidade do mesmo ($S_1 \Rightarrow T$) ou pelo aumento da velocidade dos processos de desativação não-radiativos. Por exemplo, no caso dos halogenetos, esse efeito é mais comum para o iodeto, seguido do brometo e em muito menor intensidade para o cloreto e fluoreto. Esse maior efeito desativador do estado excitado singleto, causado por íons mais pesados, como o íon lantanídeo, se deve ao melhor acoplamento spin-orbital obtido entre esses íons e moléculas no estado excitado.

Esse efeito, denominado de efeito externo do átomo pesado, é também observado para outros íons tais como Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Tl^+ e Ln^{3+} . Outras substâncias podem desativar o estado excitado singleto por meio da supressão dinâmica. Supressão pode ser definida como transferência de energia, por processo

não-radiativo, da substância de interesse no estado excitado (fluoróforo) para outras moléculas, que serão denominadas aqui como agentes desativadores, que por sua vez passam para o estado excitado enquanto o fluoróforo retorna para o estado fundamental.

A supressão dinâmica é um processo colisional e, por isso, requer o contato entre as espécies envolvidas. Em consequência, a magnitude dessa desativação é proporcional à concentração do agente desativador e da sua capacidade de difusão no meio (Schulman e Yang., 2003).

2.2 – Íons Lantanídeos

2.2.1 – Níveis de energia de uma configuração $4f^n$

Os elétrons f^n de um íon lantanídeo são internos e protegidos de interações diretas com o meio pelos orbitais mais externos como 5s e 5p. Esta blindagem explica a grande semelhança das propriedades químicas e físicas dos lantanídeos, bem como o fato de os estados provenientes das configurações $4f^n$ serem apenas levemente afetados pela sua vizinhança química, permanecendo praticamente invariantes para um dado íon lantanídeo em todos os seus complexos.

As configurações $4f^n$ possuem níveis discretos de energia caracterizados pelos números quânticos azimutal L e de momento angular total J ($J = |L+S|, |L+S-1|, \dots, |L-S|$), que são descritos pelo símbolo $^{2S+1}L_J$. O número J aparece devido à importância do acoplamento spin-órbita nas magnitudes das perturbações no íon livre.

Quando o íon lantanídeo está situado em um cristal, os níveis de um determinado número quântico J , que compõem um multipletto de degenerescência $2J+1$, são desdobrados de acordo com o grupo pontual da vizinhança do íon no cristal, onde os estados são definidos pelas representações irredutíveis do grupo pontual. Isso significa que o campo cristalino nos íons lantanídeos atua rompendo a degenerescência contida nos valores individuais do número quântico J . Este é o conhecido efeito Stark, que depende da simetria ao redor do íon, sendo geralmente da ordem de 200 cm^{-1} em magnitude.

O diagrama de Carnall ilustrado na Figura 6 fornece os níveis de energia para todos os íons lantanídeos trivalentes sendo uma ferramenta importante para se fazer as atribuições das transições entre os níveis 4f em um espectro de um composto contendo esses íons.

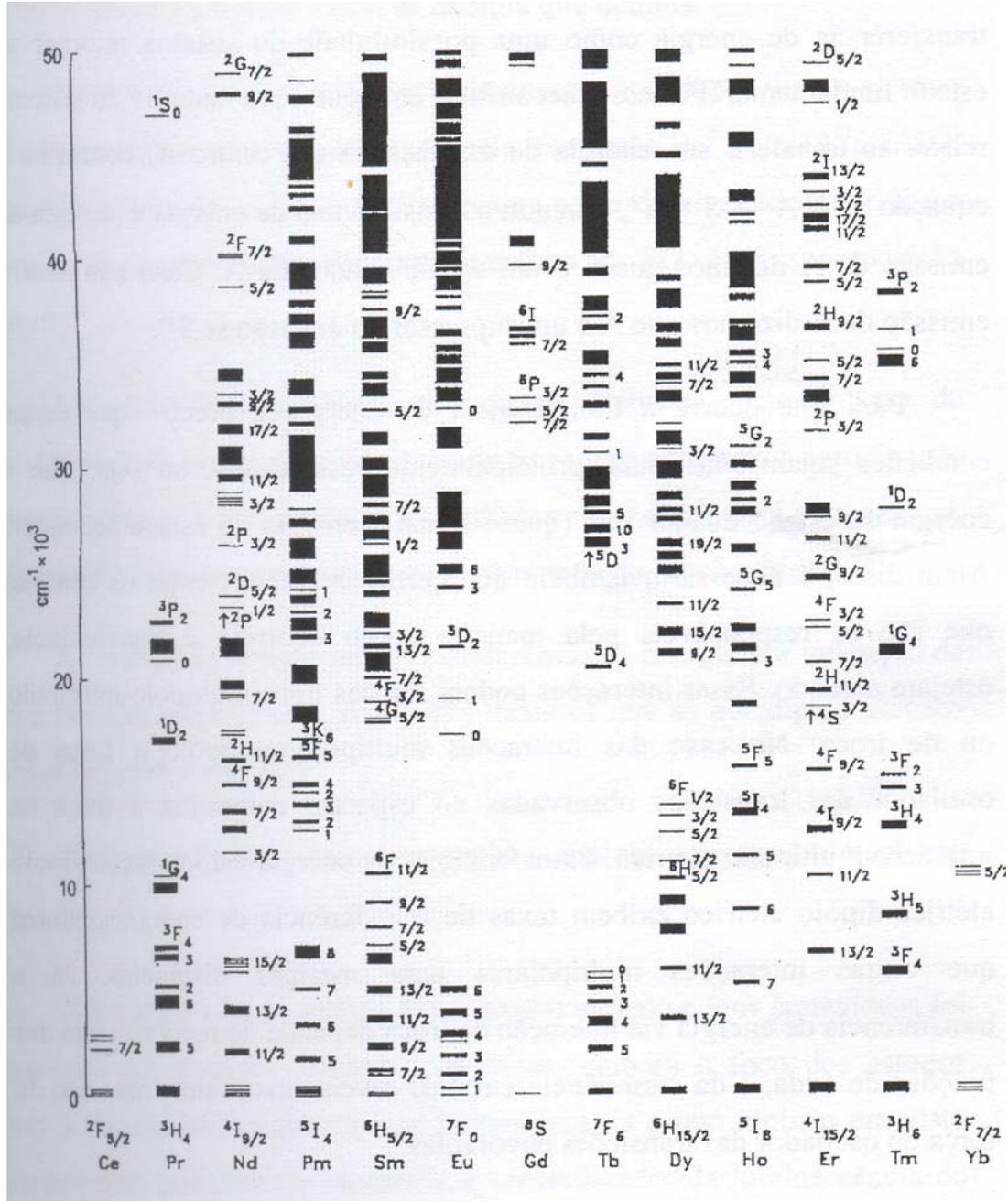


Figura 6 – Diagrama de Carnall. Níveis de energia dos íons lantanídeos trivalente.

As tabelas 1 e 2 apresentam os centros de gravidades calculados para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , mostrando seus estados de transição.

Tabela 1- Centro de gravidade calculado para o íon Eu^{3+}

Valor calculado cm^{-1}	Estado	Valor calculado	Estado
0	7F_0	25325	5L_6
372	7F_1	26357	5L_7
1026	7F_2	26392	5G_2
1866	7F_3	26622	5G_3
2823	7F_4	26735	5G_4
3849	7F_5	26752	5G_6
4907	7F_6	26763	5G_5
17293	5D_0	27244	5L_8
19027	5D_1	27586	5D_4
21483	5D_2	27960	5L_9
24355	5D_3	28427	${}^5L_{10}$

Tabela 2 - Centro de gravidade calculado para o íon Tb^{3+}

Valor calculado cm^{-1}	Estado	Valor calculado cm^{-1}	Estado	Valor calculado cm^{-1}	Estado
124	7F_6	29101	5G_3	36674	5F_3
2172	7F_5	29314	5L_8	36713	5I_7
3439	7F_4	29581	5L_7	37260	5F_2
4418	7F_3	29655	5G_2	37606	5F_1
5106	7F_2	29794	5L_6	37722	5I_6
5561	7F_1	30734	5D_1	37732	5I_4
5784	7F_0	31348	5D_0	38110	5I_5
20568	5D_4	31503	5H_7	39297	5K_9
26360	5D_3	33015	5H_6	39515	5D_2
26547	5G_6	33891	5H_5	40309	5G_6
27095	${}^5L_{10}$	34463	5H_4	40939	5K_8
27891	5G_5	35058	5F_5	41458	5K_5
28231	5D_2	35060	5H_3	41473	5G_6
28411	5G_4	35255	5I_8	41817	5K_7
28532	5L_9	35498	8F_4		

2.2.2 - Luminescência dos íons lantanídeos

Os íons lantanídeos trivalentes Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Pr^{3+} , Tm^{3+} , Dy^{3+} , Pm^{3+} , e, sob condições adequadas, Nd^{3+} e Er^{3+} são os que exibem luminescência no visível, estando em solução ou na forma cristalina. Essa luminescência decorre de transições $4f \rightarrow 4f$ nesses íons, cujas variações de intensidade estão em função tanto do ligante a eles interagidos como da distribuição interna de seus níveis energéticos $4f$. A figura 7 apresenta a emissão de alguns compostos contendo íons lantanídeos trivalentes.

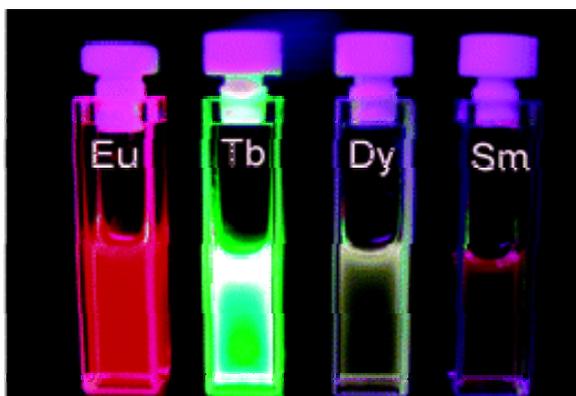


Figura 7 - Emissão de alguns compostos contendo íons lantanídeos.

Os espectros de emissão dos íons lantanídeos resultam de transições $f \rightarrow f$ de caráter predominantemente de dipolo elétrico, embora a radiação permitida por dipolo magnético seja, às vezes, responsável pela intensidade das bandas. Para um íon livre, transições de dipolo elétrico entre estados de similar configuração $4f^n$ são estreitamente proibidas. Assim, o espectro observado pode ser explicado em termos de interações causadas por um campo ligante, que mistura os estados de energia de paridades opostas. Esta mistura pode ser conseguida pela remoção do centro de simetria do íon, ou um acoplamento vibrônico no caso de complexo centro-simétricos.

A propriedade luminescente dos lantanídeos foi inicialmente relatada por Urbain, que reportou a propriedade catodoluminescente do $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, em 1907. Aplicações significantes, no entanto, só apareceram em meados de 1960, pela utilização de fósforos vermelhos, tais como $\text{YVO}_4:\text{Eu}$, Bi e $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, nos televisores a cores. Em 1962, Filipescu e outros apontaram a possibilidade de usar complexos de íons lantanídeos como materiais lasers, contudo foram Lempink e Samelsons os primeiros a reportarem a ação laser de um complexo de íons lantanídeos formado

por bezoilacetonato de európio. A partir de então, vários desenvolvimentos e descobertas têm sido feitas nesta área da luminescência dos lantanídeos (Urbain.,1907; Felispecu et al.,1962).

A forte luminescência na região do visível (alaranjado ou vermelho) dos complexos de Eu^{3+} é originária, principalmente, das transições do mais baixo estado $^5\text{D}_0$ aos multipletos J do nível ^7F . Normalmente a luminescência originada do nível $^5\text{D}_0$ para os níveis $^7\text{F}_1$, $^7\text{F}_2$ e $^7\text{F}_4$ são as mais intensas, sendo que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, chamada de hipersensitativa, é bastante sensível ao ambiente em que se encontra o íon európio, podendo-se observar uma intensificação de até 200 vezes. A emissão associada às transições para os níveis $^7\text{F}_5$ e $^7\text{F}_6$ é fraca para ser observada. A figura 8 mostra um espectro de emissão de um complexo de Eu^{3+} (F.R.G e Silva et al., 2004).

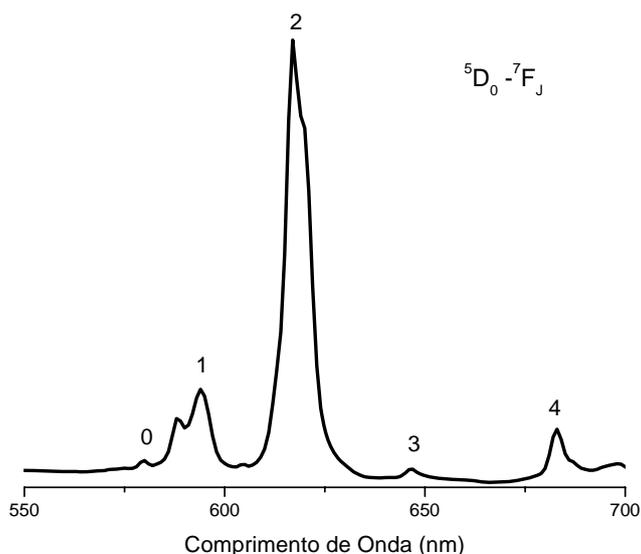


Figura 8 – Espectro de emissão de um complexo de Eu^{3+} .

A forte luminescência na região do visível (verde) dos complexos de Tb^{3+} é originária, principalmente, das transições do mais baixo estado $^5\text{D}_4$ aos multipletos J do nível ^7F . Normalmente, a luminescência originada do nível $^5\text{D}_4$ para os níveis $^7\text{F}_5$ e $^7\text{F}_6$ são as mais intensas, sendo que a transição $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$, chamada de hipersensitativa, é bastante sensível ao ambiente em que se encontra o íon térbio. A figura 9 mostra um espectro de emissão de um complexo de Tb^{3+} (F.R.G e Silva et al.,2004).

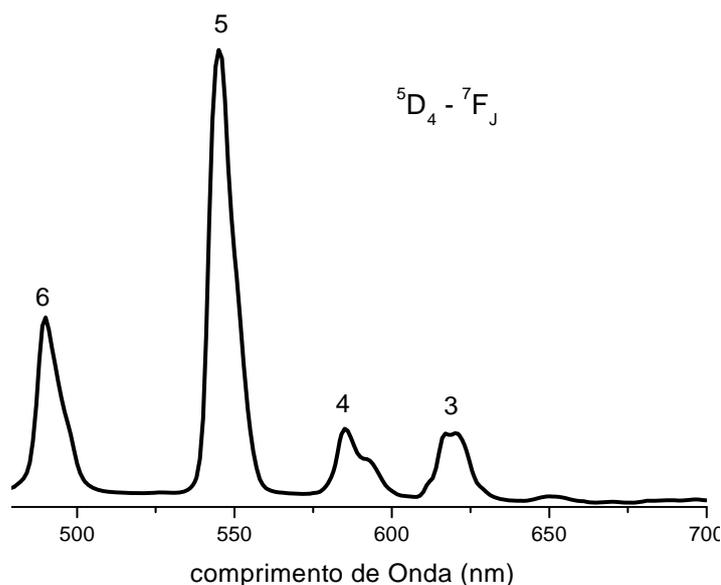


Figura 9 - Espectro de emissão de um complexo de Tb³⁺.

O grande interesse em estudar as propriedades luminescentes dos íons lantanídeos está diretamente ligado ao potencial de aplicações práticas. Primeiro, porque seus compostos são usados na fabricação de lasers e televisão colorida; segundo, em métodos analíticos que determinam traços destes íons em solução. Os métodos fluorescentes são também usados na obtenção de informações sobre a estrutura dos complexos, sua constante de formação, simetria, entre outras. Suas aplicações têm se estendido na área da bioquímica. Todavia, os íons európio e térbio são mais usados como sondas luminescentes (Buono, 1990; Bünzli, 1990; Westrenen, 1990).

2.2.3 - Transferência de energia intramolecular

As propriedades da luminescência dos complexos de íons lantanídeos com ligantes orgânicos são muito atrativas. A luminescência de um particular complexo metálico pode resultar de um dos seguintes efeitos (S.P.Sinhá, Chimika Chronika,.1964)

A) Emissão por parte do ligante, que pode ser devida à transferência de energia do metal para o ligante ou uma característica intrínseca do ligante;

B) Emissão ocorrendo do íon metálico, devida a sua própria absorção de energia. Estas transições dentro da configuração $4f^n$ podem ocorrer via os

mecanismos de dipolo elétrico forçado, acoplamento dinâmico, dipolo magnético ou acoplamento vibrônico;

C) Emissão devida à transferência de energia intramolecular do ligante excitado ao íon metálico, em transições radiativas dentro da configuração $4f^n$ do íon metálico.

Os espectros de emissão de certos compostos com Eu^{3+} apresentam transições provenientes dos ligantes, pois nesses compostos há transferência de energia do ligante para o íon lantanídeo, já que os níveis de energia do íon Eu^{3+} são geralmente mais baixos em energia do que nos níveis do ligante. Portanto, nesse sistema, a luminescência é devido ao seguinte processo, veja Figura 10: o ligante absorve a radiação na região do UV, sendo excitado para o estado singlete S_1 de alta energia que decai não-radiativamente para o estado singlete S_1 de mais baixa energia. O estado S_1 pode passar por um processo de conversão interna, decaindo não radiativamente para o estado fundamental S_0 ; ou pode fazer um cruzamento intersistema para o estado tripleto T_1 . Esse estado geralmente decai radiativamente a baixa temperatura. É nesse estado que ocorre a transferência de energia para o íon lantanídeo (F.R.G e Silva.,1999)

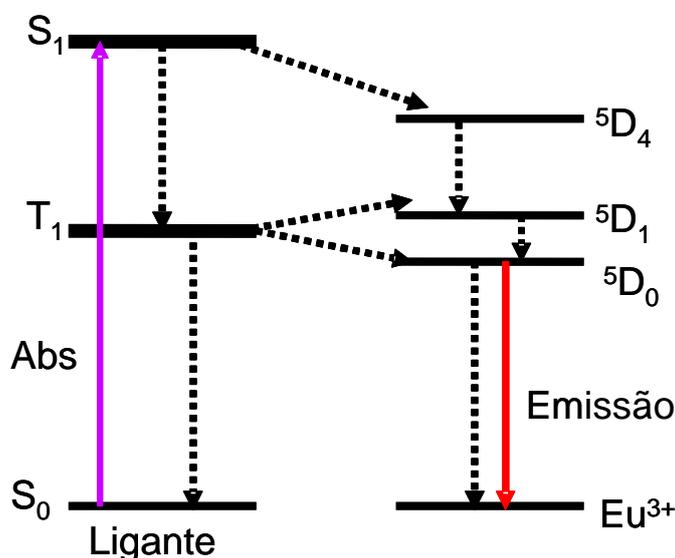


Figura 10 – Representação esquemática do processo de transferência de energia para o íon Eu^{3+} . As setas em lilás e vermelha indicam absorção e emissão da radiação, respectivamente. As setas pontilhadas indicam transições não - radiativas. O estado Tripleto é indicado por T_1 e os estados singletos são indicados por S_1 e S_0 .

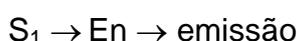
A Figura 11 mostra uma representação esquemática dos três mecanismos de transferência de energia, em quelatos de lantanídeos trivalentes.

A energia de excitação pode ser transferida do ligante para íons lantanídeos trivalentes através de três mecanismos (Kotzian e Rösch, 1992; Cory et al., 1994):

Mecanismo 1 – Depois de um cruzamento intersistema eficiente entre o estado excitado singlete (S_1) e o tripleto (T_1) do ligante, a transferência de energia (TE) ocorre de T_1 para um estado de baixa energia (E_n) do íon lantanídeo trivalente:



Mecanismo 2 – TE direta de S_1 para um estado de baixa energia do íon Ln^{3+} :



Mecanismo 3 – TE de S_1 para um nível intermediário (E_m) do íon Ln^{3+} , que transfere a T_1 para, então retornar a um nível de baixa energia do íon lantanídeo antes de emitir:

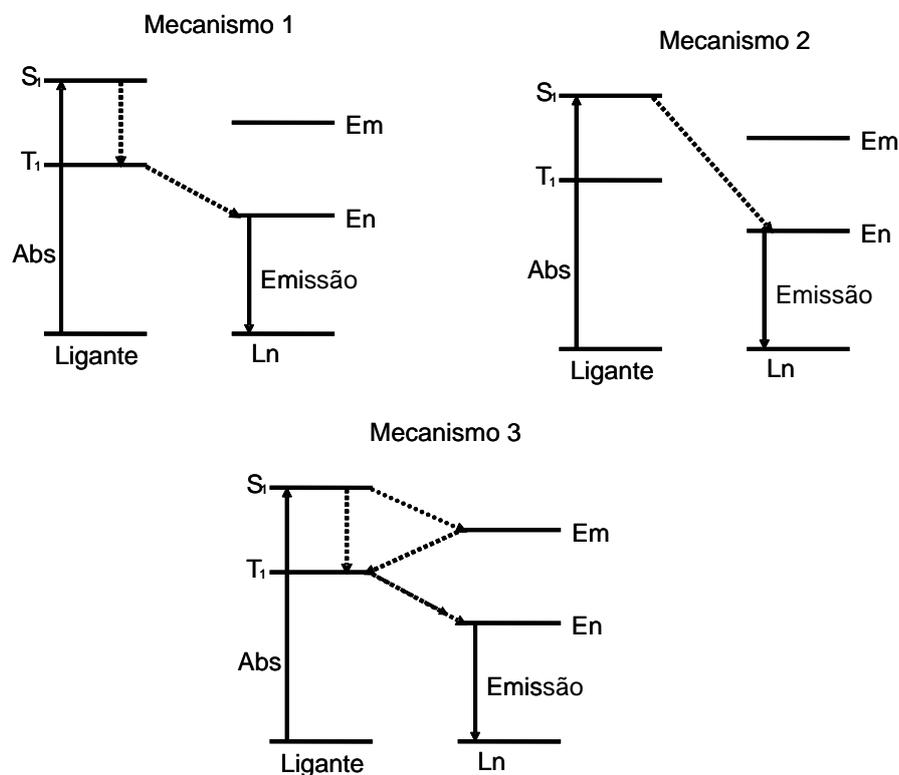


Figura 11 – Representação esquemática dos três mecanismos de transferência de energia intramolecular em compostos de lantanídeos.

2.3 – Ligante

2.3.1 - Quitosana

A Quitosana, Figura 12, é um copolímero natural e linear de β -(1 \rightarrow 4)-2-amino-2-deoxy-D-glucopiranosose e β -(1 \rightarrow 4)-2 aceto-amido-2- deoxy-glucopiranosose derivado da desacetilação parcial da quitina (poly (β (1 (N-acetil-D-glucosamina), um polissacarídeo encontrado em abundância na natureza, principalmente em carapaça de crustáceos. Devido ao caráter básico da quitosana, atribuído à presença do grupamento amina nas unidades repetidas, e à sua biodegradabilidade, esse polímero vem despertando bastante interesse de cientistas e tecnólogos, que têm descoberto diversas aplicações, especialmente na área biomédica (Focher et al., 1990, Chen et al., 1994).

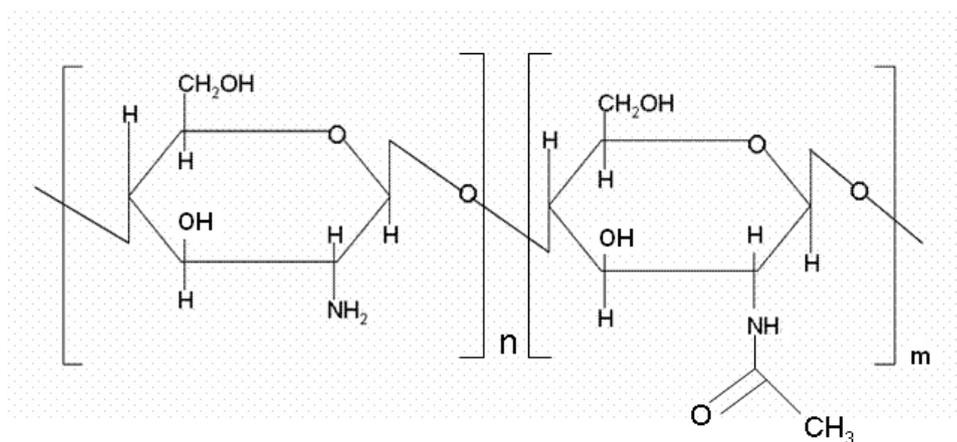


Figura 12 - Estrutura molecular da quitosana.

As propriedades físicas e químicas da quitina, figura 13, e de seus derivados N-desacetilados (quitosana) são muito diferentes. A quitosana comercial possui, geralmente, grau de desacetilação (G.D.) variando de 70 a 95%, com massa molar na faixa de 10^4 - 10^6 g.mol⁻¹. Como muitas das propriedades deste polissacarídeo estão intimamente relacionadas a estes dois parâmetros (Dung et al., 1994, Kubota e Eguchi., 1997), torna-se imprescindível à determinação dos mesmos. Deste modo, o conhecimento preciso do teor de grupos N-desacetilados (G.D.) e, conseqüentemente, de grupos NH₂ é importante, de maneira a caracterizar qualquer

processo de desacetilação da quitina, assim como qualquer outra modificação química (Wang et al.,1991, Rinaudo et al 1993).

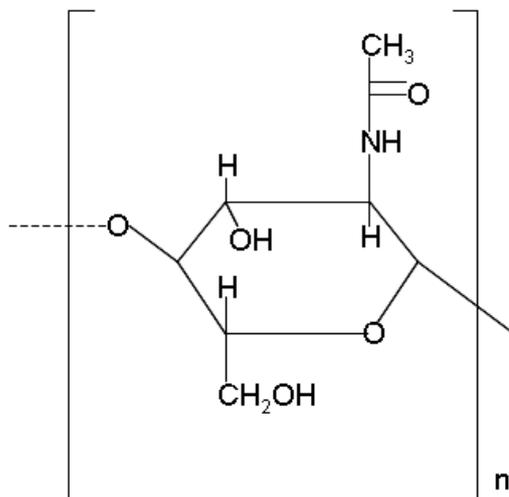


Figura 13 - Estrutura molecular da quitina.

Usualmente, a quitosana é preparada utilizando-se soluções extremamente concentradas de hidróxido de sódio de 40 a 50% o que costuma promover reações de degradação do polímero. Esta reação de hidrólise pode remover alguns ou todos os grupos acetila da quitina, produzindo grupos amino que impõem à natureza catiônica da quitosana resultante (Domard, 1997, Barth e Regnier., 1980). A distribuição de massa molar, ou seja, a polidispersão (PD), é influenciada por vários parâmetros, tais como: tempo, temperatura, concentração e condições atmosféricas empregadas na reação de N-desacetilação. Assim, amostras de quitosana podem ter características diferentes quanto ao G.D., viscosidade e distribuição de massa molar, que irão influenciar na performance final do polímero (Chen e Hwa., 1996). Alguns estudos foram conduzidos de forma a observar a influência de modificações das condições reacionais, tais como temperatura, (Tsaih e Chen., 1999, Maghami, e Roberts., 1988), concentração da base e número de etapas de reação na obtenção de quitosana de baixo grau de acetilação. A reação inversa – acetilação – tem sido usada para obtenção de amostras de quitosana com grau de acetilação em torno de 50%, que apresentam solubilidade em água (Kubota e Eguchi.,1997). Na presença de soluções aquosas diluídas de ácidos, a quitosana comporta-se como um polieletrólito, causando o surgimento de interações repulsivas eletrostáticas entre os grupos amino ionizados ao longo da cadeia polimérica. Assim, para caracterizar o

comportamento desse polímero em solução, é importante selecionar o sistema de solvente mais apropriado, de forma a eliminar os efeitos iônicos (Wang e et al., 1991). A quitosana possui uma estrutura molecular quimicamente similar à fibra vegetal chamada celulose (Figura 14), diferenciando-se somente nos grupos funcionais. Grupos hidroxila (OH) estão dispostos na estrutura geral do carboidrato para a celulose e grupos amino (NH_2) para a quitosana. É solúvel em meio ácido diluído, formando um polímero catiônico, com a protonação (adição de prótons) do grupo amino (NH_3^+), que confere propriedades especiais diferenciadas em relação às fibras vegetais.

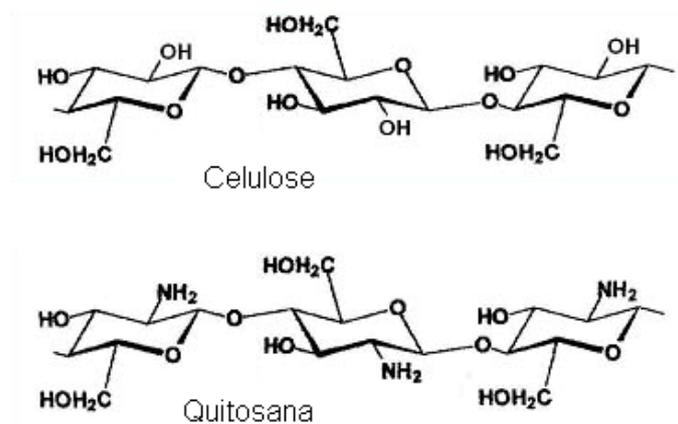


Figura 14 - Comparação das estruturas moleculares da celulose e da quitosana.

Devido à alta densidade de cargas positivas do polímero, a quitosana atrai e se liga aos lipídeos (moléculas de gordura de natureza negativa) como uma “esponja”. Em um ambiente ácido como o estômago, a quitosana adsorve as gorduras durante a digestão, formando uma esponja de gordura, de baixa digestibilidade. No intestino, um ambiente básico, a esponja de gordura é solidificada e eliminada pelas fezes, sem ser aproveitada pelo organismo. Portanto, a quitosana é indicada como auxiliar no controle de excesso de gordura das dietas. Dependendo das condições do meio em que a quitosana se encontra e do seu grau de desacetilação (porcentagem de grupos amino presentes no biopolímero), ela pode adsorver (reter) de 4 a 5 vezes o seu peso em gordura. Na figura 15 está representado um esquema de obtenção da quitosana.

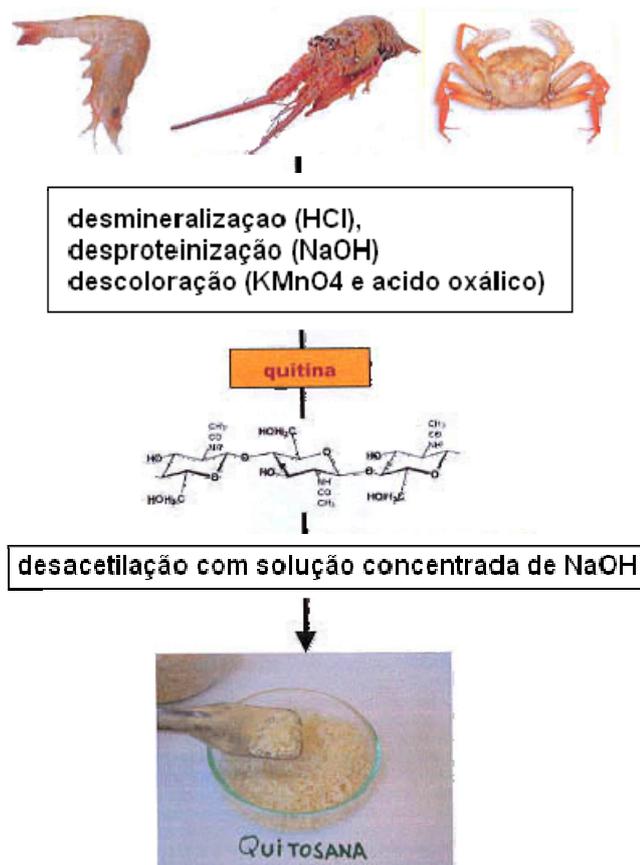


Figura 15 - Esquema de preparação de quitina e quitosana a partir de exoesqueleto (carapaças) de crustáceos.

2.3.2 - Filmes de quitosana

Filmes finos de quitosana têm sido, há algum tempo, objeto de avaliações práticas, nos quais a ausência ou não de poros e suas dimensões tornam-se fundamentais para a definição de aplicações. Macro e microporos apresentam uma relação "tamanho-exclusão" apropriada ao emprego em montagens de membranas filtrantes sob baixa pressão, adequadas a sistemas de purificação de água ou separação de resíduos (Assis et al., 2002, Wang et al 1998).

Uma vez formado o filme, contudo, uma característica limitante ao seu pleno emprego é a sua hidrofiliabilidade. Na quitosana há a predominância dos grupos amino caracterizados por ligações covalentes (N-H), onde a eletronegatividade das ligações gera sítios de alta polaridade tornando assim favorável o rearranjo de moléculas de água em torno desses sítios. Essa característica estrutural, associada aos grupos acetamido, que também são polares e estão presentes na cadeia

polimérica, caracterizam um material com alto grau de afinidade e retenção de água (Signini e Campana-Filho., 2001).

Essa elevada taxa de absorção de água traz conseqüências indesejáveis como a redução da estabilidade estrutural do polímero. Ou seja, a presença constante de umidade na estrutura polissacarídeo provoca o intumescimento da matriz com conseqüente desagregação das fibras e destacamento do filme, além da aceleração da degradação por ataque de microorganismos (Assis e Albertini., 2002). Uma série de trabalhos têm sido propostos para reduzir essa hidrofiliidade pelo uso de agentes entrecruzantes hidrofóbicos que, adicionados à cadeia da quitosana, diminuem sua afinidade por moléculas polares (Inoue et al., 1999, Goy et al., 2002).

Os filmes de quitosana têm sido normalmente obtidos de maneira bem simples e rudimentar: o polímero é dissolvido em meio apropriado e vertido sobre uma superfície plana. Após a evaporação do solvente o filme é removido por destacamento. A maioria dos filmes processados dessa forma são irregulares quanto à espessura e caracterizados por uma estrutura fibrosa bastante heterogênea (Rathke et al., 1994). Uma alternativa viável para obtenção de filmes poliméricos com um maior controle estrutural é pela técnica de automontagem (self-assembly) (Paterno et al., 2001), que tem por base a adsorção resultante de interações eletrostáticas. A simples imersão de um substrato sólido carregado em uma solução rica de um material carregado contrariamente a este produzirá a adsorção inicial de uma monocamada sobre a superfície, caracterizando o processo de automontagem. Essa metodologia tem ainda a vantagem de não requerer equipamentos ou procedimentos sofisticados. Como a quitosana em meio ácido apresenta cargas positivas devido à protonação dos grupos amino (NH_3^+), um substrato com alta densidade de sítios negativos imerso nessa solução se comportará como um suporte adequado à atração e subsequente formação de um filme homogêneo. Filmes automontados de quitosana têm sido recentemente avaliados como superfícies ativas em membranas suportadas para interação com agrotóxicos em água (Assis et al., 2002), como revestimento de eletrodos para desenvolvimento de sensores em meio aquoso (Wu, L-Q et al 2002) e como superfície para testes de avaliação de biocompatibilidade *in vivo* (Benesch e Tengvall., 2002).

CAPÍTULO 3

Parte Experimental

3.1 - materiais

Na Tabela 3 estão apresentadas às substâncias empregadas na preparação dos filmes e dos compostos de quitosana com íon lantanídeo (Ln^{3+}), relacionando sua procedência, grau de pureza e massa molar.

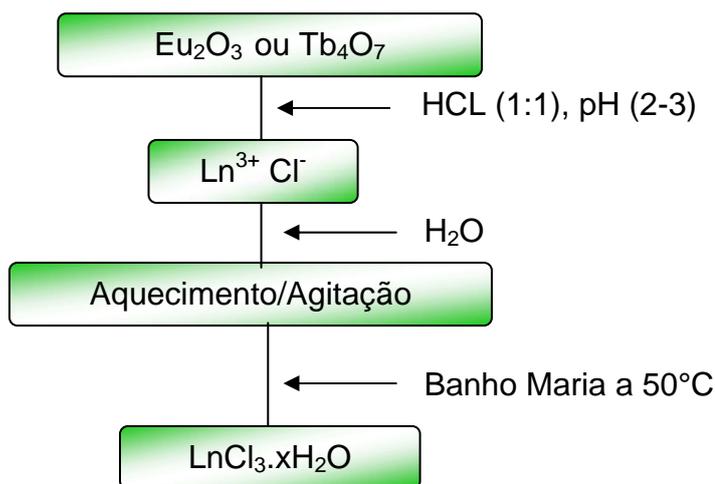
Tabela 3 - Substâncias utilizadas na preparação dos filmes e dos compostos de quitosana com os íons lantanídeos (Ln^{3+}).

SUBSTÂNCIAS	PROCEDÊNCIA	PUREZA (%)	M (g mol^{-1})
Quitosana	Polymar LTda., Brasil	G.D = 85	$2,9 \times 10^5$
Ácido acético	Vetec	99,50	60,05
Hidróxido de sodio	Vetec	98,00	40,00
Óxido de Európio	Spectrum	99,99	351,92
Óxido de Têrbio	Spectrum	99,99	747,69

3.2 - Metodologia

3.2.1 - Preparação dos cloretos

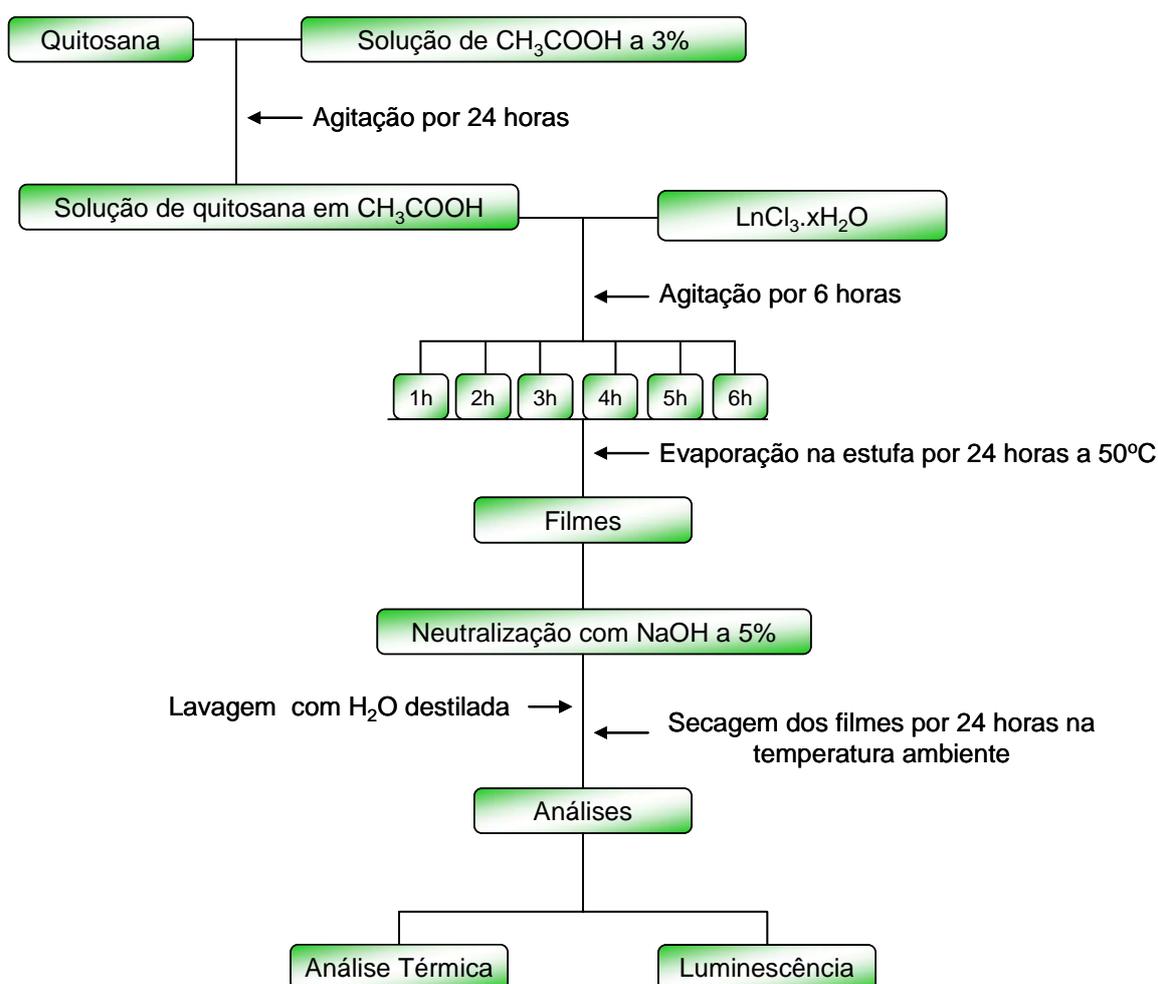
Os cloretos de lantanídeos foram preparados da seguinte maneira: adicionando-se HCl (1:1) gota a gota a uma suspensão aquosa de óxido de lantanídeos (Eu_2O_3 e Tb_4O_7) até completa dissolução. O pH foi controlado na faixa de 2-3. A solução foi diluída com água destilada e depois evaporada em banho-maria a 50°C . O processo de obtenção está no fluxograma 1.



Fluxograma 1 – Obtenção dos cloretos de lantanídeos Trivalentes (Ln^{3+})

3.2.2 - Preparação dos filmes de quitosana com íons lantanídeos

Os filmes foram obtidos pela reação entre quitosana e cloreto de lantanídeo ($\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), em proporções de 3:1 massa/massa (m/m) de quitosana com íon Eu^{3+} e 6:1 m/m para quitosana com íon Tb^{3+} . A quitosana foi dissolvida em uma solução de ácido acético a 3% sob agitação constante durante 24 horas. A solução de quitosana foi filtrada a vácuo com filtro de tela de nylon e, posteriormente, com filtro *Millex Millipore*® com diâmetro de $41\mu\text{m}$. Em seguida, o cloreto de lantanídeo ($\text{LnCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) foi adicionado a solução da quitosana e mantido sob agitação por 6 horas na temperatura ambiente para a obtenção do sal homogêneo. Durante cada hora de reação, foi retirada uma alíquotas de 25mL da solução e colocada em placas de Petri, e estas colocadas na estufa por 24 horas, para total evaporação do solvente e formação do filme. Esses filmes foram neutralizados com uma solução de NaOH a 5% por 2 horas e lavados com água destilada para a eliminação de sais e do resíduo do hidróxido de sódio. Os filmes foram colocados em um extensor para a obtenção de um filme transparente. O fluxograma 2 mostra o procedimento de obtenção dos filmes.



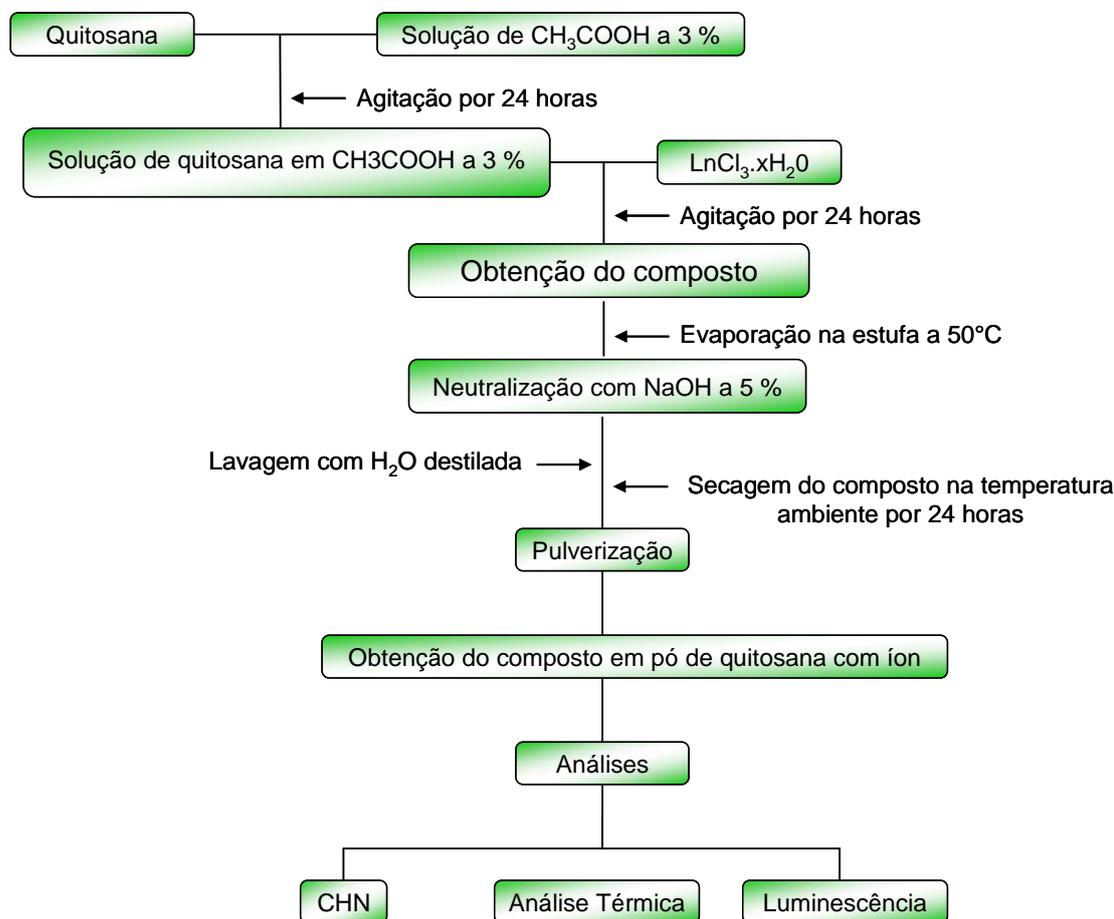
Fluxograma 2 – Obtenção dos filmes de quitosana com íons lantanídeos.

3.2.3 - Preparação dos compostos de quitosana com íons lantanídeos

Os compostos de quitosana foram obtidos na proporção de 1:1 m/m de quitosana com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} . A quitosana pura foi dissolvida em uma solução de ácido acético a 3% durante 24 horas e, em seguida, filtrada. O cloreto lantanídeo foi adicionado na solução da quitosana e mantido sob agitação por 2 horas na temperatura ambiente para a obtenção dos compostos, em seguida essa solução foi levada para estufa por 24 horas para total evaporação do solvente.

Esses compostos foram neutralizado com uma solução de NaOH a 5% , após a neutralização os compostos de quitosana foram colocados para secar em vidro de relógio por 24 horas na temperatura ambiente. Na síntese com a proporção 1:1 não

houve a formação do filme, foi obtido um composto na forma de pó. O Fluxograma 3 mostra o procedimento para a obtenção desses compostos.



Fluxograma 3 – Obtenção dos compostos de quitosana com íons lantanídeos

3.3 - Caracterização

3.3.1 – Análise Elementar (CHN) para os compostos de quitosana em pó

As percentagens de carbono, hidrogênio e nitrogênio (C,H,N) foram determinados no laboratório da central analítica de Departamento de Química Fundamental da UFPE, utilizando o equipamento de análise elementar CHN Carlo Erba 1110.

3.3.2 – Análise Térmica

3.3.2.1- Termogravimetria/ Termogravimetria Derivada (TG/DTG)

As curvas TG/DTG para o estudo termoanalítico dos filmes de quitosana com os íons Eu^{3+} na proporção 3:1 m/m e Tb^{3+} na proporção 6:1 foram obtidos no laboratório de química do Departamento de Química da UFRN, utilizando uma termobalança Shimadzu modelo TGA 50, sob atmosfera dinâmica de N_2 com razão de aquecimento de $5^\circ \text{C min}^{-1}$. As massas utilizadas para a realização dessas análises foram 6,55mg, 4,35mg e 3,62mg, para o filme de quitosana pura, o filme de quitosana com íon Tb^{3+} e o filme de quitosana com íon Eu^{3+} , respectivamente. E as curvas TG/DTG dos compostos de quitosana com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , na proporção 1:1 m/m, foram obtidos no laboratório de nanotecnologia do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Utilizando uma termobalança com o mesmo modelo da utilizada nas análises dos filmes na UFRN, sob atmosfera de N_2 e com razão de aquecimento de $5^\circ \text{C min}^{-1}$. As massas utilizadas para a realização dessas análises foram 5,078mg, 10,452mg e 5,281mg, para a quitosana pura, composto de quitosana com íon Tb^{3+} e composto de quitosana com íon Eu^{3+} , respectivamente.

3.3.3 – Análise de Luminescência

3.3.3.1 - Espectroscopia de excitação e emissão

Os espectros de excitação e emissão dos filmes e dos compostos de quitosana foram obtidos no Departamento de Química da UFRN e no laboratório de Espectroscopia das Terras Raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE. Utilizando um espectrofluorímetro SHIMADZU modelo RF-5301PC e um equipamento Jobin-Yvon Ramonor U-1000, respectivamente. As medidas de excitação foram realizadas no estado sólido, fixando $\lambda_{em} = 460\text{nm}$ para o filme de quitosana pura e quitosana em pó, $\lambda_{em} = 540\text{nm}$ para o filme e o composto de quitosana com o íon Tb^{3+} . Como também $\lambda_{em} = 612\text{nm}$ para o filme e o composto de quitosana com o íon Eu^{3+} , respectivamente. As medidas de emissão também foram realizadas no estado sólido, fixando a excitação no comprimento de onda que

apresentou maior intensidade no espectro de excitação, tanto para os filmes de quitosana como para os compostos.

3.4 - Técnicas de Caracterização

3.4.1- Análise Térmica (TG/DTG)

A análise térmica abrange um grupo de técnicas analíticas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura (Ionashiro, 1980; Giolito, 1992).

A termogravimetria mede a variação na massa de uma amostra, submetida a um programa de aquecimento ou resfriamento em função do tempo ou da temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento ou resfriamento podem causar na massa da amostra, permite estabelecer a faixa de temperatura em que a mesma adquire estabilidade térmica e a temperatura de início de decomposição.

Comumente, há três métodos termogravimétricos usados: método isotérmico no qual a massa da amostra é registrada em função do tempo, a uma temperatura constante; método quase isotérmico, no qual a amostra é aquecida a uma taxa constante em cada série de aumento de temperatura e o método dinâmico, na qual a amostra é submetida a um aquecimento linear e faz-se o acompanhamento das variações de massa apresentadas em função da temperatura (Wendlandt, 1986).

O instrumento básico da termogravimetria consiste em uma balança de precisão acoplada a um forno que permite programar o aumento de temperatura de forma linear com o tempo. Os resultados são apresentados sob forma de curva (TG), podendo-se obter uma curva termogravimétrica diferencial (DTG).

As curvas geradas na termogravimetria, denominadas curvas TG, possibilitam obter informações quanto à estabilidade térmica da amostra, bem como da composição e estabilidade dos intermediários e do produto final. A curva termogravimétrica derivada (DTG) é a derivada primeira da curva TG. Nessa curva, os degraus correspondentes às variações de massa da curva TG são substituídos por picos que determinam áreas proporcionais às variações de massa. A curva DTG, traz as mesmas informações que a TG, porém é possível separar reações

sobrepostas, uma vez que as inflexões sutis da TG são enfatizadas (Wendlandt, 1986). Pode-se obter as temperaturas correspondentes ao início e ao final da reação com maior exatidão e, também, calcular a variação de massa no caso de sobreposição de reações, uma vez que na curva TG torna-se difícil localizar o início e/ou final da reação (Giolito, 1992).

3.4.2 - Espectroscopia Eletrônica de Luminescência

Ao irradiar um material, parte da energia pode ser absorvida para promover os elétrons do material a um estado eletrônico de mais alta energia. Essa excitação ocorre se houver fótons cuja energia associada a ele seja igual à diferença de energia entre os dois níveis (inicial e final) envolvidos na transição. Essa é imprescindível para que ocorra a excitação, no entanto, não é única. É preciso que certas características dos níveis envolvidos (simetria, multiplicidade de spin, momento angular orbital, acoplamento spin-órbita) estejam de acordo com as chamadas regras de seleção, do qual dependem as intensidades das transições. Se as regras de seleção não são respeitadas, a força de oscilador é pequena e a transição será muito pequena ou não ocorrem (G.Blasse., 1994)

Para se obter o espectro de excitação é necessário fixar o comprimento de onda da emissão da amostra através do monocromador de emissão e, então, faz-se uma variação do comprimento de onda da excitação. Obtendo-se, desta forma, as bandas ou regiões espectrais referentes às transições de excitação da amostra que, por processo de relaxamento, emite esta energia, absorvida pelas transições, no comprimento de onda fixado no monocromador de emissão.

Para obter o espectro de emissão, de maneira contrária, fixa-se o comprimento de onda da excitação e faz-se variar o comprimento de onda da emissão através do monocromador de emissão. Representando assim, as bandas espectrais onde ocorre a emissão radiativa da amostra, depois que ela foi excitada no comprimento de onda fixado no monocromador de excitação

A figura 16 mostra uma representação esquemática de um espectrômetro para determinação dos espectros de emissão e excitação

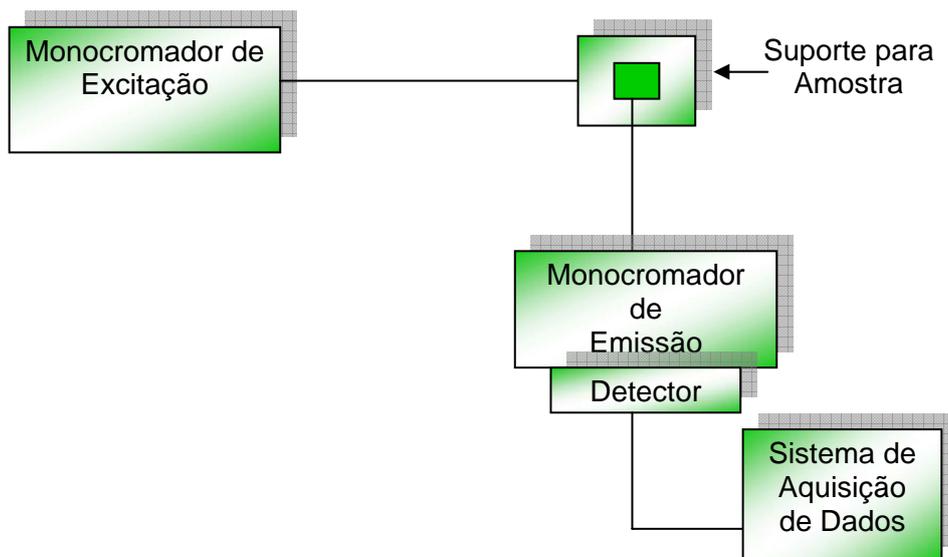


Figura 16 – Representação simplificada de um espectrômetro.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussão

Filmes de quitosana com os íons lantanídeos trivalentes Eu^{3+} e Tb^{3+} foram sintetizado na proporção de 1:3 m/m (lantanídeo: quitosana) e 1: 6 m/m (lantanídeo: quitosana), respectivamente. Na proporção 1:1 m/m (lantanídeo: quitosana) não houve formação de filmes. Os filmes de quitosana com os íon Eu^{3+} , em 1:3 m/m e Tb^{3+} em 1:6m/m apresentaram uma boa resistência ao rasgo, sendo neutralizados em solução de NaOH a 5%. Já os filmes de quitosana com íon Eu^{3+} , sem a neutralização em solução de NaOH, se apresentaram bastante quebradiços .

Os compostos sintetizados na proporção 1:1m/m formaram um sólido em pó de cor branca. A tabela 4 mostra as proporções dos filmes e compostos de quitosana com os íons de Tb^{3+} e Eu^{3+} .

Tabela 4 – Proporções dos filmes e compostos de quitosana com os íons Tb^{3+} e Eu^{3+}

Filmes	Proporções (m/m)	Compostos	Proporções (m/m)
QUIEu	1: 3	QUIEu	1:1
QUITb	1:6	QUITb	1:1

4.1 – Aparência dos filmes e compostos obtidos

Os filmes de quitosana com o íon Tb^{3+} têm uma aparência similar ao filme de quitosana pura, mostrando – se transparente. Já o filme de quitosana com íon Eu^{3+} tem uma aparência um pouco turva. Esses filmes apresentam boa resistência ao rasgo. A Figura 17 mostra o aspecto final do filmes de quitosana com íons lantanídeos (Ln^{3+}).

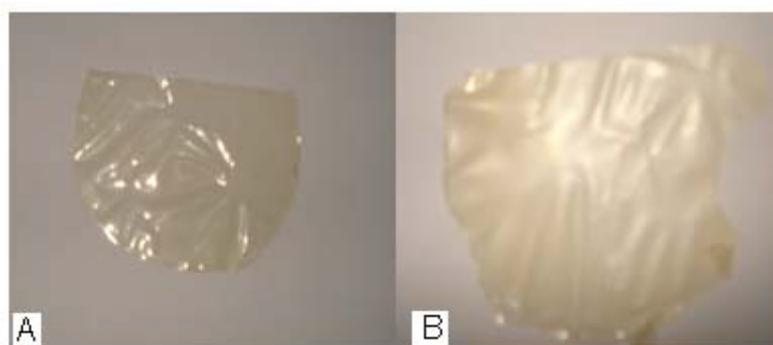


Figura 17 – Aspecto final dos filmes de quitosana com: Tb^{3+} na proporção de 1:6 m/m (A) e com Eu^{3+} na proporção 1:3 m/m (B).

Os compostos de quitosana com os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , sintetizados na proporção 1:1 m/m, formaram um sólido em pó de cor branca. A Figura 18 mostra o aspecto desses compostos, assim como a sua luminescência no visível, após a excitação no UV.

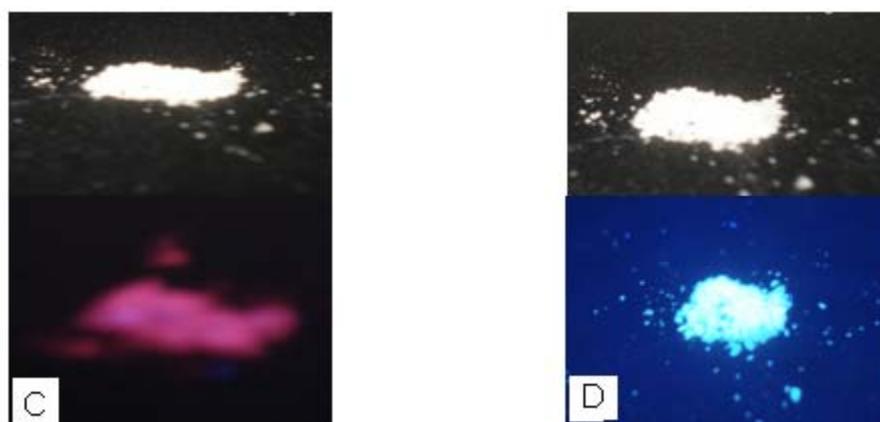


Figura 18 – Aspecto final dos compostos de quitosana com o Eu^{3+} (C) na presença da radiação UV (254nm) com o Tb^{3+} (D) na presença da radiação UV (365nm).

4.2 - Proposições das reações químicas

As proposições das reações que ocorrem na formação dos filmes e dos compostos de quitosana com íons lantanídeo (Ln^{3+}) estão apresentadas na Figura 19. Inicialmente ocorre a protonação no grupo amina da quitosana deixando o nitrogênio com carga positiva, em seguida o cloreto de lantanídeo é introduzido na

reação, mostrando que possivelmente ocorre uma interação entre íon lantanídeo e a quitosana. Essas interações podem ocorrer por dois caminhos: No primeiro, o íon pode está interagindo com o nitrogênio do grupo amina; no segundo, o íon possivelmente está interagindo com os oxigênios da estrutura do polímero. Como é mostrado na Figura 20.

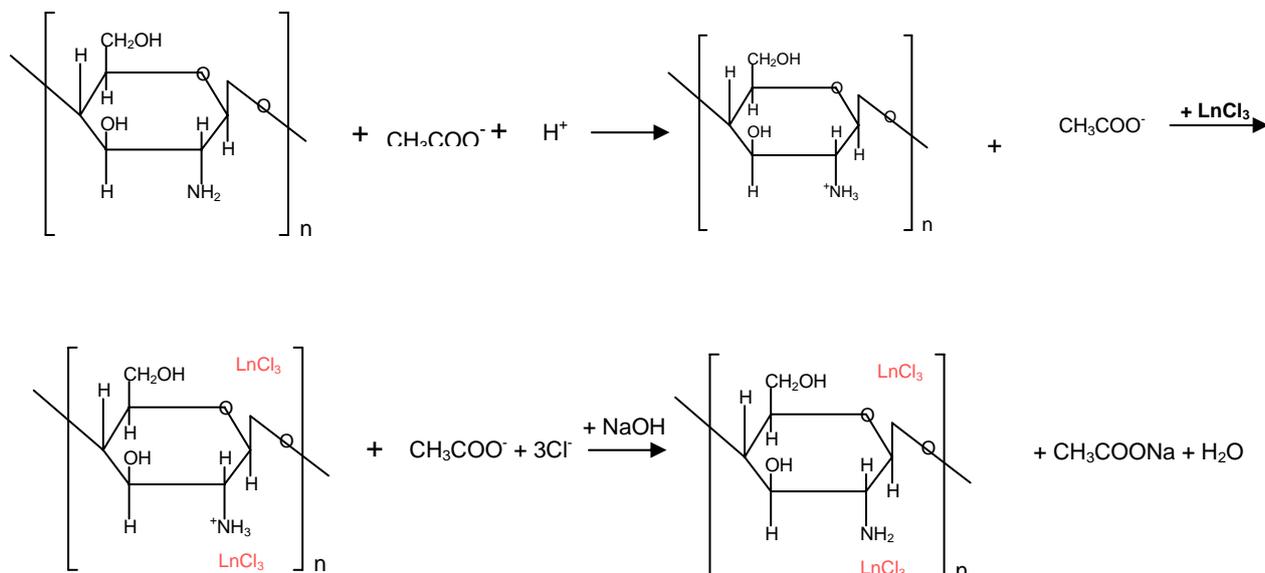


Figura 19 – Proposições das reações químicas.

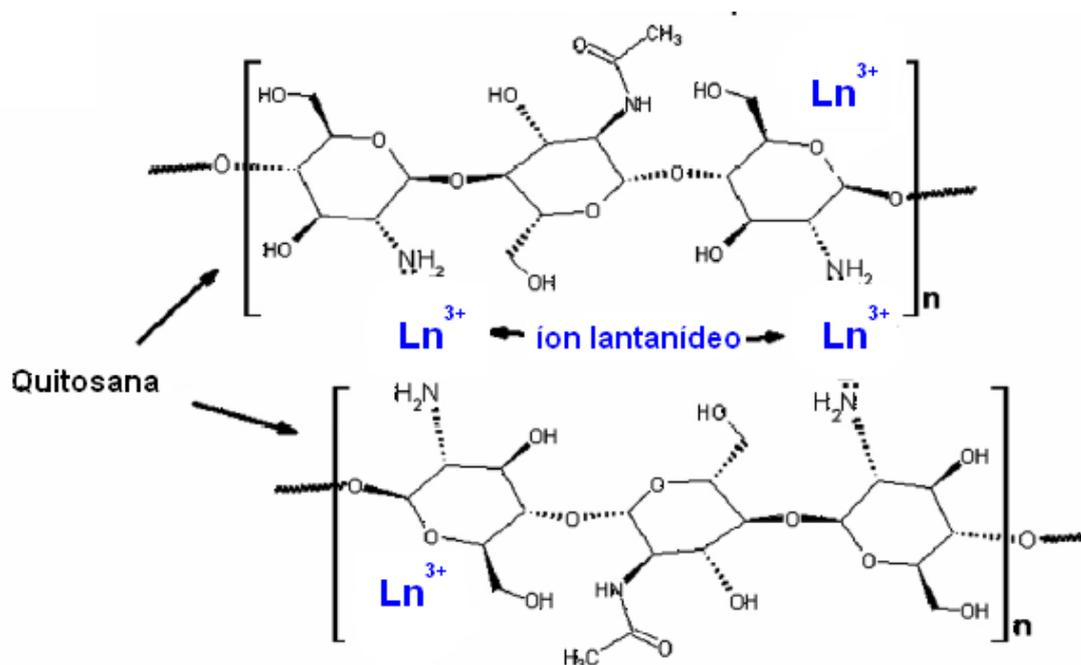


Figura 20 - Hipótese de interação entre a quitosana e o íon Ln^{3+} .

4.3 - Titulação complexométrica

A titulação complexométrica foi feita apenas para os filmes de quitosana com os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} . De acordo com a titulação foi observado um percentual de metal na estrutura da quitosana. A tabela 5 mostra os dados dessa análise, indicando que o filme de quitosana com o íon Tb^{3+} está na proporção de 1:6m/m (lantânio: quitosana) e o filme de quitosana com o íon Eu^{3+} está na proporção de 1:3m/m (lantânio: quitosana).

Tabela 5 – Resultados percentuais da titulação complexométrica

Filmes	(% de metal)	
	Teor.	Exp.
Filme de QUI + Eu^{3+}	17,9	17,6
Filme de QUI + Tb^{3+}	11,92	11,8

4.4 - Análise de CHN

A análise elementar de CHN é bastante útil na proposição de uma possível fórmula molecular do produto de uma reação química.

A Tabela 6 apresenta os resultados teóricos e experimentais da análise de CHN para os compostos de quitosana, obtidos na proporção 1:1 m/m, sugerindo que esses compostos possuem fórmula geral $QUILn.6H_2O$, onde QUI = quitosana e Ln = Eu ou Tb. Sugere-se que a diferença existente entre os resultados teóricos e experimentais de CHN, seja devido ao grau de desacetilação da quitosana que, neste caso da quitosana pura e dos compostos com lantânios, possui ainda uma pequena fração da quitina

Tabela 6 - Resultados teóricos e experimentais da análise de CHN para os compostos de quitosana com os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} .

Composto	Carbono (%)		Hidrogênio (%)		Nitrogênio (%)	
	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.
QUI	38,73	44,72	6,36	6,87	7,16	8,69
QUI + Eu^{3+}	11,64	13,47	3,97	4,36	1,07	2,65
QUI + Tb^{3+}	13,08	13,47	3,93	4,30	1,45	2,62

4.5 - Análise Termogravimétrica (TG/DTG)

As análises térmicas permitem a obtenção de parâmetros de natureza química e/ou física de uma substância quando submetidas à variações de temperaturas. Os filmes de quitosana utilizados para a realização dessa análise foram os filmes com o íon Eu^{3+} , obtido em 5 horas, e o filme com o íon Tb^{3+} obtido em 4 horas. A escolha desses filmes foi devido a eles apresentarem uma melhor luminescência.

4.5.1 - Termogravimetria (TG/DTG) para os filmes de quitosana

4.5.1.1 - Termogravimetria (TG/DTG) para o filme de quitosana pura

As curvas TG e DTG do filme de quitosana pura estão apresentadas na Figura 21 e 22, respectivamente. Essas curvas apresentaram dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio na curva TG, tem início próximo à temperatura de 26°C até 120°C, e seu pico máximo na curva DTG está em 48°C, correspondendo a uma perda de massa de 15,11%. O segundo estágio corresponde a uma faixa de temperatura entre 165°C e 389°C, com pico máximo em 276°C, indicando uma perda de massa de 39,28%. A primeira perda de massa (1° estágio) para o filme de quitosana é associada à perda de água (C.Peniche et al., 1999 e Y.Tao et al 2007). A segunda perda de massa (2° estágio) é atribuída a um processo que inclui desidratação dos anéis sacarídeos, despolimerização e decomposição de unidades acetiladas e desacetiladas do polímero (C.Peniche et al., 1999). Na curva TG é

observado que em 800°C a matéria orgânica do polímero se decompõe muito lentamente, deixando resíduos de carbono.

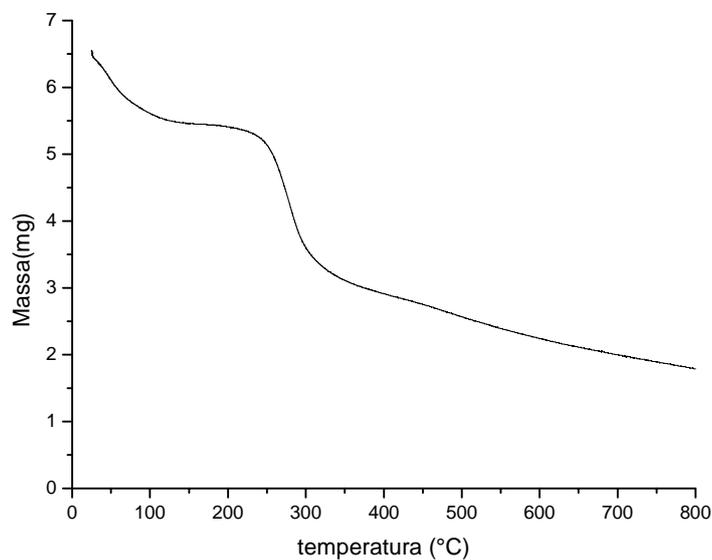


Figura 21 - Curva TG do filme de quitosana em N₂ a 5°C/min.

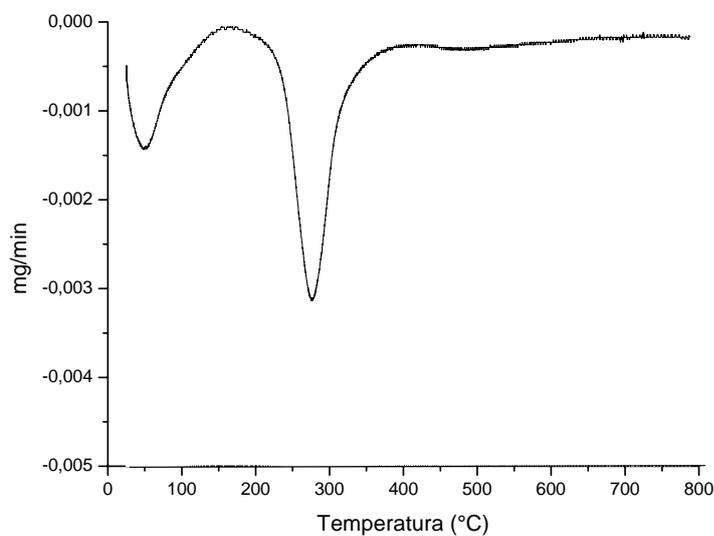


Figura 22 - Curva DTG do filme de quitosana em N₂ a 5°C/min.

4.5.1.2 - Termogravimetria (TG/DTG) para os filmes de quitosana com o íon Eu³⁺

As curvas TG e DTG do filme de quitosana com o íon Eu³⁺ na proporção 3:1 (quitosana: Eu³⁺) estão apresentadas nas Figuras 23 e 24, respectivamente. Essas

curvas apresentaram três estágios de perda de massa. O primeiro estágio corresponde à faixa de temperatura entre 29°C e 138°C, com o pico máximo na curva DTG em 46°C, corresponde a uma perda de massa equivalente a 14,36%. O segundo estágio está entre 178°C até 372°C, com pico máximo em 284°C, correspondendo a uma perda de massa de 29,72% e terceiro estágio corresponde à faixa de temperatura de 395°C a 660°C, com pico máximo em 495°C. A primeira perda de massa (1° estágio) do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} é associada à perda de água, assim como foi mostrado na curva TG do filme de quitosana, que estão de acordo com a literatura (C.Peniche et al.,1999 e Y.Tao et al 2007). A segunda perda de massa (2° estágio) assim como na curva TG do filme de quitosana é atribuída a despolimerização e decomposição de unidades acetiladas e desacetiladas do polímero, onde é possível ser observado, que ocorre uma redução em relação à perda de massa do filme de quitosana com íon Eu^{3+} em comparação com o filme de quitosana pura (Y.Tao et al 2007). Isso ocorre possivelmente devido a presença do íon Eu^{3+} na estrutura da quitosana. A terceira perda de massa (3° estágio) indica que os íons lantanídeos provocam uma degradação mais rápida dos carbonos residuais.

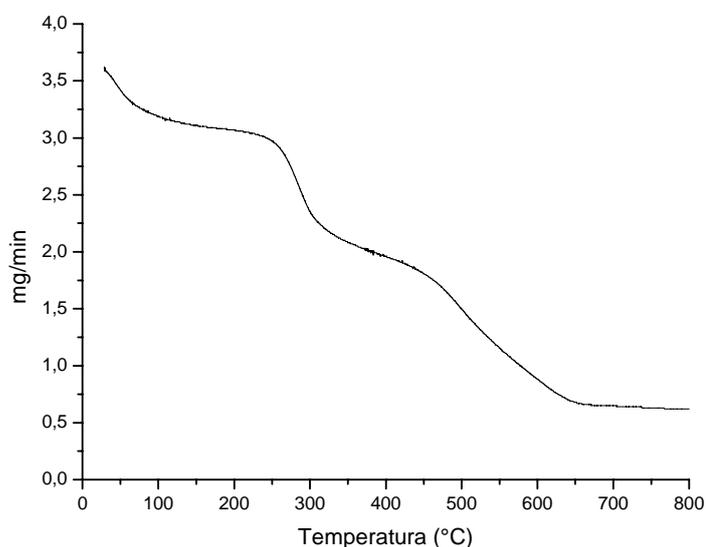


Figura 23- Curva TG do filme de quitosana com íon Eu^{3+} , em N_2 , a 5°C/min.

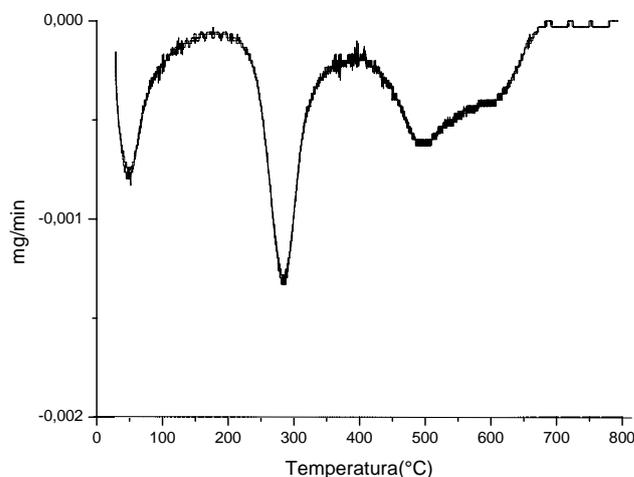


Figura 24 - Curva DTG do filme de quitosana com íon Eu^{3+} , em N_2 , a $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.5.1.3 - Termogravimetria (TG/DTG) para o filme de quitosana com o íon Tb^{3+}

As curvas TG e DTG do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} estão apresentadas nas Figuras 25 e 26, respectivamente. Assim como no filme de quitosana com o íon Eu^{3+} , essas curvas apresentaram três estágios de perda de massa. O primeiro estágio corresponde à faixa de temperatura entre 28°C e 170°C , com o pico máximo em 47°C correspondendo a uma perda de massa equivalente a 14,25%. O segundo estágio ocorre entre 188°C e 363°C , com pico máximo em 282°C , correspondendo a uma perda de massa de 35,63% e o terceiro estágio corresponde à faixa de temperatura de 416°C a 750°C , com pico máximo em 586°C . A primeira perda de massa (1º estágio) do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} é associada à perda de água, assim como foi mostrado na curva TG do filme de quitosana, que estão de acordo com a literatura (C.Peniche et al., 1999 e Y.Tao et al 2007). A segunda perda de massa (2º estágio) assim como na curva TG do filme de quitosana é atribuída a despolimerização e decomposição de unidades acetiladas e desacetiladas do polímero, onde é possível ser observado, que ocorre uma redução em relação à perda de massa do filme de quitosana com íon Tb^{3+} em comparação ao filme de quitosana pura (Y.Tao et al 2007). Isso ocorre possivelmente devido a presença do íon Tb^{3+} na estrutura da quitosana como também é apresentado na

curva TG do filme de quitosana com íon Eu^{3+} . A terceira perda de massa (3º estágio) indica que os íons lantanídeos provocam uma degradação mais rápida dos carbonos residuais, nesse estágio é observado que a perda de massa ocorre lentamente, isso acontece porque a concentração do íon Tb^{3+} em relação à concentração da quitosana está seis vezes menor, mostrando que a curva TG do filme de quitosana com íon o Tb^{3+} tem um perfil semelhante a curva TG do filme de quitosana pura (C.Peniche et al.,1999 e Y.Tao et al 2007). É importante ressaltar que sugere-se a não formação do óxido de lantanídeo, tendo em vista que as análises são feitas na atmosfera de N_2 .

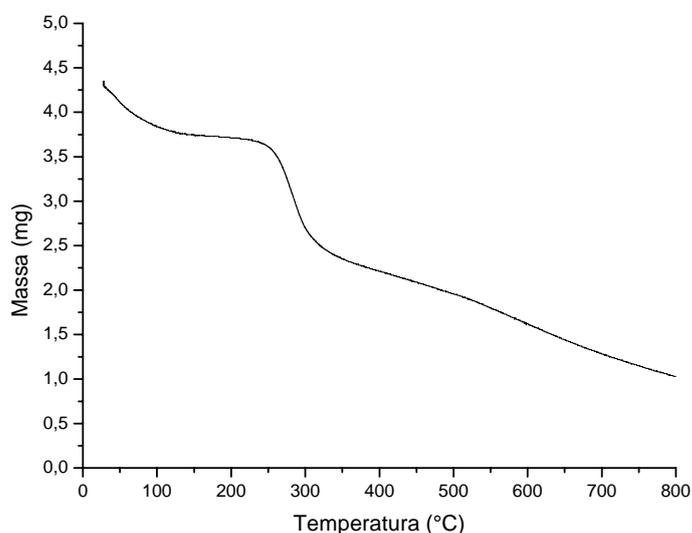


Figura 25 - Curva TG do filme de quitosana com íon Tb^{3+} , em N_2 , a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

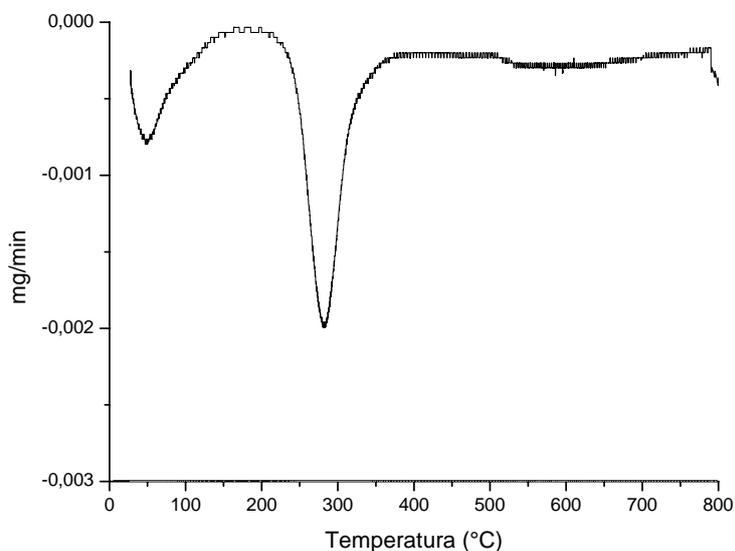


Figura 26- Curva DTG do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} , em N_2 , a $5^\circ C/min$.

4.5.1.4 - Sobreposição das curvas (TG/DTG) para o filme de quitosana pura e filmes de quitosana com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+}

As Figuras 27 e 28 apresentam as sobreposições das curvas TG e DTG dos filmes de quitosana, respectivamente. O 1º estágio corresponde à perda de água para os três casos, para o 2º estágio é observado uma diferença de perda de massa nas três curvas. Essa perda de massa indica a despolimerização e decomposição de unidades acetiladas e desacetiladas do polímero, como já foi descrito antes (Y.Tao et al 2007). A curva TG do filme de quitosana com íon Tb^{3+} é semelhante com a curva do filme de quitosana pura. Isso está ocorrendo porque a concentração (1:6 m/m) de térbio, no filme de quitosana com íon Tb^{3+} , é baixa comparada ao filme de Eu^{3+} . Já a curva do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} apresenta uma diferença em relação à curva do filme de quitosana pura. Isso está ocorrendo porque a concentração de európio, no filme de quitosana com íon Eu^{3+} , é maior do que a concentração do térbio no filme de quitosana com íon Tb^{3+} , causando uma maior mudança estrutural do filme. Como será visto adiante, a curva TG do filme com Eu^{3+} está mais parecida com a curva TG da quitosana em pó.

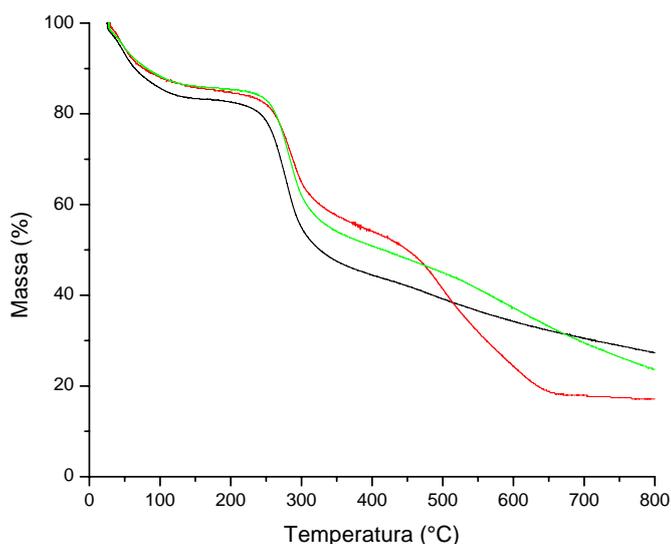


Figura 27 - Sobreposição das curvas TG filme de quitosana pura (preto), filme de quitosana com íon Tb^{3+} (verde) e filme de quitosana com íon Eu^{3+} (vermelho).

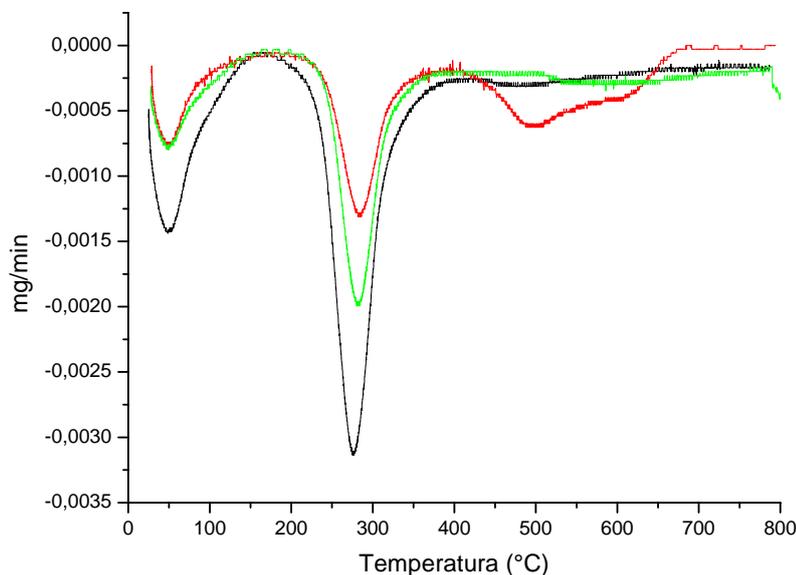


Figura 28 – sobreposição das curvas DTG para os filmes de quitosana pura (preto), filme de quitosana com íon Tb^{3+} (verde) e filme de quitosana com íon Eu^{3+} (vermelho).

A tabela 7 mostra a perda de massa dos filmes de quitosana com íon Eu^{3+} e Tb^{3+} . O 1º estágio corresponde à perda de água para os três casos. No 2º estágio, há uma diferença de perda de massa entre o filme de quitosana com os filmes de quitosana com os íon Eu^{3+} e Tb^{3+} . Observa-se que, para o filme de quitosana com íon Eu^{3+} há uma perda de massa em torno de 10 pontos percentuais ou menor comparado ao filme de quitosana. Isso indica que o íon Eu^{3+} não favorece a quebra das ligações do polímero, uma vez que, pode está ocorrendo algum tipo de interação entre a quitosana e o íon Eu^{3+} . Nesse mesmo estagio o íon Tb^{3+} dificulta o processo de degradação da quitosana, sendo que o filme de quitosana com íon Tb^{3+} está numa proporção de 6:1 m/m, enquanto que o filme de quitosana com íon Eu^{3+} está numa proporção de 3:1 m/m. O 3º estágio não apresenta perda de massa para o filme de quitosana, apresentando apenas perdas de massas para os filmes de quitosana com íon Eu^{3+} e Tb^{3+} , correspondentes às interações da quitosana com esses íons.

Tabela 7 - Perda de massa dos filmes em seus respectivos estágios.

FILMES	PERDA DE MASSA%					
	1º ESTÁGIO		2º ESTÁGIO		3º ESTÁGIO	
	Massa (%)	Temp.(°C)	Massa (%)	Temp.(°C)	Massa (%)	Temp.(°C)
QUI	15,11	48	39,28	276	-	-
QUIEu	14,36	46	29,72	284	35,72	495
QUITb	14,25	47	35,63	282	23,44	586

4.5.2 - Termogravimetria (TG/DTG) para os compostos de quitosana

4.5.2.1 - Termogravimetria (TG/DTG) para quitosana em pó

As curvas TG e DTG da quitosana em pó estão apresentadas na Figura 29 e 30, respectivamente. Essas curvas apresentam três estágios de perda de massa. O primeiro estágio tem início próximo à 25°C terminando em 130°C, com pico máximo em 38°C, correspondendo a uma perda de massa de 13,11%. O segundo estágio ocorre entre 198°C e 367°C, com pico máximo em 293°C, com perda de massa de 42,95%. O terceiro estágio é iniciado a uma temperatura de 395°C e vai até 659°C, tendo como pico máximo 586°C, correspondendo à perda de massa de 41,49%. A primeira perda de massa (1º estágio) para o composto de quitosana é associada à perda de água, assim como no filme de quitosana (C.Peniche et al.,1999 e Y.Tao et al 2007). A segunda perda de massa (2º estágio) é atribuída a um processo que inclui desidratação dos anéis sacarídeos, despolimerização e decomposição de unidades acetiladas e deacetiladas do polímero (Peniche et al.,1999). A terceira perda (3º estágio) está associada a decomposição total da quitosana (Y.Tao et al 2007). A curva DTG do composto de quitosana mostra um pico em 577°C, o qual não está presente na curva DTG do filme de quitosana. No presente trabalho, sugere-se que esse pico ocorra devido às diferenças estruturais entre a quitosana em pó e na forma de filme.

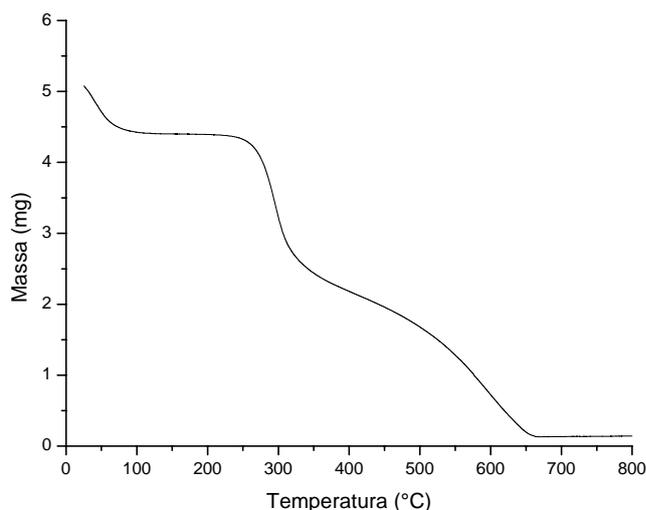


Figura 29 - Curva TG para a quitosana em pó, em N₂, a 5°C/min.

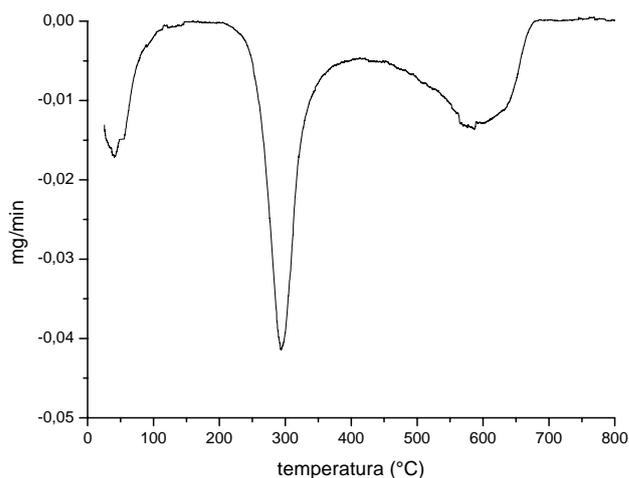


Figura 30 - Curva DTG da quitosana em pó, em N₂, a 5°C/min.

4.5.2.2 - Termogravimetria (TG/DTG) para o composto quitosana com o íon Eu³⁺

As curvas TG e DTG do composto de quitosana com o íon Eu³⁺ estão apresentadas na Figura 31 e 32, respectivamente. Essas curvas apresentaram quatro estágios de perda de massa que está apresentado na tabela 4. O primeiro estágio ocorre entre 26°C até 138°C, com pico máximo em 37°C, correspondendo a uma perda de massa de 12,93%. O segundo estágio corresponde a uma faixa de temperatura entre 170°C e 275°C, com pico máximo em 246°C, indicando uma perda de massa de 7,97%. O terceiro estágio é iniciado a uma temperatura de

460°C até 552°C, tendo como pico máximo 517°C, indicando uma perda de massa de 5,98% e um quarto estágio com a temperatura na faixa de 580°C até 670°C, indicando a formação de resíduos de lantanídeos. A primeira perda de massa (1º estágio) para o composto de quitosana com íon Eu^{3+} é associada à perda de água, assim como no filme de quitosana pura e no composto de quitosana em pó (C.Peniche et al.,1999 e Y.Tao et al 2007). A segunda perda de massa (2º estágio) assim como na curva TG do filme de quitosana e quitosana em pó é atribuída à despolimerização e decomposição de unidades acetiladas e desacetiladas do polímero, onde é possível ser observado, que ocorre uma redução em relação à perda de massa do composto de quitosana com íon Eu^{3+} em comparação ao filme de quitosana pura e quitosana em pó (Y.Tao et al 2007). Isso ocorre possivelmente devido a presença do íon Tb^{3+} na estrutura da quitosana. A terceira perda de massa (3º estágio) indica que os íons lantanídeos provocam uma degradação mais rápida dos carbonos residuais. A quarta perda de massa (4º estágio) é associada à formação de resíduos de lantanídeos (Crislene et al.,2002).

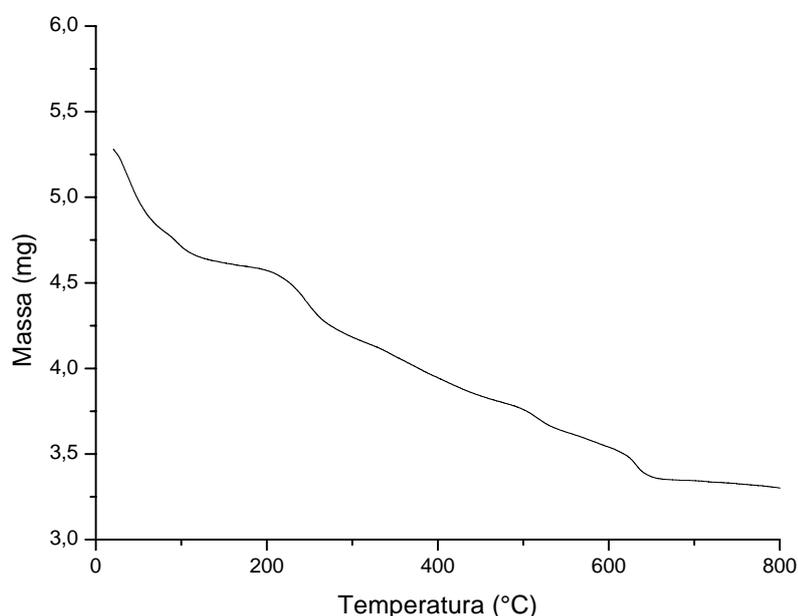


Figura 31 - Curva TG do composto de quitosana com íon Eu^{3+} , em N_2 , a 5°C/min.

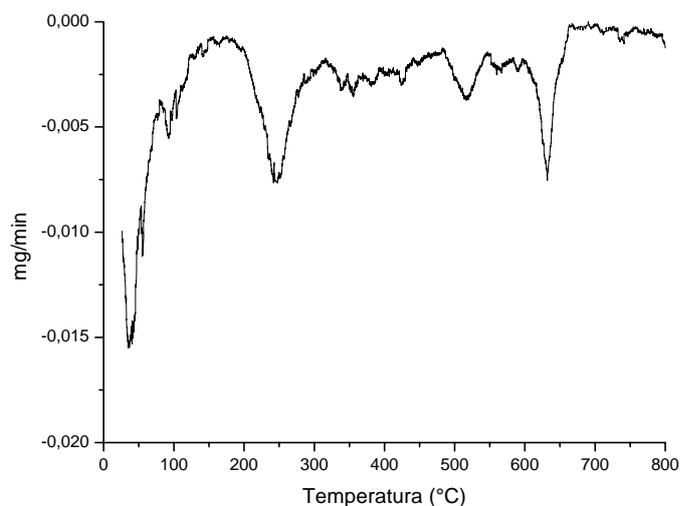


Figura 32 - Curva DTG para o composto quitosana com íon Eu^{3+} , em N_2 , a $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

4.5.2.3 - Termogravimetria (TG/DTG) para o composto quitosana com o íon Tb^{3+}

As curvas TG e DTG do composto de quitosana com o íon Tb^{3+} estão apresentadas nas figuras 33 e 34, respectivamente, essas curvas apresentaram quatro estágios de perda de massa. O primeiro estágio ocorre entre 26°C até 138°C , com pico máximo em 59°C , correspondendo a uma perda de massa de 20,12%. O segundo estágio corresponde a uma faixa de temperatura entre 177°C e 330°C , com pico máximo em 251°C , indicando uma perda de massa de 8,63%. O terceiro estágio é iniciado a uma temperatura de 379°C até 529°C , tendo como pico máximo 474°C , indicando uma perda de massa de 9,10% e um quarto estágio que ocorre na faixa de 550°C até 651°C , indicando a formação de resíduos de lantanídeos. A primeira perda de massa (1º estágio) para o composto de quitosana com Tb^{3+} é associada à perda de água, assim como no filme de quitosana pura e na quitosana em pó (C.Peniche et al.,1999 e Y.Tao et al 2007). A segunda perda de massa (2º estágio) assim como na curva TG do filme de quitosana e quitosana em pó é atribuída à despolimerização e decomposição de unidades acetiladas e desacetiladas do polímero, onde é possível ser observado, que ocorre uma redução em relação à perda de massa do composto de quitosana com íon Eu^{3+} em comparação ao filme de quitosana pura e quitosana em pó (Y.Tao et al 2007). Isso ocorre possivelmente devido a presença do íon Tb^{3+} na estrutura da quitosana. A terceira perda de massa (3º estágio) indica que os íons lantanídeos provocam uma

degradação mais rápida dos carbonos residuais.. A quarta perda de massa (4º estágio) é associada à formação de resíduos de lantanídeos (Crislene et al.,2002).

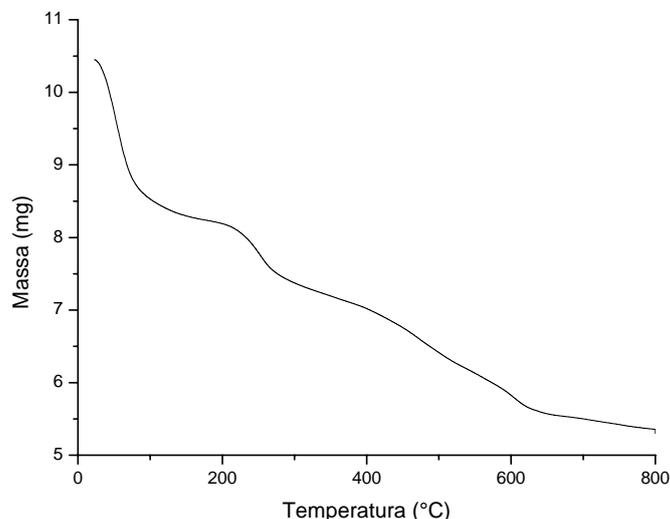


Figura 33 - Curva TG do composto de quitosana com íon Tb^{3+} , em N_2 , a $5^\circ C/min$.

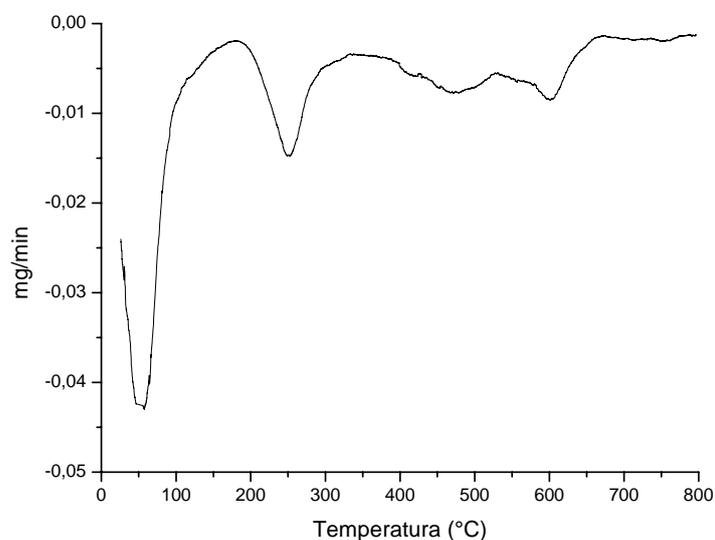


Figura 34 - Curva DTG do filme de quitosana com íon Tb^{3+} , em N_2 , a $5^\circ C/min$.

4.5.2.4 - Sobreposição das curvas (TG/DTG) para filmes e compostos de quitosana com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+}

A Figura 35 apresenta a sobreposição das curvas TG dos compostos e filmes de quitosana. Observam-se nessa figura algumas diferenças entre as três curvas. É importante ressaltar que essas curvas foram obtidas utilizando-se diferentes massas.

A segunda perda de massa da curva TG dos compostos de quitosana com íon Eu^{3+} e Tb^{3+} , indica que cloreto de európio e térbio foi introduzido na estrutura da quitosana, como já foi descrito antes (Y.Tao et al 2007). A curva DTG, Figura 36 apresenta uma grande variação no 1º pico para o composto de quitosana com íon Tb^{3+} , esse pico indica que o composto de quitosana com íon Tb^{3+} possui maior quantidade de água na estrutura do filme em comparação com o composto de quitosana com íon Eu^{3+} e com a quitosana pura. As curvas TG e DTG dos compostos de quitosana com íon Tb^{3+} e com íon Eu^{3+} apresentam quatro estágios de perda de massa, enquanto que as curvas TG e DTG dos filmes de quitosana com íon Tb^{3+} e com íon Eu^{3+} apresentam apenas três estágios de perda de massa. Essa diferença entre os filmes e os compostos de quitosana ocorre porque possivelmente o metal, em proporções maiores em relação à proporção nos filmes de quitosana, proporciona a quebra com mais dificuldade das ligações desse polímero. Essa quebra ocorre em maiores proporções nos filmes que foram obtidos nas proporções (quitosana: lantanídeo) de 3:1 e 6:1 para o európio e o térbio, respectivamente.

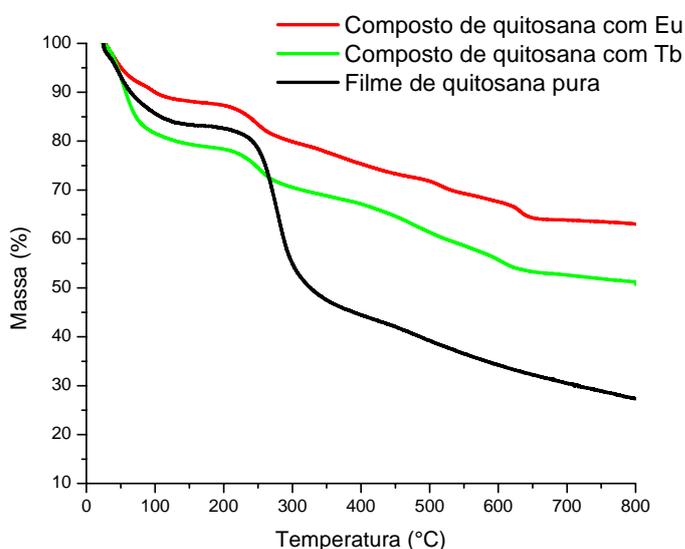


Figura 35 - Sobreposição das curvas TG do composto de quitosana com o íon Eu^{3+} (vermelho), composto de quitosana com o íon Tb^{3+} (verde) e filme de quitosana pura (preto).

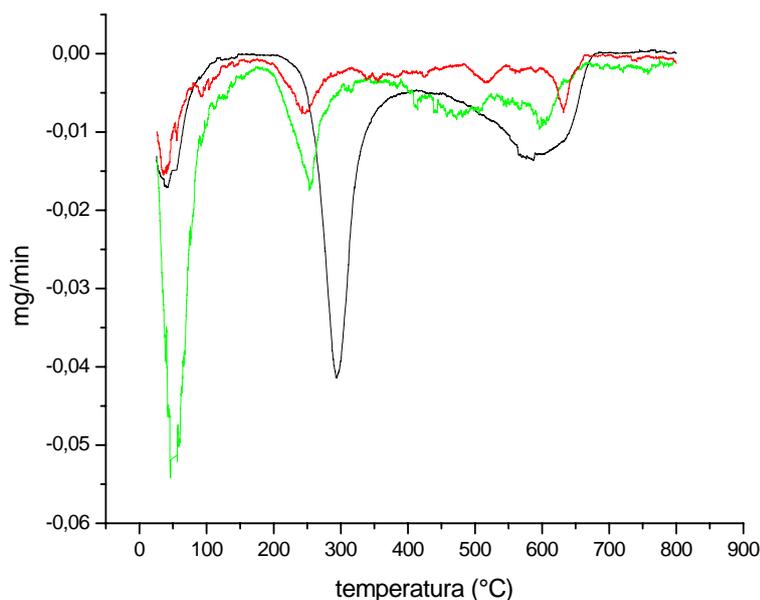


Figura 36 - Sobreposição das curvas DTG da quitosana pura (preto), composto de quitosana com íon Tb^{3+} (verde) e composto de quitosana com íon Eu^{3+} (vermelho).

A tabela 8 mostra a perda de massa dos compostos de quitosana com íon Eu^{3+} e Tb^{3+} na forma de pó. O 1º estágio corresponde à perda de água para os três casos. Para 2º e 3º estágios há uma grande diferença de perda de massa entre a quitosana em pó e os compostos de quitosana com íon Eu^{3+} e Tb^{3+} , indicando que para a quitosana em pó, há uma perda de massa muito significativa, isso indica que tanto o íon Eu^{3+} como o Tb^{3+} dificulta a quebra das ligações desse polímero. Isso ocorre possivelmente porque existe algum tipo de interação entre a quitosana e os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , mudando a estrutura do polímero. O 4º estágio não apresenta perda de massa para a quitosana em pó, apresentando apenas uma pequena perda de massa para os compostos de quitosana com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , correspondendo à formação de resíduos de lantanídeos.

Tabela 8 - Perda de massa para os compostos de quitosana em seus respectivos estágios.

Composto	PERDA DE MASSA%							
	1º ESTÁGIO		2º ESTÁGIO		3º ESTÁGIO		4º ESTÁGIO	
	Massa (%)	Temp.(°C)	Massa (%)	Temp.(°C)	Massa (%)	Temp.(°C)	Massa (%)	Temp.(°C)
Filme QUI	15,11	48	39,28	276	-	-	-	-
QUI	13,31	38	42,95	293	41,49	586	-	-
QUIEu	12,93	37	7,97	246	5,98	517	3,93	633
QUITb	20,12	59	8,63	251	9,10	474	10,59	596

4.6 - Análise de Luminescência

Os espectros de excitação foram obtidos na faixa entre 200 e 500nm, fixando o comprimento de onda de emissão (λ_{em}) em 460, 540 e 612nm para quitosana, íon Tb^{3+} e o íon Eu^{3+} , respectivamente. Esses comprimentos de onda foram escolhidos por serem a região de excitação da quitosana e dos íons lantanídeos em que ocorre a emissão. Os espectros de emissão foram obtidos na faixa entre 450 e 800nm. Para os espectros de emissão, foram escolhidos comprimentos de onda de excitação (λ_{ex}) com maior intensidade nos espectros de excitação. Para uma melhor visualização dos espectros foi necessário utilizar um *smoothing* (tratamento nos espectros) para diminuir os ruídos.

4.6.1 - Análise do filme da quitosana pura

O espectro de excitação do filme de quitosana pura, obtido fixando $\lambda_{em} = 460nm$, está apresentado na Figura 37. Esse espectro mostra uma banda com dois picos com intensidades relativamente altas centradas em 369 e 394nm.

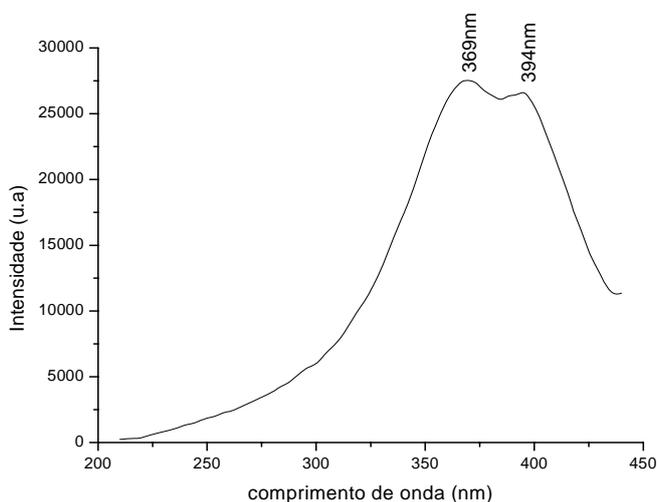


Figura 37 – Espectro de excitação do filme de quitosana em $\lambda_{em} = 460nm$.

O espectro de emissão da quitosana, Figura 38, fixando $\lambda_{ex} = 369nm$, apresenta uma banda larga em 465nm referente às transições da quitosana (Jiang et al.,1998). A quitosana apresenta uma intensidade relativamente alta na região do

visível, com energia de 21.505 cm^{-1} (referente à $\lambda_{em} = 465\text{nm}$), indicando que esse potencial ligante pode servir como antena para transferir energia para íons lantanídeos trivalentes (Ln^{3+}) em compostos de Ln^{3+} com quitosana.

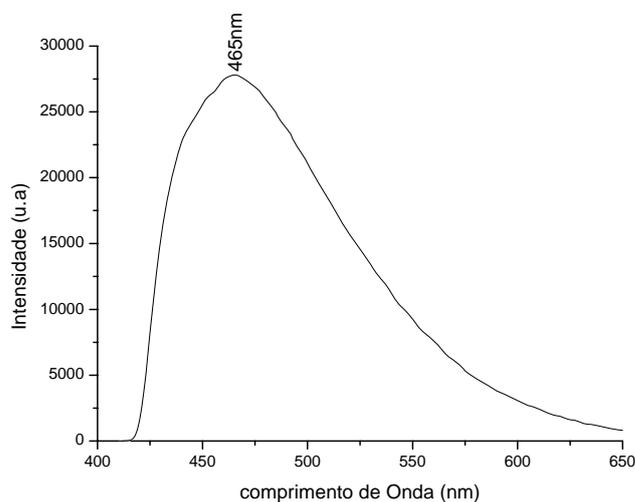


Figura 38 – Espectro de emissão do filme de quitosana em $\lambda_{ex} = 369\text{nm}$.

4.6.2 - Análises dos filmes de quitosana com o íon Tb^{3+}

4.6.2.1 - Espectros de Excitação e Emissão

Os espectros de excitação dos filmes de quitosana com Tb^{3+} foram obtidos fixando a emissão em 540nm , onde ocorre a transição de maior intensidade do íon Tb^{3+} (${}^5\text{D}_4 \rightarrow {}^7\text{F}_5$).

Os espectros de emissão dos filmes de quitosana com íon Tb^{3+} foram obtidos fixando a excitação no comprimento de onda que apresentou maior intensidade no espectro de excitação.

4.6.2.2 - Filme de quitosana com Tb^{3+} : 1 hora

A Figura 39 mostra o espectro de excitação do filme de quitosana com íon Tb^{3+} obtido em 1 hora, fixando $\lambda_{em} = 540\text{nm}$. Esse espectro apresenta uma banda larga em 414nm e dois ombros em 368 e 458nm . Comparando os espectros da

quitosana pura com o íon Tb^{3+} (figura 35 e 36, respectivamente), verifica-se o aparecimento de mais um pico em torno de 458nm no espectro do filme com o íon Tb^{3+} , assim como deslocamento dos dois primeiros picos em torno de 369nm e 394nm no filme da quitosana pura. Isto, possivelmente se deu pelo fato de que os dois espectros foram obtidos em diferentes λ_{em} (figura 36 em 460nm e figura 38 em 540nm), apresentando diferentes valores de intensidade e intervalo de observação do comprimento de onda. No entanto, em ambos os casos as transições são atribuídas a quitosana.

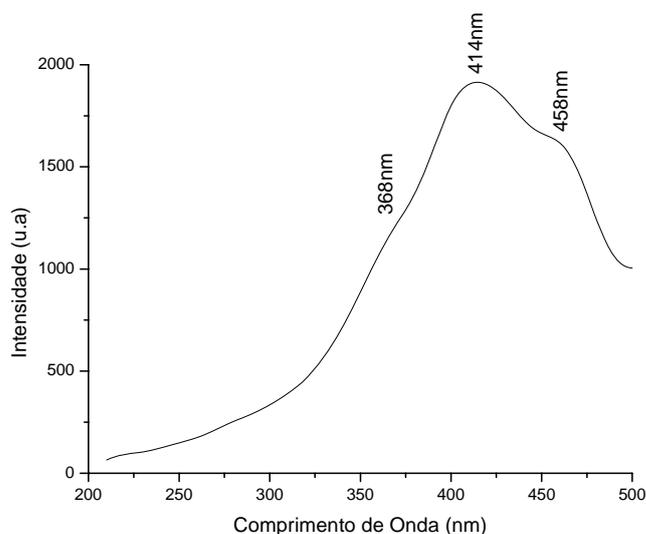


Figura 39 – Espectro de excitação do filme de quitosana com íon Tb^{3+} obtido em 1 hora, com $\lambda_{em} = 540nm$.

O espectro de emissão do filme de quitosana com íon Tb^{3+} , fixando $\lambda_{ex} = 414nm$, apresentou uma banda larga com o máximo de intensidade em 470nm referente às transições da quitosana (Jiang et al.,1998), Figura 40. O espectro não apresentou picos de alta intensidade na região entre 500 e 640nm, onde geralmente ocorre a emissão do íon Tb^{3+} , evidenciando que a quitosana não sensibiliza o íon Tb^{3+} .

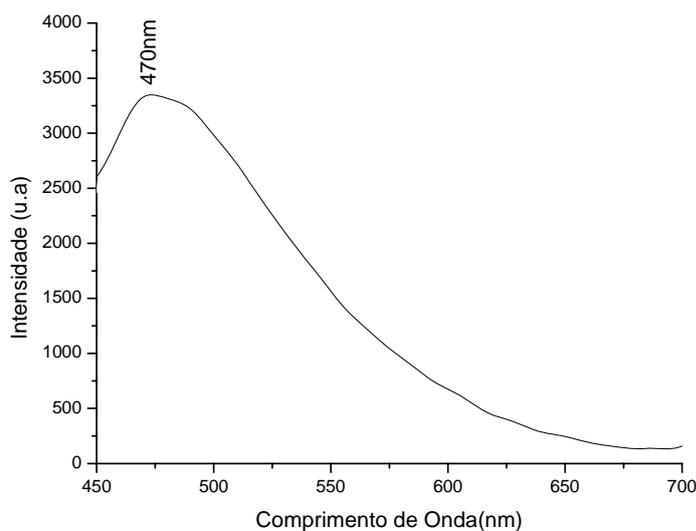


Figura 40 – Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 1 hora, com $\lambda_{ex} = 414nm$.

4.6.2.3 - Filme de quitosana com Tb^{3+} : 3 horas

O espectro de excitação do filme de quitosana com íon Tb^{3+} obtido em 3 horas, fixando $\lambda_{em} = 540nm$, Figura 41, apresentou uma banda larga em 416nm e dois ombros em 367 e 458nm que são atribuídos as transições da quitosana (Jiang et al.,1998), da mesma forma como o filme obtido em 1 hora.

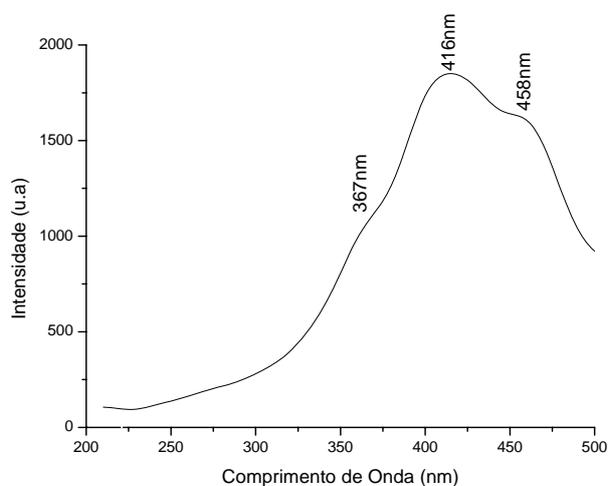


Figura 41 - Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 3 horas, com $\lambda_{em} = 540nm$

O espectro de emissão do filme de quitosana com íon Tb^{3+} , obtido fixando $\lambda_{ex} = 416nm$, apresentou uma banda larga com o máximo de intensidade em 478nm referente às transições na quitosana (Jiang et al.,1998), Figura 42. Esse espectro mostra intensidade similar ao espectro obtido em 1 hora de reação e, também, não apresenta picos na região entre 500 e 640nm, mostrando que não há transferência de energia da quitosana para o Tb^{3+} .

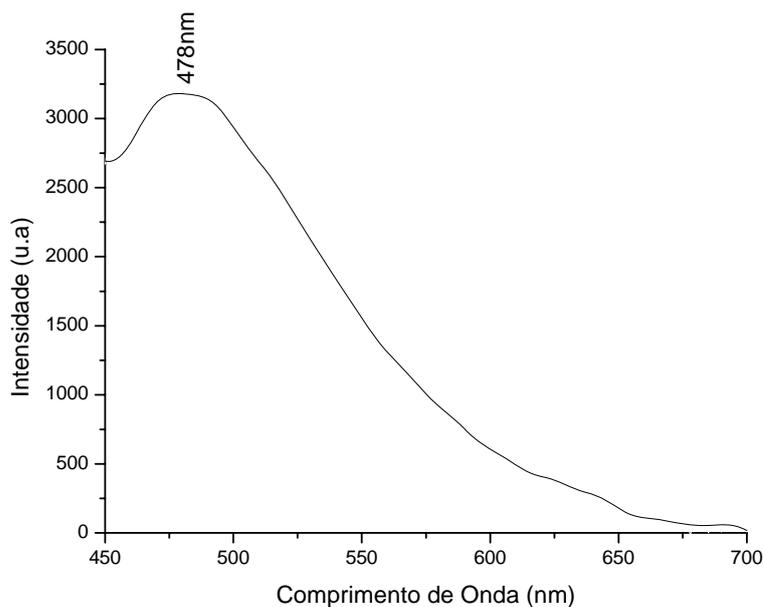


Figura 42 - Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 3 horas, com $\lambda_{ex} = 416nm$.

4.6.2.4 - Filme de quitosana com Tb^{3+} : 4 horas

O espectro de excitação do filme de quitosana com íon Tb^{3+} em 4 horas, fixando $\lambda_{em} = 540nm$ (Figura 43), apresentou bandas em 366, 407 e 461nm. Essas bandas apresentaram uma intensidade de excitação bem maior em relação à intensidade de excitação dos filmes de quitosana obtidos em 1 e 3 horas.

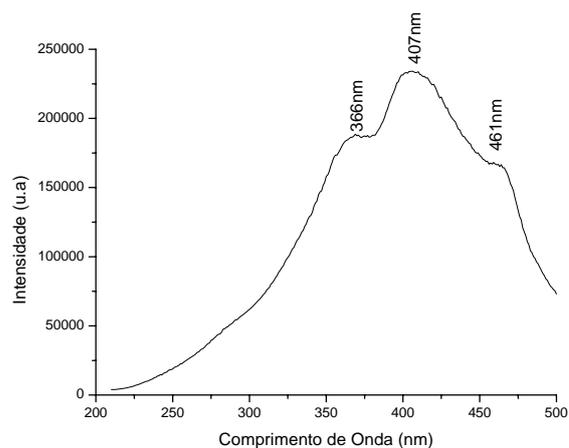


Figura 43 - Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 4 horas, com $\lambda_{ex} = 540nm$.

O espectro de emissão do filme de quitosana com íon Tb^{3+} , obtido fixando $\lambda_{ex} = 407nm$, também apresentou uma banda larga em 494nm com intensidade bem maior em comparação com as intensidades dos espectros obtidos em 1 e 3 horas, sendo atribuída às transições da quitosana (Jiang et al.,1998). Sugere-se que a alta intensidade do filme obtido em 4 horas está relacionada com a alta emissão da quitosana, devido à uma boa estruturação e uniformidade do filme. A Figura 44 mostra o espectro de emissão do filme de quitosana com íon Tb^{3+} obtido em 4 horas.

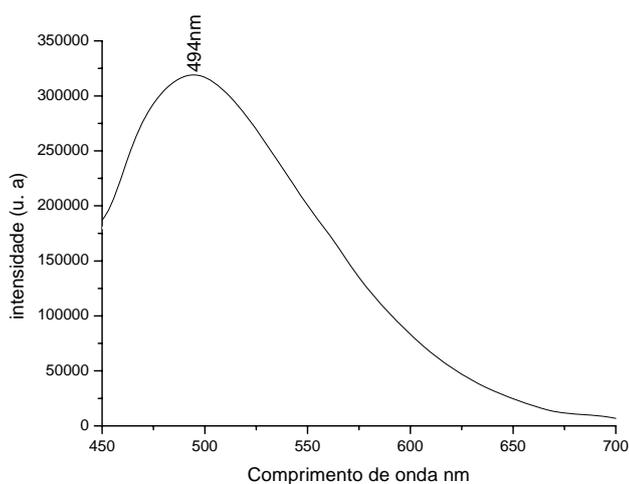


Figura 44 - Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 4 horas, fixando $\lambda_{ex} = 407nm$.

4.6.2.5 - Filme de quitosana com Tb^{3+} : 5 horas

A Figura 45 mostra o espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 5 horas, fixando $\lambda_{em} = 540nm$. Esse espectro apresenta uma banda larga centrada em 409nm e dois picos em 365 e 461nm, também atribuídos as transições eletrônicas na quitosana que provocam a sua emissão (Jiang et al.,1998).

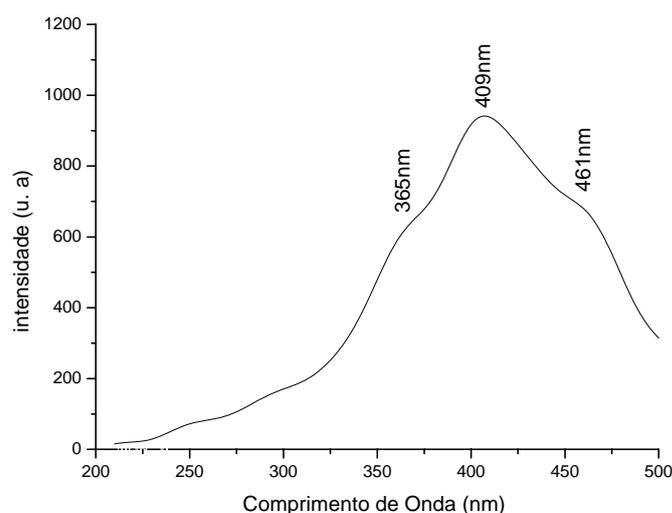


Figura 45 - Espectros de excitação do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 5 horas, com $\lambda_{ex} = 540nm$.

O espectro de emissão do filme de quitosana com íon Tb^{3+} , com $\lambda_{ex} = 409nm$, apresentou uma banda larga com o máximo de intensidade em 484nm referente às transições da quitosana, Figura 46. O espectro apresenta intensidade de emissão bem menor em comparação com a intensidade de emissão do filme de quitosana com íon Tb^{3+} obtido em 4 horas. Essa diferença na intensidade de emissão da quitosana está relacionada, possivelmente, à estruturação e a uniformidade do filme, onde sugere-se que o filme em 4 horas esteja mais bem estruturado e uniforme do que o filme em 5 horas.

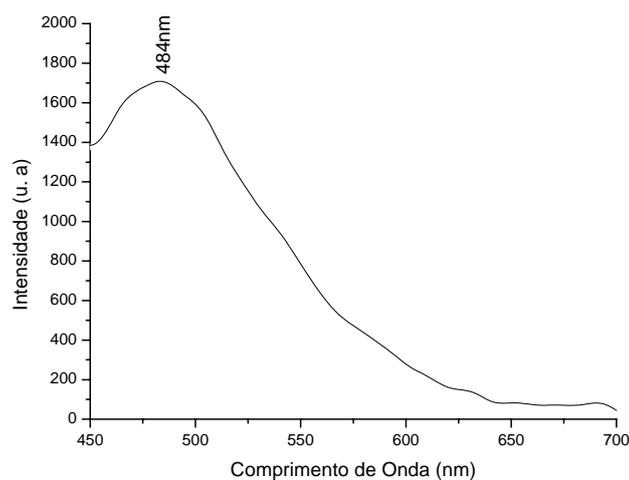


Figura 46 - Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido 5 horas, com $\lambda_{ex} = 409nm$.

4.6.2.6 - Filme de quitosana com Tb^{3+} : 6 horas

O espectro de excitação da quitosana com íon Tb^{3+} obtido em 6 horas, fixando $\lambda_{em} = 540nm$ (Figura 47), apresentou uma banda larga de baixa intensidade em 396nm e dois ombros em 340 e 469nm.

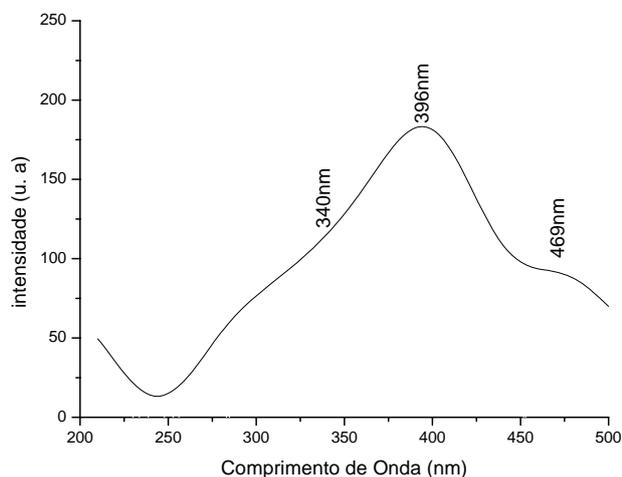


Figura 47 - Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 6 horas, com $\lambda_{em} = 540nm$.

O espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} , com $\lambda_{ex} = 396nm$, apresentou uma banda larga com o máximo de intensidade em 468nm

referente às transições da quitosana (Jiang et al.,1998), Figura 48. Esse espectro também não apresenta picos na região entre 500 a 640nm, referente ao intervalo de emissão do íon Tb^{3+} . Esse espectro apresenta uma intensidade de emissão bastante baixa em relação à intensidade dos filmes obtidos em 1, 3, 4 e 5 horas, isso também ocorre, possivelmente, devido a uma falta de estruturação e uniformidade do filme.

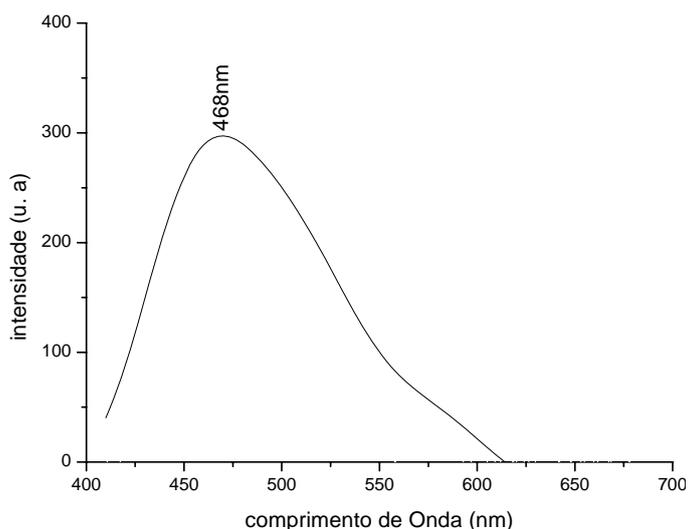


Figura 48 - Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Tb^{3+} obtido em 6 horas, com $\lambda_{em} = 396nm$.

4.6.2.7 - Sobreposições dos espectros dos filmes de quitosana com o íon Tb^{3+}

A Figura 49 mostra a sobreposição dos espectros de excitação dos filmes de quitosana com íon Tb^{3+} obtidos em 1, 3, 4, 5 e 6 horas. Os espectros obtidos em 1, 3, 5 e 6 horas apresentaram uma intensidade 100 vezes mais baixa em relação ao espectro obtido em 4 horas. Então, para visualizar e comparar melhor os espectros, foi necessário aumentar em 100 vezes a intensidade relativa dos filmes obtidos em 1, 3, 5 e 6 horas. Os espectros apresentam basicamente o mesmo formato. A sobreposição mostra um pico em torno de 458nm para os filmes obtidos em 1, 3 e 6 horas. Para os filmes obtidos em 4 e 5 horas esse pico aparece em torno de 461nm. Quando esses filmes são comparados com o filme de quitosana pura é observado que no espectro do filme de quitosana pura não aparece o pico em torno de 458nm ou 461nm. Isso ocorre devido ao filme de quitosana pura ter sido excitado em outra

região, $\lambda_{em} = 460\text{nm}$, enquanto que os filmes de quitosana com íon Tb^{3+} , obtidos em 1, 3, 4, 5 e 6 horas, foram excitados em $\lambda_{em} = 540\text{nm}$.

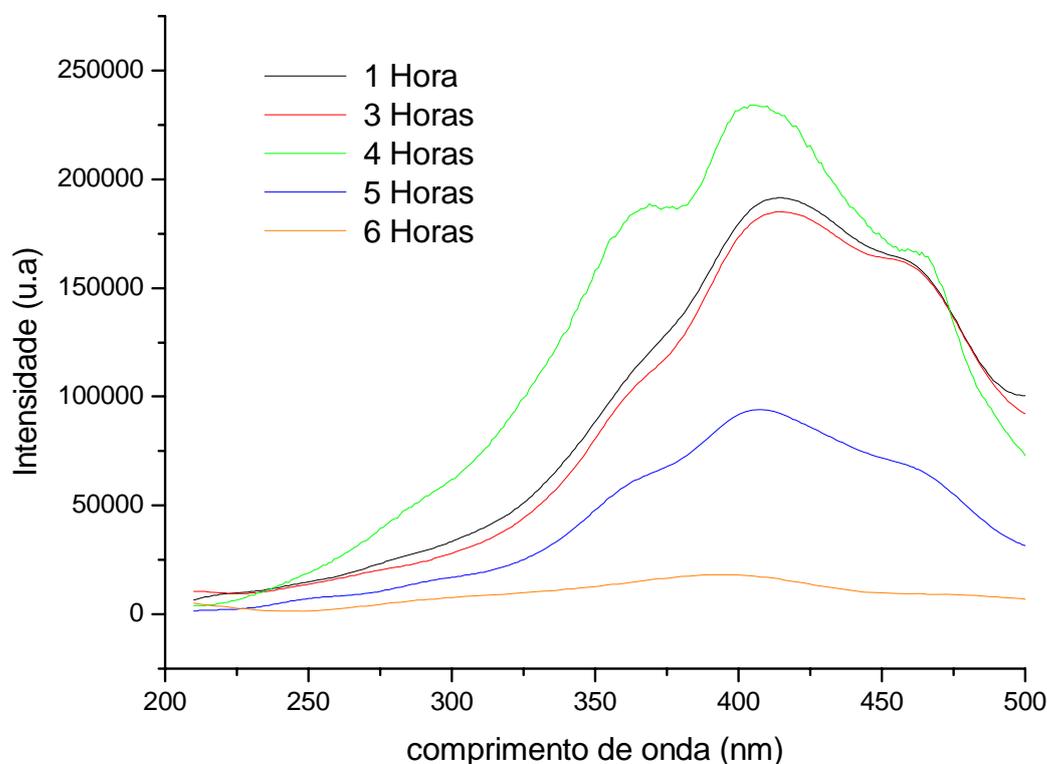


Figura 49 - Sobreposição dos espectros de excitação dos filmes de quitosana com íon Tb^{3+} fixando $\lambda_{em} = 540\text{nm}$. O espectro em 1 hora é preto, para 3 horas é vermelho, para 4 horas é verde, para 5 horas é azul e para 6 horas laranja.

A Figura 50 mostra a sobreposição dos espectros de emissão dos filmes de quitosana com o íon Tb^{3+} obtidos em 1, 3, 4, 5 e 6 horas. Os espectros obtidos em 1, 3, 5 e 6 horas também apresentaram uma intensidade 100 vezes mais baixa em relação ao espectro obtido em 4 horas. Então, para visualizar e comparar melhor os espectros foi necessário aumentar novamente em 100 vezes a intensidade relativa dos filmes obtidos em 1, 3, 5 e 6 horas. Todas as bandas na Figura 50 apresentam-se similares à banda do filme de quitosana pura, ocorrendo apenas alterações em intensidades e pequenos deslocamentos, que são decorrência também das diferentes intensidades espectrais. Essa sobreposição mostra que em todos os espectros de emissão dos filmes de quitosana com o íon Tb^{3+} não apareceram às

transições referentes ao íon Tb^{3+} , uma vez que, por regras de seleção, as transições f-f são proibidas (F.R.G. e Silva., 1995) e como a quitosana não transfere energia ao íon Tb^{3+} , portanto, não é possível observar a emissão desse íon lantanídeo.

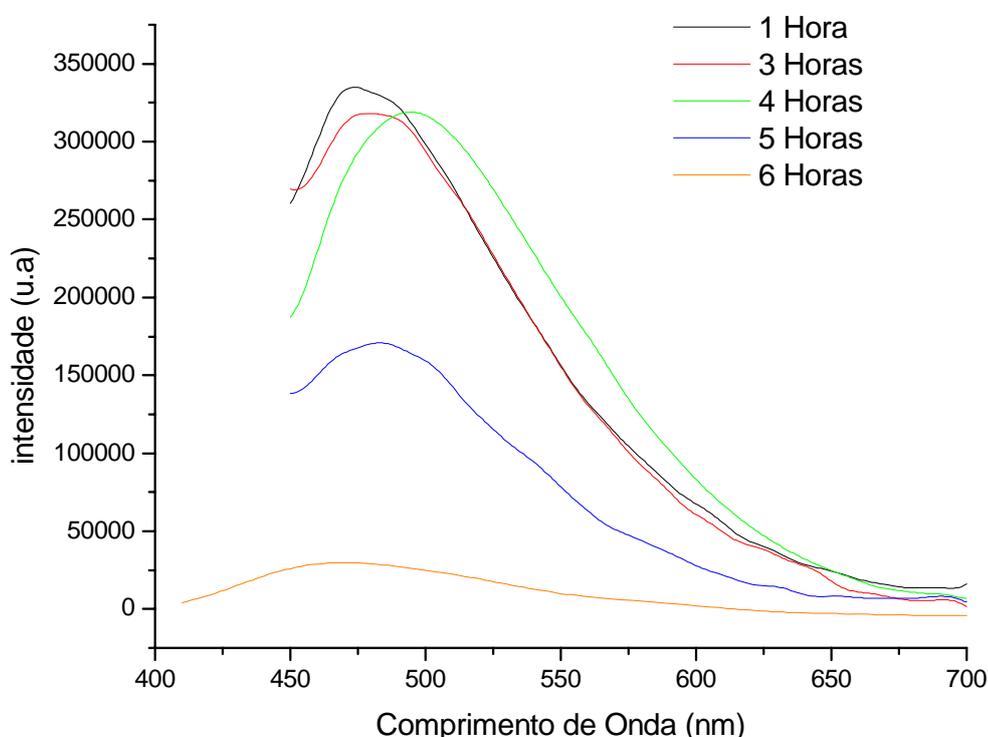


Figura 50 - Sobreposição dos espectros de emissão dos filmes de quitosana com íon Tb^{3+} , fixando $\lambda_{ex} = 414nm$ para o espectro em 1 hora (preto), $\lambda_{ex} = 416nm$ para 3 horas (vermelho), $\lambda_{ex} = 407nm$ para 4 horas (verde), $\lambda_{ex} = 409nm$ para 5 horas (azul), $\lambda_{ex} = 369nm$ para 6 horas.

4.6.3 - Análises dos filmes de quitosana com o íon Eu^{3+}

4.6.3.1 - Espectros de Excitação e Emissão

Os espectros de excitação dos filmes de quitosana com Eu^{3+} foram obtidos fixando a emissão em 612nm, onde ocorre a transição de maior intensidade do íon $Eu^{3+} (^5D_0 \rightarrow ^7F_2)$.

Os espectros de emissão dos filmes de quitosana com íon Eu^{3+} foram obtidos fixando a excitação no comprimento de onda que apresentou maior intensidade no espectro de excitação

4.6.3.2 - Filme de Quitosana com Eu^{3+} : 1 hora

O espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 1 hora, fixando $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$, Figura 51, apresentou uma baixa intensidade comparada com o espectro de excitação do filme de quitosana pura, mostrando dois picos em 355nm e 382nm. O pico em 355nm é sugerido como sendo a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$ do íon Eu^{3+} e o pico em 382 é referente à transição da quitosana (Jiang et al., 1998). Esse espectro apresenta, ainda, um ombro em 330nm que, possivelmente, está relacionado às transições do íon Eu^{3+} , uma vez que esse ombro não está presente no espectro de excitação do filme de quitosana pura, como também ele está na região da transição ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{H}_7$ do íon Eu^{3+} (N. Wada, K. Kojima.,2007).

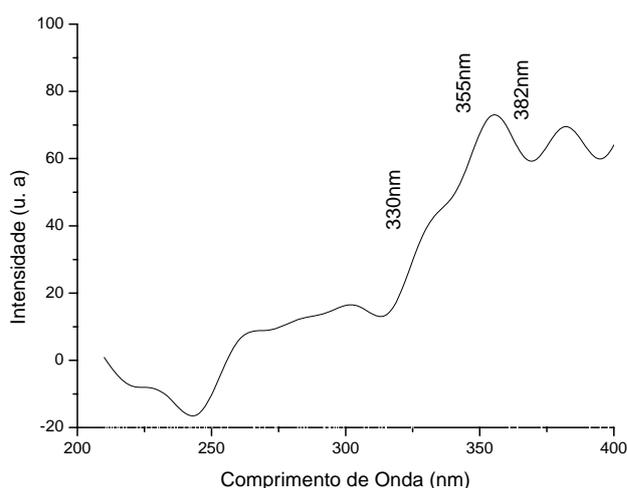


Figura 51 - Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 1 hora, com $\lambda_{\text{ex}} = 612\text{nm}$.

O espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} , fixando $\lambda_{\text{ex}} = 382\text{nm}$, apresentou duas bandas, a primeira com o máximo de intensidade em 468nm, referente às transições da quitosana (Jiang et al., 1998); a segunda de baixa intensidade em 613nm, sendo referente à transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} (G.Lakshiminarayana, S. Buddhudu.,2007), Figura 52. Esse espectro mostra apenas uma transição referente ao íon Eu^{3+} , possivelmente porque o espectro foi obtido na região de excitação da quitosana, por isso é observada uma banda larga com emissão em 468nm.

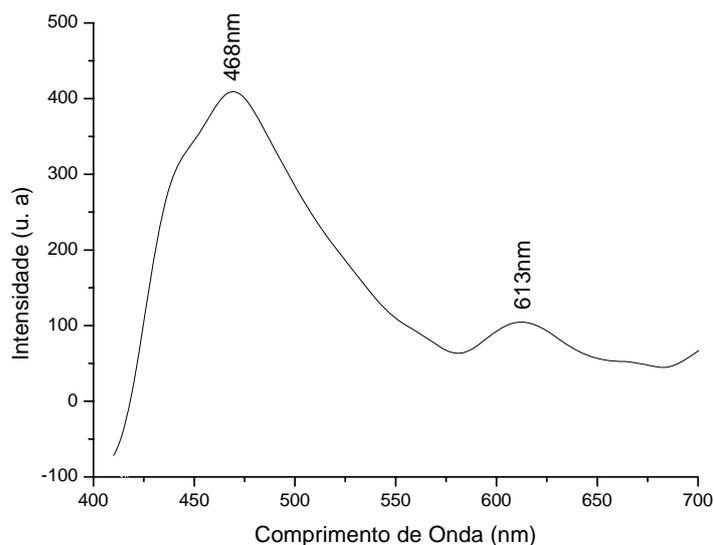


Figura 52 - Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 1 hora, com $\lambda_{\text{ex}} = 382\text{nm}$.

4.6.3.3 - Filme de quitosana com Eu^{3+} : 2 horas

O espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 2 horas, fixando $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$, Figura 53, apresentou um pico em 358nm. Esse pico é atribuído como sendo uma soma da transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ do íon Eu^{3+} , como também da transição da quitosana (Jiang et al., 1998). Esse espectro possui maior intensidade do que o espectro obtido em 1 hora.

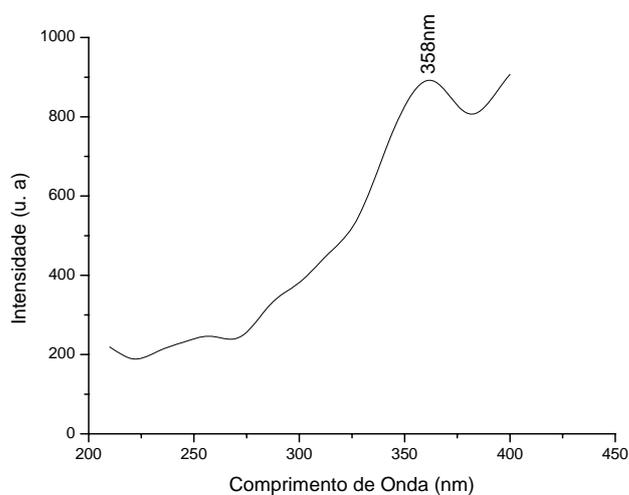


Figura 53 - Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 2 horas, com $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$.

O espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} foi obtido fixando λ_{ex} em 358nm. Esse espectro apresentou uma banda larga com o máximo de intensidade em 470nm referente às transições da quitosana, e um ombro em torno de 615nm, com menor intensidade, referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} (G.Lakshiminarayana, S. Buddhudu.,2007), Figura 54. A baixa intensidade nessa transição do íon Eu^{3+} acontece possivelmente por se ter fixado o $\lambda_{\text{ex}} = 358\text{nm}$, o qual corresponde também a região de excitação da quitosana (Jiang et al., 1998).

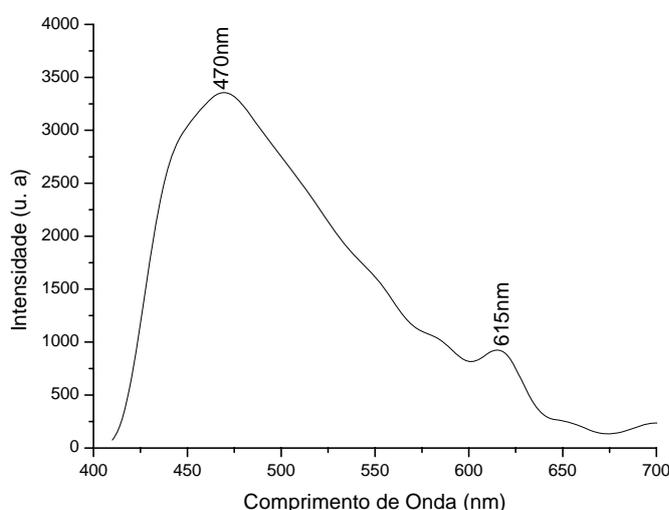


Figura 54 - Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 2 horas, com $\lambda_{\text{ex}} = 358\text{nm}$.

4.6.3.4 - Filme de quitosana com Eu^{3+} : 3 horas

O espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 3 horas, fixando $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$, está apresentado na Figura 55. Esse espectro apresenta picos em 253, 308, 343 e 387nm, sendo o pico de intensidade mais relevante em 308nm, sugerindo que esse pico é referente à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_2$ no íon Eu^{3+} (N. Wada, K. Kojima.,2007).

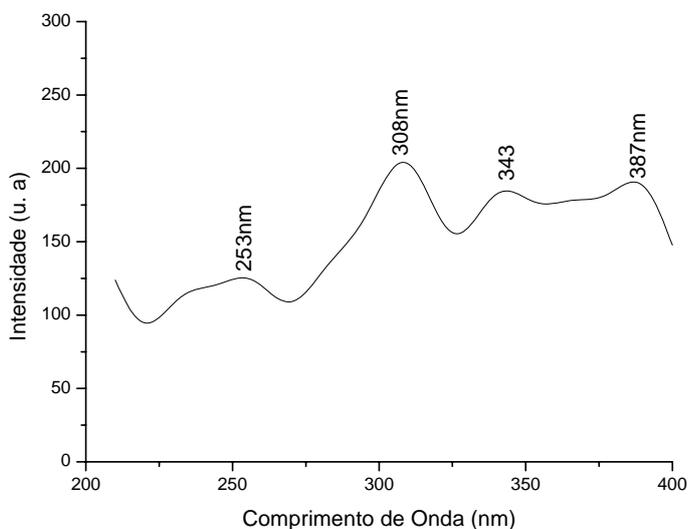


Figura 55 - Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 3 horas, com $\lambda_{\text{ex}} = 612\text{nm}$.

O espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 3 horas, fixando $\lambda_{\text{ex}} = 308\text{nm}$, Figura 56, apresentou uma banda larga com o máximo de intensidade em 464nm referente às transições da quitosana (Jiang et al., 1998). Os dois ombros que aparecem em 525nm e 565nm surgem, provavelmente, devido ao *smoothing* dado no espectro. Outras duas bandas que aparecem em torno de 610nm e 704nm , com menor intensidade, são referentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ do íon Eu^{3+} , respectivamente. Como esse espectro foi obtido fixando $\lambda_{\text{ex}} = 308\text{nm}$, foi possível observar melhor as transições do íon Eu^{3+} , tendo em vista que esse comprimento de onda não excita o filme de quitosana pura. Isso explica o fato da relação de Intensidade – Intensidade de emissão do Eu^{3+} (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$)/Intensidade de emissão da quitosana – seja uma das maiores ($= 0,694$). Para o filme obtido em 3 horas, como pode ser visto na tabela 9, que será apresentada mais adiante, observa-se nessa tabela que a relação entre as intensidades relativas do íon Eu^{3+} e quitosana é maior comparada com as intensidades dos filmes obtidos em 1 e 2 horas.

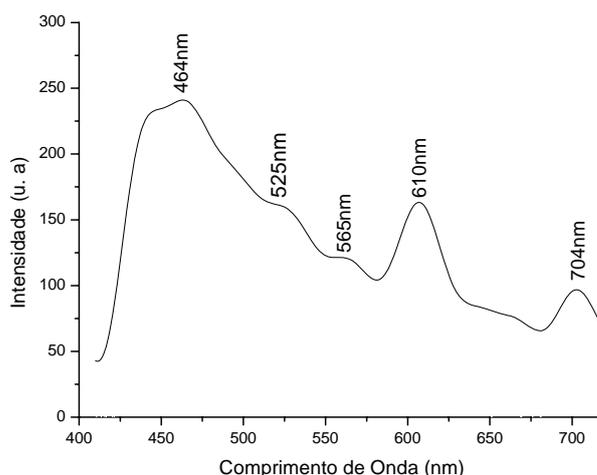


Figura 56 - Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 3 horas, com $\lambda_{\text{ex}} = 308\text{nm}$.

4.6.3.5 - Filme de quitosana com Eu^{3+} : 4 horas

O espectro de excitação, Figura 57, do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 4 horas, fixando $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$. Esse espectro apresenta picos em 350, 368, 396 e 426nm, sendo o pico de maior intensidade centrado em 368nm. Esse pico é atribuído tanto à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_8$ no íon Eu^{3+} , como à transição da quitosana (Jiang et al., 1998). O pico em 350nm também é atribuído à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$ no íon Eu^{3+} e os picos em 396nm e 426nm são referentes às transições da quitosana.

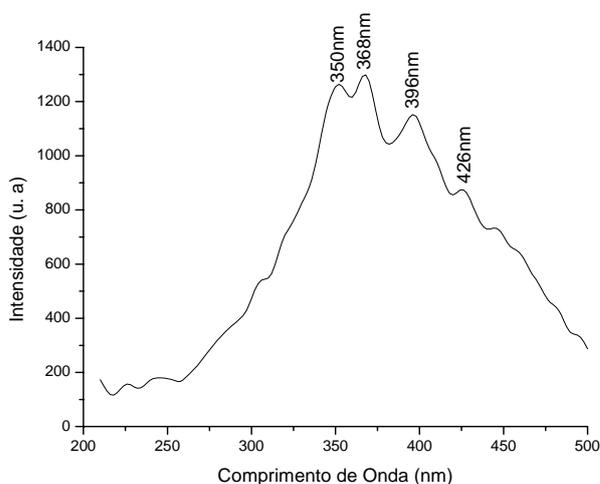


Figura 57 - Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 4 horas, com $\lambda_{\text{ex}} = 612\text{nm}$.

O espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} foi obtido fixando $\lambda_{\text{ex}} = 368\text{nm}$. Esse espectro apresentou uma banda larga com o máximo de intensidade em 470nm referente às transições da quitosana (Jiang et al., 1998), e três picos em 593, 617 e 696nm de menor intensidade referente às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ do íon Eu^{3+} , respectivamente, Figura 58. O espectro apresenta bandas na região de 580 a 700nm com baixa intensidade em relação à emissão da quitosana, uma vez que, o espectro foi excitado também na região de excitação da quitosana, assim como os espectros obtidos em 1 e 2 horas.

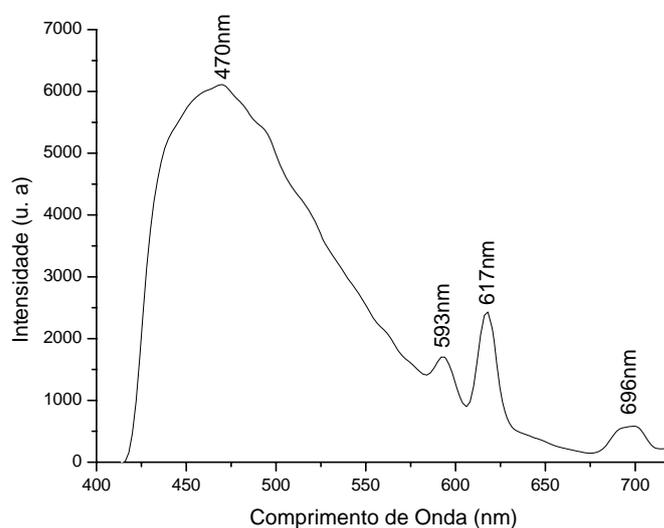


Figura 58 - Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 4 horas, com $\lambda_{\text{ex}} = 368\text{nm}$.

4.6.3.6 - Filme de quitosana com Eu^{3+} : 5 horas

O espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 5 horas, fixando $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$, Figura 59, apresentou um pico em 353nm. Esse pico é atribuído tanto a transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$ no íon Eu^{3+} como também é referente a transição da quitosana, já que se encontra na região de emissão do filme de quitosana pura.

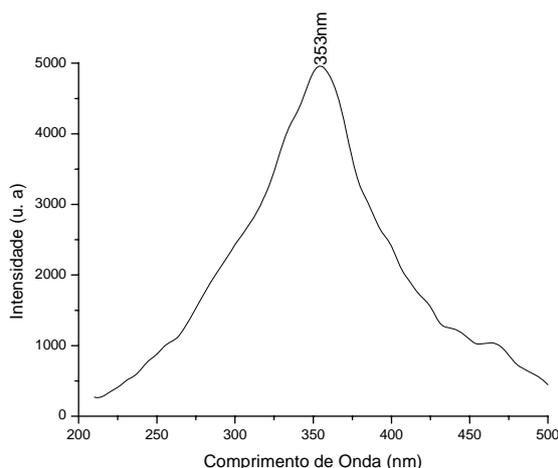


Figura 59 - Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 5 horas, com $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$.

O espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} , Figura 60, foi obtido fixando λ_{ex} em 354nm. Esse espectro apresentou uma banda larga, com o máximo de intensidade em 481nm, referente às transições da quitosana (Jiang et al., 1998), e quatro picos em 591, 616, 651 e 698nm, com menores intensidades, referente às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ do íon Eu^{3+} , respectivamente. Esse espectro apresentou uma melhor emissão do íon Eu^{3+} quando comparado com os espectros de emissão obtidos em 1, 2, 3, e 4 horas. Isso ocorre porque a estrutura do filme de quitosana com íon Eu^{3+} obtido em 5 horas é, possivelmente, mais rígida em relação às estruturas dos outros filmes; como também, o Eu^{3+} deve estar mais homogeneamente distribuído na membrana.

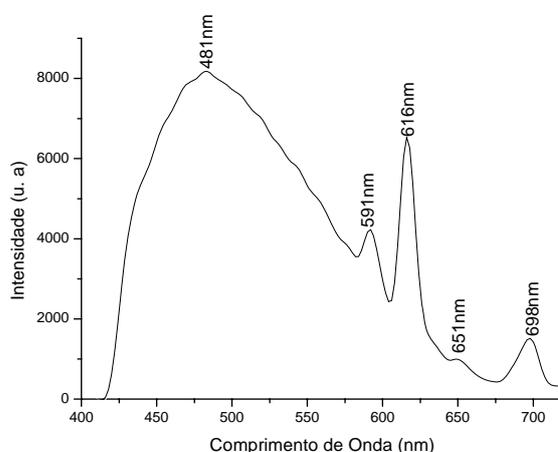


Figura 60 - Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 5 horas, com $\lambda_{\text{ex}} = 353\text{nm}$.

4.6.3.7 - Filme de Quitosana com Eu^{3+} : 6 horas

O espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 6 horas, fixando $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$, Figura 61, apresentou uma banda com um pico em 354nm. Esse pico é atribuído tanto à transição ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$ no íon Eu^{3+} como também é referente à transição da quitosana. Esse espectro apresentou baixa intensidade e muitos ruídos, provavelmente devido a não uniformidade da membrana.

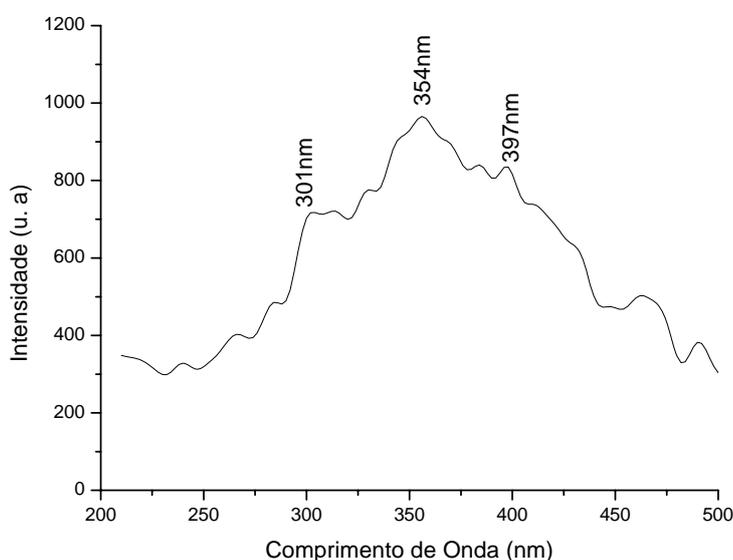


Figura 61 - Espectro de excitação do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 6 horas, com $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$.

O espectro de emissão do filme de quitosana com íon o Eu^{3+} , Figura 62, fixando $\lambda_{\text{ex}} = 354\text{nm}$, apresentou uma banda larga, com o máximo de intensidade em 468nm referente às transições da quitosana (Jiang et al., 1998), e três picos em 592, 617 e 703nm, com menor intensidade, referente às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ do íon Eu^{3+} , respectivamente.

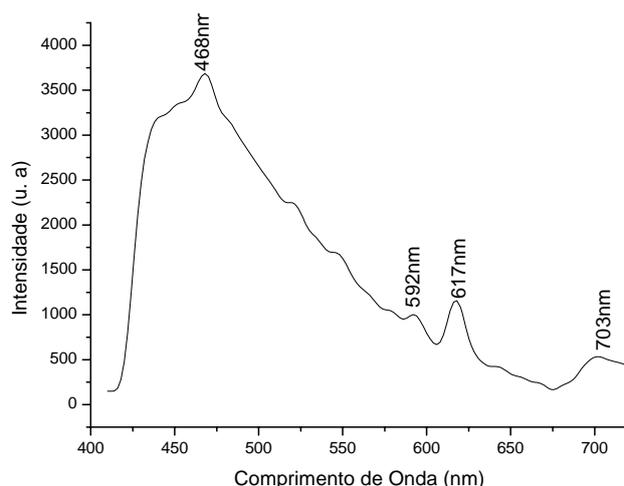


Figura 62 - Espectro de emissão do filme de quitosana com o íon Eu^{3+} obtido em 6 horas, com $\lambda_{\text{ex}} = 354\text{nm}$.

A tabela 8 mostra as transições observadas nos espectros de excitação dos filmes de quitosana com o íon Eu^{3+} , sendo observado que os filmes com o íon Eu^{3+} obtidos em 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas apresentam excitação na mesma região de excitação da quitosana. Por isso que, nos espectros de emissão desses filmes é observado tanto a emissão do íon Eu^{3+} como também a emissão da quitosana. As transições observadas na tabela 8 foram identificadas utilizando o diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} em LaF_3 , com os respectivos estados eletrônicos.

Tabela 9 -Atribuições das transições no espectro de excitação dos filmes de quitosana com o íon Eu^{3+}

Composto	(λ_{ex})	Transições
QUI+ Eu^{3+} 1h	355nm	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$
	330nm	${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{H}_7$
QUI + Eu^{3+} 2h	358nm	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$
QUI + Eu^{3+} 3h	308nm	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{F}_2$
QUI + Eu^{3+} 4h	368nm	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_8$
QUI + Eu^{3+} 5h	353nm	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$
QUI + Eu^{3+} 6h	354nm	${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_{10}$

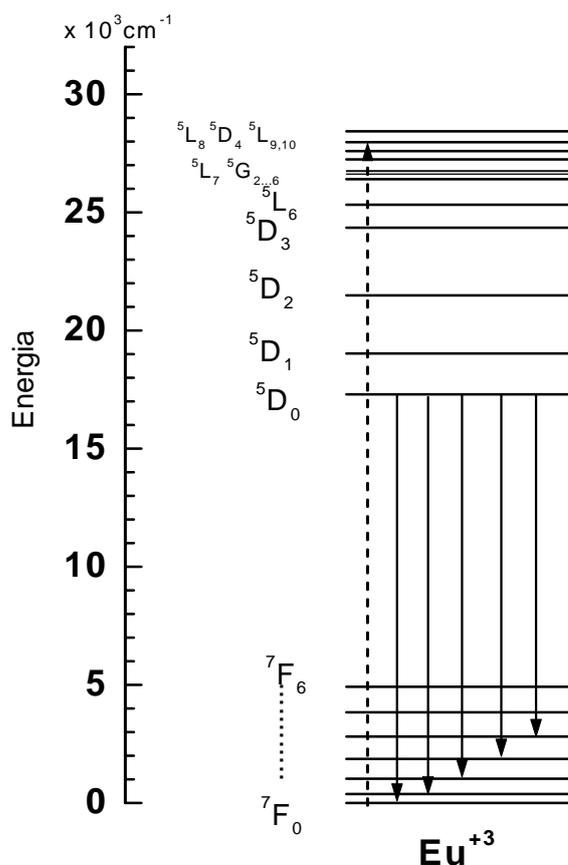


Figura 63 – Diagrama de níveis de energia do íon Eu^{3+} em LaF_3 .

4.6.3.8 - Sobreposições dos espectros de emissão dos filmes de quitosana com o íon Eu^{3+}

A Figura 64 mostra a sobreposição dos espectros de emissão dos filmes de quitosana com íon Eu^{3+} obtidos em 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas. Essa sobreposição mostra que, em todos os espectros de emissão dos filmes de quitosana com o íon Eu^{3+} , apareceram às transições referentes ao íon Eu^{3+} , sendo que os filmes em 1 e 3 horas apresentaram as menores intensidades de emissão. Por regras de seleção as transições f-f são proibidas (F.R.G. e Silva., 1995), mas a vizinhança química em que o íon lantanídeo se encontra no filme faz com que essas transições sejam permitidas e, portanto, observadas no espectro de emissão.

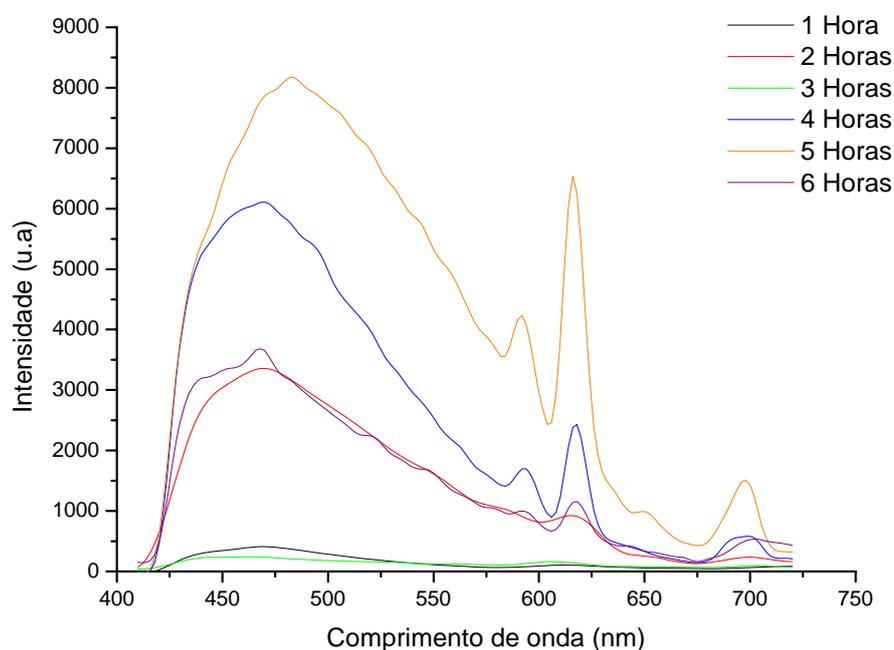


Figura 64 - Sobreposição dos espectros de emissão dos filmes de quitosana com íon Eu^{3+} , fixando $\lambda_{\text{ex}} = 382\text{nm}$ para o espectro em 1 hora (preto), $\lambda_{\text{ex}} = 358\text{nm}$ para 2 horas (vermelho), $\lambda_{\text{ex}} = 308\text{nm}$ para 3 horas (verde), $\lambda_{\text{ex}} = 368\text{nm}$ para 4 horas (azul), $\lambda_{\text{ex}} = 353\text{nm}$ para 5 horas (laranja) e $\lambda_{\text{ex}} = 354\text{nm}$ para 6 horas (lilás).

A tabela 10 mostra uma relação entre a intensidade relativa da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} e a transição da quitosana, obtida no pico de intensidade máxima de emissão. Observa-se que essa relação de intensidade é mais alta para alguns filmes. O filme obtido em 3 horas, apesar de ter uma baixa intensidade no espectro de emissão, apresenta uma alta relação de intensidade entre $I_{\text{Eu}^{3+}}/I_{\text{QUI}}$ quando comparados aos filmes obtidos em 1, 2, 4 e 6 horas. Isso ocorre porque esse espectro foi excitado em 308nm que é uma região de excitação do íon Eu^{3+} (G.Lakashminarayana, S.Buddhudu.,2007). Já o filme obtido em 5 horas apresenta uma alta intensidade no espectro de emissão quando comparado com os outros filmes, observando que a relação de intensidade entre $I_{\text{Eu}^{3+}}/I_{\text{QUI}}$ é a maior em comparação aos outros filmes.

Tabela 10 - Relação entre a intensidade relativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu^{3+} e da transição da quitosana.

Composto	Intensidade relativa, em u.a, da QUI (λ_{em})	Intensidade relativa, em u.a, do íon Eu^{3+} (λ_{em})	Relação entre $I_{\text{Eu}^{3+}}/I_{\text{QUI}}$
QUI	27.901,00 (465nm)	--	--
QUI+ Eu^{3+} 1h	409,25 (468nm)	103,77 96 (613nm)	0,253
QUI + Eu^{3+} 2h	3395,06 (470nm)	941,65 (615nm)	0,277
QUI + Eu^{3+} 3h	240,08 (464nm)	166,67 (610nm)	0,694
QUI + Eu^{3+} 4h	6103,91 (470nm)	2403,77 (617nm)	0,394
QUI + Eu^{3+} 5h	8161,39 (481nm)	6424,09 (616nm)	0,787
QUI + Eu^{3+} 6h	3673,94 (468nm)	1139,54 (617nm)	0,310

4.6.4 - Análises dos compostos de quitosana com os íons lantanídeos trivalentes Tb^{3+} e Eu^{3+}

4.6.4.1- Análise da quitosana em pó

O espectro de excitação da quitosana em pó, Figura 65, obtido fixando $\lambda_{em} = 460\text{nm}$, apresenta dois picos centrados em 367 e 394nm. Esse espectro apresentou uma intensidade relativa de excitação maior do que o espectro do filme de quitosana pura. Isso está ocorrendo, possivelmente, devido às diferenças estruturais da quitosana em pó e do filme de quitosana pura, como também devido a possuir um maior número de emissores por área na quitosana em pó com relação ao seu filme que, estruturalmente, apresenta-se em camadas finas.

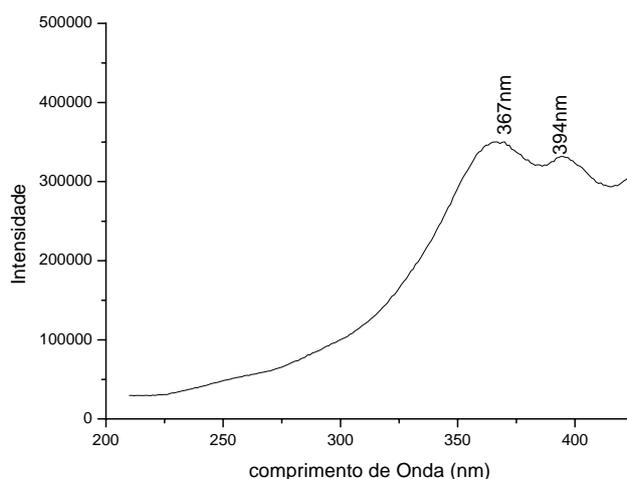


Figura 65 - Espectros de excitação da quitosana em pó com $\lambda_{em} = 460\text{nm}$.

O espectro de emissão da quitosana em pó, fixando excitação (λ_{ex}) em 367nm, apresenta uma banda larga em 458nm referente às transições eletrônicas da quitosana (Jiang et al), mostrada na Figura 66. A quitosana em pó apresenta uma intensidade relativamente alta na região do visível em comparação com o filme de quitosana pura, indicando que pode atuar como antena, transferindo energia para íons lantanídeos trivalentes.

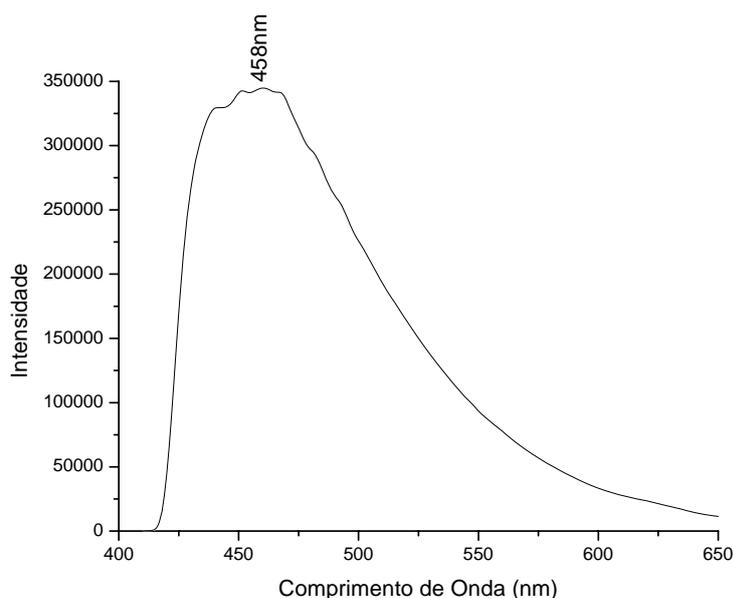


Figura 66 - Espectro de emissão da quitosana em pó com $\lambda_{ex} = 367$ nm.

4.6.4.2- Análise do composto de quitosana em pó com o íon Tb^{3+}

O espectro de excitação do composto de quitosana com íon Tb^{3+} , obtido fixando $\lambda_{em} = 540$ nm, apresenta vários picos com linhas estreitas característicos de íons lantanídeos em 234, 285, 356, 371 e 381nm, onde as transições ${}^7F_6 \rightarrow {}^5F_5$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_2$, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$ e ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_3$ correspondem aos comprimentos de onda 285, 356, 371 e 381nm (G.Lakashminarayana, S.Buddhudu.,2007), respectivamente. Não foi possível fazer uma atribuição para a transição em 234nm, com energia de 42.735 cm^{-1} , mas ela é identificada com sendo uma transição para níveis de alta energia do íon Tb^{3+} (W.T. Carnall). A Figura 67 mostra o espectro de excitação do composto de quitosana em pó com íon Tb^{3+} .

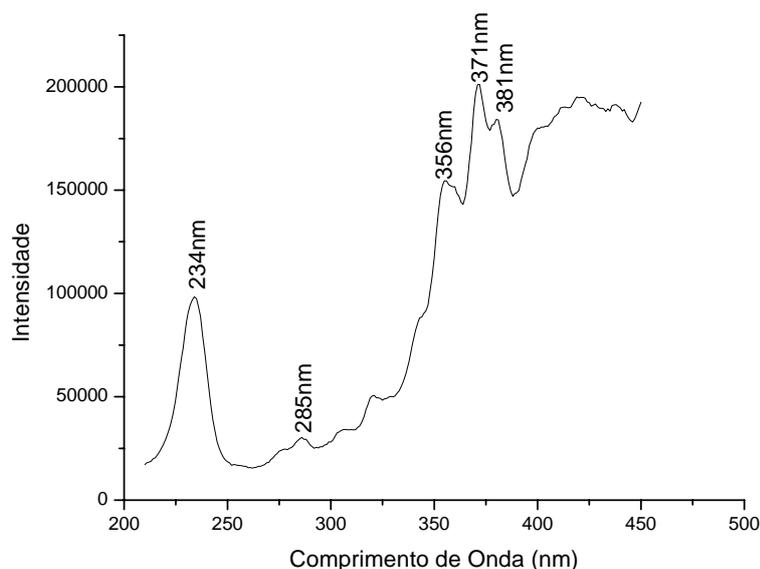


Figura 67 - Espectros de excitação do composto de quitosana com íon Tb^{3+} , obtido com $\lambda_{em} = 540nm$.

Os espectros de emissão do composto de quitosana com íon Tb^{3+} foram obtidos fixando λ_{ex} em vários comprimentos de onda 234, 285, 356, 371 e 381nm, observados no espectro de excitação. A Figura 68 apresenta a sobreposição dos espectros de emissão obtidos com esses comprimentos de onda de excitação. Todos os cinco espectros de emissão apresentam quatro picos bem definidos em 489nm, 543nm, 585nm e 620nm, referentes às transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$ e ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$ do íon Tb^{3+} (G.Lakashminarayana, S.Buddhudu.; 2007), respectivamente. A transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$, por possuir maior intensidade e ser mais influenciada pelo campo ligante, é considerada hipersensitiva, apresentando uma emissão na cor verde. Os espectros de emissão com $\lambda_{ex} = 356nm$ (vermelho), 371nm (verde) e 381nm (laranja) apresentam também uma banda larga referente às transições da quitosana (Jiang et al), uma vez que os comprimentos de onda de excitação nesses espectros de emissão também excitam a quitosana, como observado nos filmes de quitosana pura e quitosana em pó. A observação das transições referentes ao íon Tb^{3+} , tanto no espectro de emissão quanto no espectro de excitação, indicam que a vizinhança química onde se encontra o íon lantanídeo quebra as regras de seleção e favorecem a emissão do íon Tb^{3+} (F.R.G e

Silva.,1995). Concluímos que não está ocorrendo transferência de energia da quitosana para o íon Tb^{3+} , tendo em vista que obtém-se diferentes espectros, com relação ao número de banda e picos de emissão para diferentes λ_{ex} .

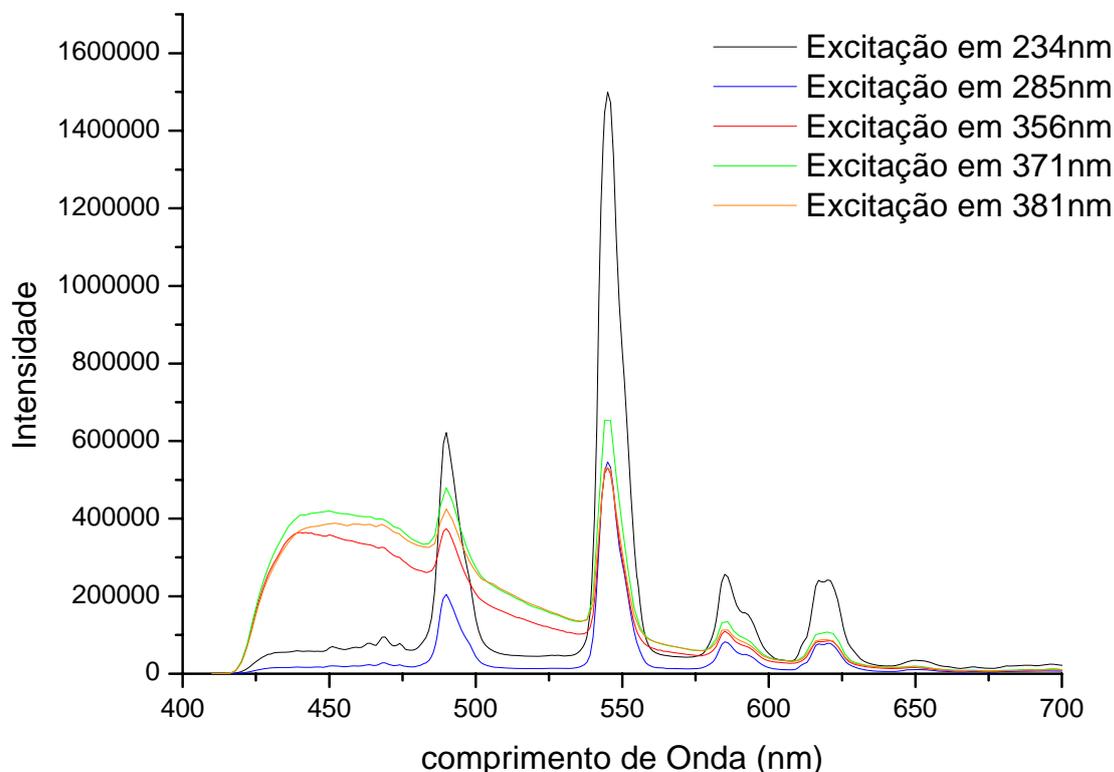


Figura 68 - Sobreposição dos espectros de emissão do composto de quitosana com o íon Tb^{3+} , com λ_{ex} = 234nm (preto), 285nm (azul), 356nm (vermelho), 371nm (verde) e 381nm (laranja).

4.6.4.3 - Análises do composto de quitosana com íon Eu^{3+}

O espectro de excitação do composto de quitosana com íon Eu^{3+} , figura 69, obtido fixando λ_{em} = 612nm, apresenta quatro picos característicos desse íon em 287, 323, 398 e 469nm, onde as transições ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ e ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ correspondem aos comprimentos de onda em 389 e 469nm (G.Lakashminarayana, S.Buddhudu.; 2007), respectivamente. As transições em 287 e 323nm, com energia de 34.843cm^{-1} e 30.960cm^{-1} respectivamente, não foram possíveis de serem identificadas, no entanto são transições de alta energia do íon Eu^{3+} (W.T. Carnall).

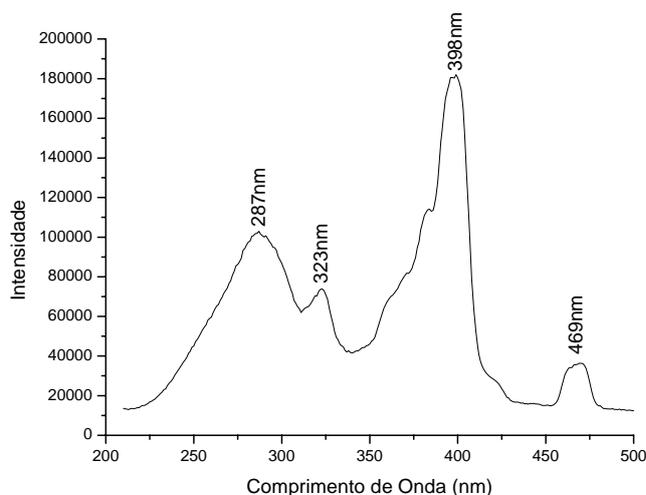


Figura 69 - Espectros de excitação do composto de quitosana com íon Eu^{3+} , obtido com $\lambda_{\text{em}} = 612\text{nm}$.

Os espectros de emissão do composto de quitosana com íon Eu^{3+} foram obtidos fixando λ_{ex} em três comprimentos de onda: 287, 323 e 398nm. A Figura 70 mostra a sobreposição desses espectros de emissão do composto de quitosana com íon Eu^{3+} . Os espectros de emissão nesses comprimentos de onda apresentam uma banda larga referente às transições da quitosana, uma vez que o composto está sendo excitado na região de excitação da mesma, como analisado anteriormente. Os picos referentes às transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$ no íon Eu^{3+} aparecem em 580, 593, 616, 646 e 682nm, respectivamente. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$, por possuir maior intensidade e ser mais influenciada pelo campo ligante, é considerada hipersensitiva, apresentando uma emissão na cor vermelha. Sugere-se também, neste caso, que a quitosana não está transferindo energia para o íon lantanídeo, no entanto, a vizinhança química onde se encontra o íon lantanídeo quebra as regras de seleção e favorecem a emissão de Eu^{3+} (F.R.G e Silva.,1995).

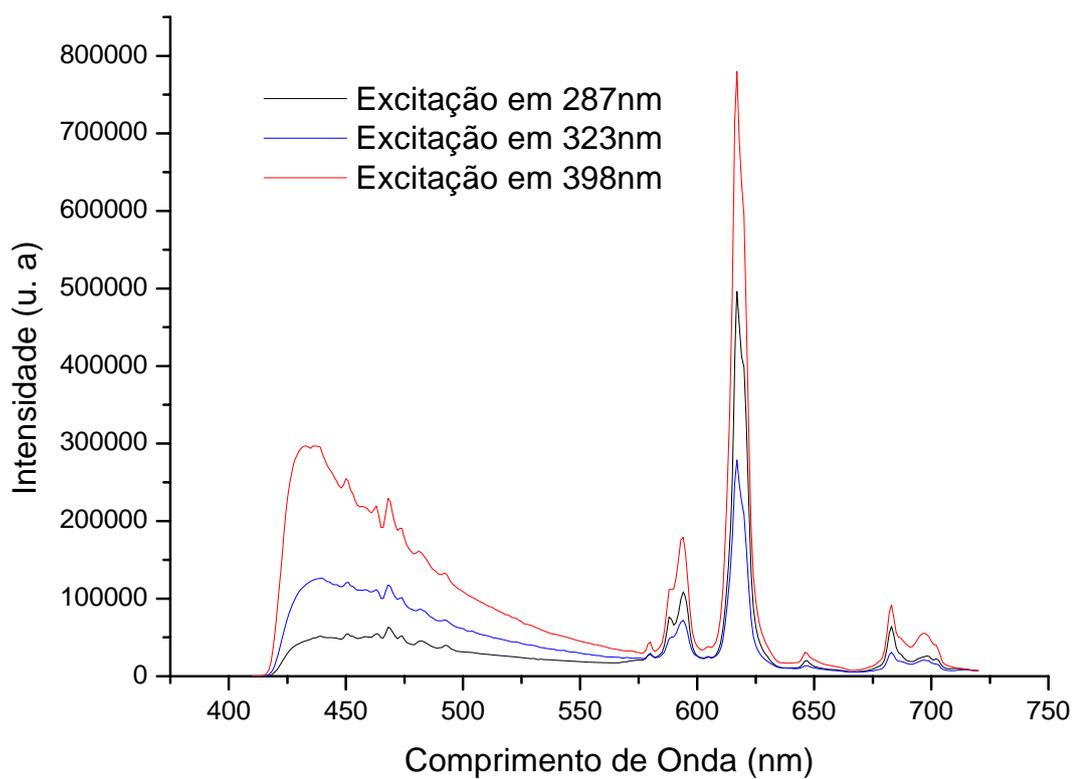


Figura 70 - Sobreposição dos espectros de emissão do composto de quitosana com o íon Eu^{3+} , com $\lambda_{\text{ex}} = 287\text{nm}$ (preto), 323nm (azul) e 398nm (vermelho).

CAPÍTULO 5

Conclusões

- ✓ A análise de CHN para os compostos de quitosana, obtidos na proporção 1:1 m/m (lantânídeo: quitosana), sugerem que esses compostos possuem fórmula geral $QUILn.6H_2O$.
- ✓ As curvas TG/DTG do filme de quitosana pura apresentou dois estágios de perda de massa, enquanto que, a quitosana em pó apresentou três estágios de perda de massa;
- ✓ O terceiro estágio da curva TG indica que os íons lantânídeos provocam uma degradação mais rápida dos carbonos residuais;
- ✓ A quitosana pura apresentou uma maior intensidade de luminescência relativamente alta na região do visível, quando comparada ao filme de quitosana;
- ✓ Nos espectros de emissão dos filmes de quitosana com os íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , as transições referentes ao íon Tb^{3+} não foram observadas. Enquanto que, para o íon Eu^{3+} as transições foram observadas;
- ✓ Os picos referentes às transições $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ e $^5D_4 \rightarrow ^7F_3$ do íon Tb^{3+} no composto de quitosana com o íon Tb^{3+} , aparecem entre 489 e 620nm, sendo a transição hipersensitiva $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ a mais intensa;
- ✓ Os picos referentes às transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ do íon Eu^{3+} no composto de quitosana com o íon Eu^{3+} , aparecem entre 580 e 682nm, sendo a transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ a mais intensa;

- ✓ Sugere-se que a quitosana não está transferindo energia para os íons lantanídeos, no entanto, a vizinhança química onde se encontra o íon lantanídeo quebra as regras de seleção e favorecem a emissão tanto Eu^{3+} como do Tb^{3+} ;
- ✓ É importante ressaltar que pela nossa surpresa, foi possível observar as transições 4f-4f do estado fundamental para o estado excitado dos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} . As quais são raras de serem observadas em compostos de coordenação com íons lantanídeos, sendo mais comuns em sistemas vítreos;
- ✓ Os filmes e compostos de quitosana com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} , por apresentarem emissão relativamente alta na região de visível, são promissores para atuar como sondas luminescentes em sistemas bioquímicos, estando de acordo com o objetivo desse trabalho.

CAPÍTULO 6

Sugestões para Trabalhos Futuros

- ✓ Fazer um estudo do arquitetura molecular tanto do ponto de vista teórico como experimental com a finalidade de determinar a estrutura dos filmes de quitosana com os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} .
- ✓ Calcular o rendimento quântico da emissão desses filmes.
- ✓ Fazer um estudo da possibilidade de aplicação desses filmes como sondas luminescentes.
- ✓ Fazer análise da resistência dos filmes.

CAPÍTULO 7

Referências Bibliográficas

Alexandre T. P., Marcos R. G., Adriano V. R. Elias B.T., Jorge N., Edvani C. M.,
Journal Hazardous Materials,147 (2007) 139.

Arnd V., Horst K., **Inorganica Chimica Acta**, 359 (2006) 4130.

Assis, O. B. G. e Albertini L. L., (**Natural Polymers and Composites**), S. Pedro -
SP, May 4 (2002). 390.

Assis O. B. G., Alves H. C. e Pessoa J. D. C., **Anais do Congresso Brasileiro de
Fruticultura**, 5f. CD-ROM., Belém, nov (2002).

Assis O.B. G., Vieira, D.C., Vasques R.A. e Campana-Filho S.P., - **Natural
Polymers and Composites**, S. Pedro - SP, May 4 (2002) 341.

Benesch J. e Tengvall P., **Biomaterials**, 23 (2002) 2561.

Blasse G., Grabmaier B. C., **Luminescent materials**, Springer-Verlag, Berlin,
(1994).

Buono-Core G.F. and Li H., **Coord. chem. Rev**, 99 (1990)55.

Carnall W.T., Goodman G.L., Rajnak K. e Rana R. S., **J. Chem. Phys**, 90 (1989)
3443.

Chandy T., Sharma C. P., **Biomater. Artif. Cells, Artif. Organs**,18 (1990) 1.

Chen R. H., Hwa H-D., **Carbohydr. Polym**, 19 (1996) 353.

Cholwasa B., Duangdao A., Kawee S., **Carbohydrate Polymers**, 63 (2006) 61.

Crislene R.S. M., Antônio G S., Petrus A. S. C., **Journal of Alloys and Compounds** 344 (2002) 101.

Crosby G.A., Whan R.E and R.M. Alire R.M., **J. Chem.Phys**, 34(1961)743.

Davies D. H., Hayes E. R., **Methods in Enzymology**, 161 (1988) 442.

Domard A., **J. Biol. Macromol**, 9 (1987) 333.

Dung P. L., Milas M., Rinaudo M., Desbrières J., **Carbohydr. Polym**, 24 (1994) 209.

Focher B., Beltrame P. L., Naggi A., Torri G., **Carbohydr. Polym**, 12 (1990) 405.

Goy R. C., Assis O.B.G. e Camapana-Filho S.P. **Proceedings of The VIII Latinamerican Symposium on Polymers (SLAP'2002)**, Acapulco - México, nov (2002) 602.

Herbert B.S., Victor M. e Robert C. **Solid state chemistry**,171(2003) 225.

Hirano S., Seino H., Akiyama Y. e Nonaka I., **In Progress in Biomedical Polymers**, 283 (1990).

Ingle J.D, Ryan M.A, Miller R.J., **Analytical chemistry**, 50 (1978) 1772.

Inoue K., Yoshizuka K. e Ohto K., **Analytica Chimica Acta**, 388 (1999) 209.

Ionashiro M., Giolito I., **Cerâmica**,26 (1980) 17.

Jiang X., Jin Y., Zhang Z., Xu S., **Journal of Crystal Growth**, 191 (1998) 692.

Kascha M., Del V., Catalan JC., **Intenational Journal of Quantum Chemistry.**, 77 (2000) 118.

Kubota N., Eguchi Y., **Polym. J.**,29 (1997) 123.

Lakshminarayana G., Buddhudu S., **Materials Chemistry and Physics**, 102 (2007) 181.

Lehn J.-M.,; Schneider H.J., Dürr H., Eds.; VCH: Weinheim,. Sabbatini N., Guardigli M., J.-M. Lehn, **Coord. Chem. Rev**, 123 (1993) 201.

Majeti N.V. Ravi K., **Reactive & Functional Polymers** 46 (2000) 1.

.Malta O.L. , Legendziewicz J., Huskowska E., Turowska-Tyrk I., Albuquerque R.Q., Donega C.M., Silva F.R.G; **Journal of Alloys and Compounds**, 324 (2001) 654.

Matsuda Y., Makishima S. and Shinoya S., **Bull. Chem. Soc.Jpn**, 41(1968)1513

Mima S., Miya M., Iwamoto R., Yoshikama S., **J. Appl. Polym**, 28 (1983) 1909.

Nettles, D.L. - **Mississippi State University**, USA., (2001) 66.

Odilio B. G. Assis, Valmir L. da Silva., **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, 13 (2003) 223.

Ottfy M. H., Vårumn K. M., Christensen B. E., Anthonsen, M. W., Smidsrfd, O.,**Carbohydr. Polym.** 31(1996) 253.

Yomota C., Miyazaki T., Okada S., **Colloidal Polym**, 76 (1993) 271.

Paterno L. G., Mattoso L. H. C. e Oliveira Jr., - **Química Nova**, 24 (2001) 228.

Peniche C., Waldo A.M., Natalia D., Roberto S., Alberto G., Julio S.R., **Biomaterials**, 20 (1999) 1869.

Raymond Z., Charbonnière L.J., **Journal of Alloys and Compounds**, 374 (2004) 283.

Rhazi M, Desbri_eres J., Tolaimate A., Rinaudo M., Vottero P., Alagui A., El Meray M., **European Polymer Journal**., 38 (2002) 1523.

- Rinaudo, M., Domard, A., Brine C. J., Stanford P.A., Zikakis J. P., **Elsevier Applied Sciences**; London, (1989) 71.
- Rizzo F., Papagnib A., Meinardib F., Tubinob R., Ottonellia M., Mussoa G.F., Dellepiane G., **Synthetic Metals**. 147 (2004) 143.
- Sannan T., Kurita K., Iwakura Y., **Makromol. Chem**, 177 (1976) 3589.
- Schulman S.G, Yang. R., **Talanta** 60 (2003) 535.
- Shahidi F., Arachchi J.K.V. e Jeon Y-J., **Trends in Food Scien. e Techn.**, 10(1999)37.
- Signini R. e Campana-Filho S. P., **Polímeros: Ciên. e Tec.**, 11 (2001) 58.
- Silva F.R.G, Marinho E.P., Oliveira R.S., Navarro M.A.D., Melo D.M.A., Zinner K., Zinner V, Vicentini G., **Journal of Alloys and Compounds** 374 (2004) 354.
- Silva V.L. **Embrapa Instrumentação Agropecuária**, São Carlos SP., (2003) 18.
- Singh D. K., Ray A. R., **J. Appl. Polym**, 53 (1994) 1115.
- Skoog D.A., Holler F. J., Nieman T., **Princípios De Análise Instrumental.**, 5ª Edição 2002 Editora: Bookman Editora.
- Stéphane P, Bünzli .J.C.G, Thomas G., Claude P., Qin X., Randolph P. T., **Journal of Luminescence** 82 (1999) 69.
- Stewart, J.J.P, **J. Comp., Aided Mol. Design** 4(1990)1
- Tsuyoshi A., Masami A., **Sensors and Actuators B** 91 (2003) 252.
- Wada N., Kazuo K., **Journal of Luminescence** 126 (2007) 53.

- Wang K. Rongchang L., Yi C. Bing Z., **Coordination Chemistry Reviews**192 (1999) 297.
- Wang, X. e Spencer, H.G., **J. of Appl. Polymer Scien.** 67 (1998) 513.
- Wang.F, Zhang Y. Fan X. and Wang M. One-pot syntesis of chitosan/LaF₃: Eu³⁺ nanocrystals for bio-aplications., **Nanotechnology** 17 (2006) 1527.
- Weissman S.I., **J. Chem .Phys.**, 10(1942)214.
- Wendlandt **Thermal Analysis**, 3nd . Ed (1986). Wiley, New York.
- Wu L-Q., Gadre A. P., Yi H., Kastantin M. J., Rubloff. G. W., Bentley W. E., Payne G. G. e Ghodssi R. - **Langmuir** 18 (2002) 8620.
- Yugui Tao, Jun Pan, Shilei Yan, Bin Tang, Longbao Zhu., **Material Science and Engineering B** 138 (2007) 84.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)