

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DE PROPRIEDADES ESPECTROSCÓPICAS LUMINESCENTES DE FILMES NANOESTRUTURADOS DE QUITOSANA, DOPADOS COM COMPLEXOS DE TERRAS RARAS

Ana Holanda Sousa Silva e Maria Cláudia França da Cunha Felinto
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

INTRODUÇÃO

A quitosana (aminopolissacarídeo) é derivada da quitina, um polímero de ocorrência natural encontrado principalmente nas carapaças dos crustáceos. Essa estrutura é quase idêntica à celulose [1]. Dentre as diversas aplicações da quitosana pode-se citar tratamento de efluentes; aplicações biotecnológicas e biomédicas etc. Recente desenvolvimento no campo da química supramolecular tem permitido desenvolver ligantes capazes de encapsular íons lantanídicos, formando complexos inertes. Deste modo, uma série de complexos de lantanídeos contendo um ou mais ligantes, particularmente de Eu^{3+} e Tb^{3+} , que são eficientemente luminescentes apresentam um bom potencial para serem utilizados como DMCL.[2.3].

OBJETIVO

Síntese, caracterização e o estudo das propriedades espectroscópicas e luminescentes de filmes de quitosana dopados com terras raras. Visando à utilização deste filmes como materiais para desenvolver dispositivos moleculares luminescentes/magnéticos de conversão de luz (DMCL) e/ou aplicações biológicas.

METODOLOGIA

Os complexos $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ($\text{TR}^{3+} = \text{Sm}^{3+}$, Eu^{3+} e Gd^{3+}) foram sintetizados a partir de uma solução etanólica de Htta (0,03 mol/L). Esta solução foi acrescentada a uma solução aquosa de $\text{TRCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ($\sim 0,34 \text{ mol.L}^{-1}$), sob

agitação magnética a 50 °C. Após 1h, acrescentou-se 200 mL de água destilada, mantendo-se condições de agitação durante mais 2h. Esta mistura foi mantida em repouso por 48h para que ocorra a precipitação do complexo. O produto foi filtrado, lavado com água, recristalizado em acetona, seco sob vácuo.

O gel foi preparado pela diluição de 0,4g de quitosana em 60ml de solução de ácido acético ($0,05 \text{ mol.L}^{-1}$) sob agitação constante por 1h. Após esse período a solução foi aquecida até 85°C por mais 1h em banho de óleo. Ainda em agitação constante foi feita a correção do pH ($\sim 6; 7$) com NaOH (5 mol.L^{-1}). Para o filme dopado o quelato de európio dissolvido em acetona foi acrescentado, sob agitação constante por 1h antes do aquecimento em banho de óleo. Os filmes foram caracterizados por: por titulação complexométrica; análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio (CHN); Espectroscopia de absorção no infravermelho (IV); Análise térmica (TGA/DTG) e Microscópio de Força Atômica (AFM) e espectroscopia de luminescência.

RESULTADOS

Os complexos $[\text{TR}(\text{tta})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ foram obtidos na forma de sólidos cristalinos branco amarelados, com rendimento entre 40 e 60%. São solúveis em alguns solventes orgânicos (metanol, etanol, acetona, etc) o que facilitou a preparação de filmes poliméricos dopados utilizando o polímero quitosana. Os dados de CH e da titulação complexométrica mostraram que os complexos sintetizados e utilizados como dopantes possuem

estequiometria $[TR(tta)_3(H_2O)_2]$, onde $TR^{3+} = Sm^{3+}, Eu^{3+}$ e Gd^{3+} apresentando razão molar $TR/ligante = 1/3$. As curvas TG/DTG dos filmes dopados com európio apresentam dois eventos: principais o primeiro atribuído a perda de moléculas de água de hidratação e o segundo a decomposição da cadeia polimérica propriamente dita. Nos espectros IV dos complexos e dos filmes foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} e à temperatura ambiente (~ 298 K) e estão atribuídos na Tabela 1.

Tabela 1 - Principais frequências vibracionais (cm^{-1}) do Htta e $[TR(tta)_3(H_2O)_2]$ (TR=Sm, Eu, Gd).

Htta	Complexo Sm	Complexo Eu	Complexo Gd	Atribuição
1662	1604	1607	1604	$\nu_s(C=O)$
1641	1643	1543	1643	$\nu_{as}(C=O) + \nu(C=C)$
1511	1513	1512	1513	tiofeno
1412	1411	1413	1413	tiofeno
1302	1301	1302	1304	$\nu_s(CF_3)$
1190	1137	1135	1137	$\nu_o(CF_3)$
1075	1062	1065	1062	$\nu(CF)$
1095	1081	1083	1083	tiofeno

Para investigar a morfologia da estrutura externa, foram feitas medidas de rugosidade na superfície do sistema de polímero quitosana (frente e verso) (análise AFM), dopado com complexo de európio trivalente. Observou-se que parte da frente do filme apresenta maior rugosidade que na parte de traz, a qual adere à placa de vidro. A partir dos espectros de excitação do complexo de Eu^{3+} dopado no polímero quitosana, foram observadas que as bandas finas características das transições intraconfiguracionais 4f–4f provenientes dos íons TR^{3+} foram suprimidas. As propriedades fotoluminescentes foram investigadas a partir dos espectros de emissão do sistema quitosana dopada com o complexo de Eu^{3+} e apresentou bandas características da transição intraconfiguracional oriunda do íon Eu^{3+} ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$, $J = 0-4$) exibindo cor de emissão vermelha. Estas transições 4f–4f

apresentaram o fenômeno de alargamento não homogêneo. Os dados de fotoluminescência de emissão do polímero quitosana dopado com o complexo hidratado de $[Eu(tta)_3(H_2O)_2]$ exibiu bandas finas oriundas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0-4}$ (Eu^{3+}), dominados pelas transições hipersensíveis $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (~ 611.5 nm).

CONCLUSÕES

Os dados de espectroscopia no IV evidenciaram a ocorrência da interação entre a matriz polimérica quitosana com o complexo de β -dicetonato (tta) de Eu^{3+} . As curvas de TGA/DTG sugeriram dois eventos principais para decomposição do sistema polimérico dopado. A análise das imagens registradas por AFM da rugosidade da superfície do polímero quitosana evidenciou a sua cristalinidade. Os estudos fotoluminescente indicaram que houve uma maior intensidade de absorção pela parte orgânica e uma eficiente transferência de energia Ligante–Metal, além de uma distribuição dos sítios de simetria provocada pela interação da matriz do polímero. O polímero quitosana atua como co-sensibilizador luminescente e o íon Eu^{3+} encontra-se em um ambiente químico não centrossimétrico.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MELBY, L.R.; et al. Synthesis + Fluorescence of Some Trivalent Lanthanide Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, v.86, p.5117–5125, 1964.
- [2] Sabbatini, N., et al. *Pure & Appl. Chem.*; **67**-1, 135 (1995).
- [3] Sabbatini, N., et al. *J. Luminescence* **48 & 49**, 463 (1991).

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq e IPEN.