

De tudo, ficaram três coisas:

A certeza de que estamos sempre começando...

A certeza de que precisamos continuar...

A certeza de que seremos interrompidos antes de terminar...

Portanto devemos:

Fazer da interrupção um caminho novo...

Da queda um passo de dança...

Do medo, uma escada...

Do sonho, uma ponte...

Da procura, um encontro...

Fernando Pessoa

AGRADECIMENTOS / ACKNOWLEDGMENTS

Por detrás das nossas realizações pessoais, além de um considerável esforço próprio, esconde-se um grande número de contribuições, sugestões e comentários vindo de muitas pessoas. A sua importância assume uma mais-valia que sem elas, teria sido difícil cumprir os meus objetivos e realizar mais uma etapa importante da minha vida. Quero assim expressar, a todas as pessoas o meu sentido e profundo sentimento de reconhecido agradecimento.

Começo por agradecer ao meu orientador, Prof. Dr. Hugh Burrows, pelo apoio, incentivo e motivação que me deu ao longo destes dois anos. Além disso, quero agradecer pela sua disponibilidade para me ensinar, ajudar e estou-lhe grato pelos seus conselhos, rigor e pela sua paciência ao longo deste meu processo de formação como mestre.

Quero agradecer à Dr.^a Mónica Silva, pela disponibilidade e generosidade reveladas ao longo deste trabalho, pela partilha de conhecimentos e boa vontade com que sempre respondeu às minhas inúmeras questões e dificuldades. Agradeço pelas correções e sugestões construtivas feitas durante a coorientação e também pela ajuda na realização das sínteses dos compostos para este estudo.

À Dr.^a Dina Murtinho e Dr.^a Elisa Serra, faço um agradecimento pela enorme disponibilidade que demonstraram em realizar algumas das sínteses de compostos para este estudo e pela partilha de conhecimentos.

Aos meus colegas de gabinete Joana, Andreia, Ana Beverly e Dr.^a Sofia agradeço a partilha de bons momentos e os estímulos nas alturas de desânimo, o que permitiram que cada dia fosse encarado com particular motivação. Também agradeço aos colegas de laboratório Catherine e Ana Freitas pela ajuda e apoio imensurável.

Aos meus amigos e em especial ao Tiago Palmeira que ao longo desta etapa, estiveram ao meu lado para me ajudar a superar as dificuldades e me motivarem.

À Sidonie um agradecimento muito especial pelo apoio incondicional que me deu a força e determinação necessárias para ultrapassar os obstáculos mais difíceis e por ter partilhado comigo todos os momentos.

Por último, quero deixar um agradecimento à minha família que, desde sempre, tem estado a meu lado. Quero agradecer aos meus pais e aos meus avós que ao longo de todos estes anos, contribuíram diretamente para a minha formação como pessoa e me ajudaram sempre em tudo o que precisei. Agora que esta etapa acabou, a eles deixo um agradecimento muito especial e espero que de alguma forma possa retribuir e compensar todo o carinho, apoio e dedicação que constantemente me ofereceram.

ÍNDICE/ TABLE OF CONTENTS

O presente estudo está estruturado em duas partes. A parte I, corresponde ao estudo fotofísico das bases de Schiff e testar potenciais aplicações como sensores óticos para os cátions metálicos, Cd(II), Pb(II), Mn(II), Hg(II) e Zn(II) em solução.

Devido à instabilidade das bases de Schiff por hidrólise, vai ser tratada na parte II deste estudo, a incorporação das bases de Schiff em matrizes porosas para minimizar este efeito.

ÍNDICE DE FIGURAS.....	III
ÍNDICE DE TABELAS.....	VIII
ABREVIATURAS.....	IX
RESUMO.....	XI
ABSTRACT	XIII
OBJETIVO DO TRABALHO.....	XV
PARTE I.....	XVII
1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL: A IMPORTÂNCIA DA DETECÇÃO DE METAIS PESADOS NA ÁGUA	2
1.2 METAIS DE TRANSIÇÃO E AS SUAS PROPRIEDADES (BLOCO-D).....	3
1.2.1 <i>Propriedades dos metais de transição.....</i>	<i>4</i>
1.2.2 <i>Formação de complexos.....</i>	<i>6</i>
1.3 METAIS PESADOS	7
1.3.1 <i>Zinco.....</i>	<i>8</i>
1.3.2 <i>Cádmio.....</i>	<i>9</i>
1.3.3 <i>Mercúrio.....</i>	<i>10</i>
1.3.4 <i>Chumbo.....</i>	<i>11</i>
1.3.5 <i>Manganês.....</i>	<i>12</i>
1.4 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EXISTENTES.....	13
1.5 BASES DE SCHIFF (IMINAS) PROPRIEDADES E APLICAÇÕES	13
1.5.1 <i>Qual a origem.....</i>	<i>13</i>
1.5.2 <i>Obtenção de bases de Schiff.....</i>	<i>14</i>
1.5.3 <i>Estrutura eletrónica.....</i>	<i>16</i>
1.5.4 <i>Reatividade.....</i>	<i>18</i>
1.5.5 <i>Aplicações das bases de Schiff.....</i>	<i>18</i>
1.6 HIDRÓLISE DE IÕES METÁLICOS.....	19
1.7 ESTADO DE ARTE DE BASES DE SCHIFF COMO SENSORES	20
1.7.1 <i>Utilização das bases de Schiff como sensores de fluorescência</i>	<i>20</i>

1.7.2	<i>Utilização das bases de Schiff como sensores óticos</i>	21
2	SEÇÃO EXPERIMENTAL	23
2.1	MATERIAL	24
2.1.1	<i>Reagentes</i>	24
2.1.2	<i>Equipamentos</i>	24
2.2	METODOLOGIA SINTÉTICA	25
2.2.1	<i>Síntese das bases de Schiff</i>	25
2.2.2	<i>Preparação dos complexos metal-ligando</i>	29
2.3	MÉTODOS E TÉCNICAS ANALÍTICAS	29
2.3.1	<i>Métodos de caracterização dos complexos metal-ligando</i>	29
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
3.1	HIDRÓLISE DAS BASES DE SCHIFF	36
3.2	INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA DE COMPLEXOS METÁLICOS DAS BASES DE SCHIFF EM FUNÇÃO DO METAL	41
3.3	EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS IÕES METÁLICOS EM RELAÇÃO A UMA BASE DE SCHIFF	48
4	CONCLUSÃO DOS ESTUDOS DA SÍNTESE E COMPLEXAÇÃO DAS BASES DE SCHIFF	51
	PARTE II	53
5	INTRODUÇÃO	55
5.1	ZEÓLITOS	56
5.1.1	<i>Zeólito NaY – a faujasite</i>	58
5.1.2	<i>Aplicações dos zeólitos NaY</i>	59
5.1.3	<i>Aplicações dos complexos de metais imobilizados em zeólitos</i>	61
5.2	ESTADO DE ARTE	61
5.2.1	<i>Sensores óticos com bases de Schiff funcionalizadas num material mesoporoso</i>	61
5.3	MÉTODOS DE SÍNTESE DE COMPLEXOS IMOBILIZADOS EM ZEÓLITOS	62
5.3.1	<i>Método do ligando flexível</i>	62
5.3.2	<i>Método ship-in-a-bottle</i>	62
6	SEÇÃO EXPERIMENTAL	65
6.1	MATERIAL	66
6.1.1	<i>Reagentes</i>	66
6.1.2	<i>Equipamento</i>	66
6.1.3	<i>Métodos de síntese</i>	67
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	69
7.1	CARATERIZAÇÃO POR MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS	70

7.1.1	<i>Hidrólise do sistema metal-ligando encapsulado no zeólito NaY</i>	70
7.1.2	<i>Caracterização dos ligandos por fluorescência</i>	73
7.1.3	<i>Caracterização dos zeólitos por UV/Visível de refletância difusa</i>	82
7.1.4	<i>Método do ligando flexível</i>	82
7.1.5	<i>Método ship-in-a-bottle</i>	84
7.2	ESTUDOS PRELIMINARES DE CARACTERIZAÇÃO DOS ZEÓLITOS POR TERMOGRAVIMETRIA.....	85
8	CONCLUSÃO SOBRE ESTUDOS DE IMOBILIZAÇÃO	87
9	BIBLIOGRAFIA	89
10	ANEXOS	93
10.1	HIDRÓLISE DAS BASES DE SCHIFF EM SOLUÇÃO.....	93
10.2	DETEÇÃO DE METAIS PESADOS COM AS BASES DE SCHIFF	94
10.2.1	<i>Zinco (II) com as cinco bases de Schiff estudadas</i>	94
10.2.2	<i>Cádmio (II) com as cinco bases de Schiff estudadas</i>	97
10.2.3	<i>Mercúrio (II) com as cinco bases de Schiff estudadas</i>	99
10.2.4	<i>Chumbo (II) com as cinco bases de Schiff estudadas</i>	102
10.2.5	<i>Manganês (II) com as cinco bases de Schiff estudadas</i>	104
10.2.6	<i>Espectros de RMN ¹H das bases de Schiff</i>	107

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1-	Tabela periódica, com os elementos em estudo e referência aos metais de transição [adaptado de 1].....	4
Figura 2-	Tamanho dos raios, em picômetros, de alguns iões dos elementos mais comuns dispostos nas suas posições na tabela periódica [adaptado de 21].....	6
Figura 3-	Estrutura de um composto de coordenação no estado sólido e quando em solução. [adaptado de 18].....	7
Figura 4-	Esfalerita, cristais de sulfeto de zinco, o principal minério do zinco [adaptado de 20].....	8
Figura 5-	Cristais de <i>smithsonite</i> de cádmio; forma mais estável encontrada na natureza [adaptado de 24].....	9
Figura 6-	<i>Cinnabar</i> , forma de mercúrio encontrado na natureza [adaptado de 25].....	10
Figura 7-	Galena, mineral de chumbo mais comum é o sulfeto de chumbo (II) denominado galena [adaptado de 26].....	11
Figura 8-	Cristais de Cloreto de Manganês (II), uma das formas mais estáveis encontradas na natureza [adaptado de 28].....	12
Figura 9-	Hugo Schiff . Laboratório da Universidade de Florença [adaptado de 34].....	14
Figura 10-	Estrutura genérica das iminas [adaptado de 35].....	14

Figura 11- Esquema da condensação de aminas primárias com aldeídos [adaptado de 35].....	15
Figura 12- Mecanismo de condensação de uma amina primária com um aldeído com catálise ácida [adaptado de 35].....	15
Figura 13- Formalismo das orbitais híbridas sp^2 do carbono e do azoto [adaptado de 40]......	16
Figura 14- Orbitais moleculares π e π^* da ligação C=N [adaptado de 40]......	17
Figura 15- Estrutura do grupo C=N segundo a Teoria de Ligação de Valência [adaptado de 40]...17	
Figura 16- Estrutura do ligante simétrico tetradentado base de Schiff do tipo salen [adaptado de 48].....	19
Figura 17- Representação esquemática de reação de equilíbrio da hidrólise de um metal [50]......	19
Figura 18- Reação entre etilenodiamina e salicilaldeído, na relação 1:2, respetivamente.....	26
Figura 19- Reação entre etilenodiamina e 5-bromosalicilaldeído, na relação 1:2, respetivamente.	26
Figura 20- Reação entre etilenodiamina e 2-hidroximetilsalicaldeído, na relação 1:2, respetivamente.	27
Figura 21- Reação entre 1,3 - diaminopropano e salicilaldeído, na relação 1:2, respetivamente.	27
Figura 22- Reação entre diaminobutano e salicilaldeído, na relação 1:2, respetivamente.	28
Figura 23- Esquema de separação cromatográfica para obter base de Schiff.....	28
Figura 24- Diagrama das transições eletrônicas das moléculas [59].	30
Figura 25- Espectrofotómetro UV\Visível Shimadzu UV-2450.....	31
Figura 26- Diagrama de energia para o Princípio d Franck-Condon [61].	32
Figura 27- Representação esquemática dos espectros de absorção e fluorescência correspondentes ao diagrama de energia da Figura 26 [61].	32
Figura 28- Diagrama de Jablonski [adaptado de 64].	34
Figura 29- Espectrofluorímetro Jobin Yvon-Spex-Fluorolog 3-2,2.....	34
Figura 30- Espectros de absorção de uma solução de salen S1 em 5% de isopropanol ($8,22 \times 10^{-5}$ M).....	36
Figura 31- Espectros de absorção de uma solução de salen S1 em 25% de isopropanol ($8,30 \times 10^{-5}$ M).....	37
Figura 32- Espectros de absorção de uma solução de salen S1 ($8,23 \times 10^{-5}$ M) em 50% de isopropanol.....	37
Figura 33- Espectros de absorção de uma solução de salen S1 75% ($8,24 \times 10^{-5}$ M) com isopropanol.....	38
Figura 34- Espectros de absorção de uma solução salen S1 ($7,84 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol sem adição de metal, obtidos de 10 em 10 minutos ($t_{total}=120$ min).....	38
Figura 35- Espectros de absorção de uma solução de salen, S1 ($8,21 \times 10^{-5}$ M) em 100% de isopropanol obtidos 10 em 10 minutos ($t_{total}=70$ min).....	39

Figura 36- Espectros de absorção de uma solução di-bromo salen, S2 ($5,62 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol obtidos 10 em 10 minutos ($t_{\text{total}}=130$ min).....	39
Figura 37- Espectros de absorção de uma solução de di-metil salen, S3 ($6,76 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol obtidos 10 em 10 minutos ($t_{\text{total}}=120$ min).....	40
Figura 38- Espectros de absorção de uma solução de salen diaminopropano, S4, ($8,50 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol obtidos 10 em 10 minutos ($t_{\text{total}}=100$ min).....	40
Figura 39- Espectros de absorção de uma solução de salen diaminobutano, S5 ($7,76 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol obtidos de 5 em 5 minutos ($t_{\text{total}}=145$ min).....	41
Figura 40- Estrutura molecular das cinco bases de Schiff estudadas. S1 ou N,N'- bis [salicilideno]-1,2-diaminoetano; S2 ou N,N'- [5-bromosalicilideno] -1,2-diaminoetano; S3 ou N,N'- [5-hidroxifenilideno] -1,2-diaminoetano; S4 ou N,N'- bis [salicilideno] -1,2-diaminopropano; S5 ou N,N'- bis [salicilideno] -1,2-diaminobutano.	42
Figura 41- Intensidade de fluorescência das bases de Schiff em função da concentração de Zn(II), para as bases de Schiff salen, $7,84 \times 10^{-5}$ M (S1, quadrados); para N,N'-[5-bromosalicilideno]-1,2-diaminoetano, $5,62 \times 10^{-5}$ M (S2, círculos); N,N'-[5-hidroxifenilideno]-1,2- diaminoetano, $7,97 \times 10^{-5}$ M (S3, triângulos); salen diaminopropano, $8,36 \times 10^{-5}$ M (S4, triângulos verde) e base N,N'-bis [salicilideno]-1,2-diaminobutano, $7,56 \times 10^{-5}$ M (S5, triângulos rosa) em 95% de isopropanol. Na figura à direita estão os valores para as estequiometrias do M:L sendo que, [Zn(II)] / S5 = 1 para estequiometria 1:1 M:L, 0,5 para estequiometria 1:2 M:L e 0,33 para estequiometria 1:3 M:L.....	43
Figura 42- Espectros de emissão normalizados ($\lambda_{\text{excitação}}=321$ nm) de uma solução de S5 ($7,56 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol com e sem adição de Zn(II).....	43
Figura 43- Intensidade de fluorescência das bases de Schiff em função da concentração de Cd(II), para as bases de Schiff salen, $8,96 \times 10^{-5}$ M (quadrados); para N,N'-[5-bromosalicilideno]-1,2-diaminoetano, $7,68 \times 10^{-5}$ M (círculos); N,N'-[5-hidroxifenilideno]-1,2- diaminoetano, $7,42 \times 10^{-5}$ M (triângulos azuis); salen diaminopropano, $8,2 \times 10^{-5}$ M (triângulos verde) e salen diaminobutano, $7,04 \times 10^{-5}$ M (triângulos rosa) em 95% de isopropanol. Está também representada na figura os valores para as estequiometrias do M:L sendo que, [Cd(II)] / S3 = 1 para estequiometria 1:1 M:L, 0,62 para estequiometria 1:2 M:L e 0,31 para estequiometria 1:3 M:L.....	44
Figura 44- Comparação dos espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321$ nm), não normalizados dos complexos de Zn(II) e Cd(II) com o ligando S1 ($7,84 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol.	44
Figura 45- Intensidade de fluorescência das bases de Schiff em função da concentração de Hg(II), para as bases de Schiff salen, $8,8 \times 10^{-5}$ M (quadrados); para N,N'-[5-bromosalicilideno]-1,2-diaminoetano, $5,4 \times 10^{-5}$ M (círculos); N,N'-[5-hidroxifenilideno]-1,2- diaminoetano, $5,4 \times 10^{-5}$ M (triângulos); salen diaminopropano, $9,2 \times 10^{-5}$ M (triângulos verde) e salen diaminobutano, $7,56 \times 10^{-5}$ M (triângulos rosa) em 95% de isopropanol. Está também representada na figura os valores para as estequiometrias do M:L sendo que, [Hg(II)] / S5 = 0,99 para estequiometria 1:1 M:L, 0,66 para estequiometria 1:2 M:L e 0,33 para estequiometria 1:3 M:L.....	45
Figura 46- Intensidade de fluorescência das bases de Schiff em função da concentração de Pb(II), para as bases de Schiff salen, $8,58 \times 10^{-5}$ M (quadrados); para N,N'-[5-bromosalicilideno]-1,2-diaminoetano, $5,2 \times 10^{-5}$ M (círculos); N,N'-[5-hidroxifenilideno]-1,2- diaminoetano, $7,8 \times 10^{-5}$ M (triângulos); salen diaminopropano, $8,02 \times 10^{-5}$ M (triângulo verde) e salen diaminobutano, $7,56 \times 10^{-5}$ M (triângulos rosa) em 95% de isopropanol. Está também representada na figura os valores para as	

estequiometrias do M:L sendo que, [Pb(II)] / S5 = 0,99 para estequiometria 1:1 M:L, 0,66 para estequiometria 1:2 M:L e 0,33 para estequiometria 1:3 M:L.....	46
Figura 47- Intensidade de fluorescência das bases de Schiff em função da concentração de Mn(II), para as bases de Schiff salen, 8.2×10^{-5} M (quadrados); para N,N'-[5-bromosalicilideno]-1,2-diaminoetano, 5.6×10^{-5} M (círculos); N,N'-[5-hidroxifenilideno]-1,2-diaminoetano, 8.0×10^{-5} M (triângulos azuis); salen diaminopropano, 7.94×10^{-5} M (triângulo verde) e salen diaminobutano, 7.56×10^{-5} M (triângulo rosas) em 95% de isopropanol. Está também representada na figura os valores para as estequiometrias do M:L sendo que, [Mn(II)] / S3 = 0,93 para estequiometria 1:1 M:L, 0,62 para estequiometria 1:2 M:L e 0,31 para estequiometria 1:3 M:L.....	47
Figura 48- Intensidade de fluorescência do salen (7.85×10^{-5} M) em 95% de isopropanol em função da concentração dos metais Zn (II) (quadrados), Cd(II) (círculos), Hg(II) (triângulos azuis), Pb(II) (triângulos verdes), Mn (triângulos rosas).	48
Figura 49- Intensidade de fluorescência do salen di-Bromo ($5,16 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol em função da concentração dos metais Zn (II) (quadrados), Cd(II) (círculos), Hg(II) (triângulos azuis), Pb(II) (triângulos verdes), Mn (triângulos rosas).	49
Figura 50- Intensidade de fluorescência do salen Di-Metil (8.04×10^{-5} M) em 95% de isopropanol em função da concentração dos metais Zn(II) (quadrados), Cd(II) (círculos), Hg(II) (triângulos azuis), Pb(II) (triângulos verdes), Mn(II) (triângulos rosas).	49
Figura 51- Intensidade de fluorescência do salen diaminopropano ($7,94 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol em função da concentração dos metais Zn (II) (quadrados), Cd(II) (círculos), Hg(II) (triângulos azuis), Pb(II) (triângulos verdes), Mn(II) (triângulos rosas).	50
Figura 52- Intensidade de fluorescência do salen diaminobutano (7.22×10^{-5} M) em 95% de isopropanol em função da concentração dos metais Zn (II) (quadrados), Cd(II) (círculos), Hg(II) (triângulos azuis), Pb(II) (triângulos verdes), Mn(II) (triângulos rosas).	50
Figura 53- a) Estrutura do zeólito mineral faujasite [70]. A castanho representam-se os átomos estruturais Si/Al, a verde os cátions Na^+ , a azul as moléculas de água e a azul claro os cátions Al^{3+} permutáveis. Nesta representação os átomos de oxigênio são omissos. b) Ligação das unidades primárias dos zeólitos (tetraedros SiO_4 e AlO_4) pelo íon oxigênio.....	57
Figura 54- Representação esquemática da estrutura da <i>faujasite</i>	59
Figura 55- Encapsulamento dentro de um zeólito de um complexo quiral metal-salen via ligando flexível [adaptado de 87].....	62
Figura 56- introdução de um complexo no zeólito Y pelo método <i>ship-in-a-bottle</i>	63
Figura 57- Esquema representativo do método do ligando flexível.....	67
Figura 58- Esquema representativo do método <i>ship-in-a-bottle</i>	67
Figura 59- Espectro de emissão para Zn-salen-Y pelo método <i>ship-in-a-bottle</i> , sem água (----) e na presença de 60% água, durante 90 minutos de 10 em 10 minutos. Intervalo de 350 – 600 nm com $\lambda_{\text{exc}} = 320\text{nm}$	71
Figura 60- Espectro de emissão para o zeólito NaY, sem água (----) e na presença de 60% água, durante 50 minutos de 10 em 10 minutos. Intervalo de 350 – 600 nm com $\lambda_{\text{exc}} = 320\text{nm}$	72

Figura 61- Espectro de emissão para o zeólito NaY-Zn, sem água (----) e na presença de 60% água, durante 50 minutos de 10 em 10 minutos. Intervalo de 350 – 600 nm com $\lambda_{exc} = 320$ nm.	72
Figura 62- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o ligando livre H_2Br_2salen , no intervalo de 300 a 650 nm. $\lambda_{exc}=320$ nm.	73
Figura 63- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o ligando livre H_2salen , no intervalo de 300 a 650 nm. $\lambda_{exc}=320$ nm.	74
Figura 64- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo $Znsalen$, no intervalo de 300 a 600 nm ($\lambda_{exc}=340$ nm e $\lambda_{emi}=450$ nm).....	75
Figura 65- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo $Cdsalen$, no intervalo de 300 a 600 nm. $\lambda_{exc} = 330nm$, $\lambda_{emi} = 460$ nm.	75
Figura 66- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo $Znsalen -Y$ pelo método do ligando flexível, no intervalo de 300 a 600 nm ($\lambda_{exc} = 320nm$ e $\lambda_{emi} = 450$ nm). 76	
Figura 67- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo $Zn(Br)_2salen-Y$ encapsulado pelo método do ligando flexível, no intervalo de 300 a 600 nm ($\lambda_{exc}=320nm$ e $\lambda_{emi} = 450$ nm).	76
Figura 68- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo $Cdsalen-Y$ pelo método do ligando flexível, no intervalo de 300 a 600 nm. ($\lambda_{exc} = 320nm$ e $\lambda_{emi} = 480$ nm).	77
Figura 69- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo $Cd(Br)_2salen-Y$ pelo método do ligando flexível, no intervalo de 300 a 750 nm. ($\lambda_{exc} = 320nm$ e $\lambda_{emi} = 500$ nm).....	77
Figura 70- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo $Znsalen-Y$ encapsulado pelo método <i>ship-in-a-bottle</i> , no intervalo de 300 a 600 nm. ($\lambda_{exc} = 320nm$ e $\lambda_{emi} = 500nm$).	78
Figura 71- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo $Zn(Br)_2salen-Y$ encapsulado pelo método <i>ship-in-a-bottle</i> , no intervalo de 300 a 600nm. ($\lambda_{exc} = 330nm$ e $\lambda_{emi} = 450$ nm).	79
Figura 72- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo $Cdsalen-Y$ pelo método <i>ship-in-a-bottle</i> , no intervalo de 300 a 650 nm. ($\lambda_{exc} = 330nm$ e $\lambda_{emi} = 480$ nm).	80
Figura 73- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo $Cd(Br)_2salen-Y$ encapsulado pelo método <i>ship-in-a-bottle</i> , no intervalo de 300 a 650nm. ($\lambda_{exc} = 330nm$ e $\lambda_{emi} = 450nm$).	80
Figura 74- DRS-UV-Vis dos materiais obtidos pelo método do ligando flexível no sistema Zn (II).	83
Figura 75- DRS-UV-Vis dos materiais obtidos pelo método do ligando flexível no sistema Cd (II).	83
Figura 76- DRS-UV-Vis dos materiais obtidos pelo método <i>ship-in-a-bottle</i> no sistema Zn (II).....	84
Figura 77- DRS-UV-Vis dos materiais obtidos pelo método <i>ship-in-a-bottle</i> no sistema Cd (II).....	84

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1- Características do metal zinco [adaptado de 20].....	8
Tabela 2- Características do metal cádmio [adaptado de 20].....	9
Tabela 3- Características do metal mercúrio [adaptado de 20].....	10
Tabela 4- Características do metal chumbo [adaptado de 20].	11
Tabela 5- Características do metal manganês [adaptado de 20].	12
Tabela 6- Reagentes utilizados para o estudo síntese e caracterização das bases de Schiff com os estudos foto-físicos associados.....	24
Tabela 7- Algumas aplicações industriais de zeólitos tipo faujasite [adaptado de 73]	60
Tabela 8- Reagentes utilizados.....	66
Tabela 9- Comprimentos de onda de absorção máxima para as bandas características dos compostos obtidos.....	82

ABREVIATURAS

AAS – Atomic Absorption Spectrometer

BCHB – 2,2-bis(3,5-dicloro-2-hidroxibenzildenoamino)-1,1' -binaftil

BODIPY- boradiazaindacene

CI – Conversão Interna

CMC- Concentração Micelar Crítica

CSI – cruzamento intersistemas

DRS-UV-Vis – Diffuse Reflectance UV-vis spectroscopy

EDTA – ácido etilenodiamino tetra-acético

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy

^1H – RMN – ressonância magnética nuclear de hidrogênio

ICP-MS - espectrometria de massa com fonte de plasma de acoplamento indutivo

IUPAC – International Union of Pure and Applied Chemistry

MCM – Mobil Crystalline Material

OMS – Organização Mundial de Saúde

PXRD – Powder X-Ray Diffraction

RV –Relaxamento Vibracional

S1 - $\text{N}_1\text{N}'_2$ –bis [salicilideno]-1,2-diaminoetano ou - salen

S2 – $\text{N}_1\text{N}'_2$ –[5-bromosalicilideno]-1,2-diaminoetano ou di-bromo salen

S3 - $\text{N}_1\text{N}'_2$ –[5- hidroxifenilideno]-1,2-diaminoetano ou di-metil salen

S4 - $\text{N}_1\text{N}'_2$ –bis [salicilideno]-1,2-diaminopropano ou salen diaminopropano

S5 - $\text{N}_1\text{N}'_2$ –bis [salicilideno]-1,2-diaminobutano ou salen diaminobutano

S_0 – estado fundamental singleto

S_n – estado eletrônico singleto superior

TGA – Análise Termogravimétrica;

u.a. – unidade arbitrária

US – Ultrassom;

UV – Ultravioleta

3-APTES – 3-aminopropiltriétoxilano

σ – orbital molecular sigma ligante

σ^* – orbital molecular sigma anti – ligante

π – orbital molecular pi ligante

π^* – orbital molecular pi antiligante

n – estado fundamental

$^{\circ}\text{C}$ - grau Celsius

RESUMO

Os resíduos tóxicos são produzidos pelas atividades antropogênicas e variam em função das práticas de consumo e dos métodos de produção. As principais preocupações estão voltadas para as repercussões que podem haver sobre a saúde humana e sobre o meio ambiente (solo, água, ar e paisagens). Os resíduos perigosos, tais como metais pesados, principalmente os produzidos pela indústria, são particularmente preocupantes, pois quando incorretamente controlados tornam-se uma grave ameaça para o meio ambiente.

Desta forma, o presente trabalho tem como foco a aplicação de bases de Schiff e a sua inclusão em zeólitos para detecção de metais pesados. A utilização das bases de Schiff para complexar os metais pesados, deve-se à sua facilidade de coordenação, seletividade e sensibilidade a estes em solução aquosa. No entanto as bases de Schiff são instáveis devido à hidrólise, portanto para minimizar este efeito as bases de Schiff foram incorporadas numa matriz porosa para assim aumentar a estabilidade.

O presente estudo foi estruturado em duas partes. A primeira parte consistiu em sintetizar, caracterizar, estabelecer procedimentos e validar metodologias para avaliar as propriedades fotofísicas das bases de Schiff e testar potenciais aplicações como sensores óticos para diferentes cátions metálicos (Zn(II), Cd(II), Hg(II), Mn(II), Pb(II)) quando em solução com uma base de Schiff.

A caracterização destes compostos foi obtida com o auxílio de duas técnicas espectroscópicas, a absorção UV/visível e fluorescência.

Dos ensaios realizados, observou-se que as propriedades espectroscópicas das bases de Schiff sintetizadas são sensíveis à presença dos íons metálicos anteriormente referidos, devido à reação de complexação com o metal, originando um desvio do máximo de emissão de fluorescência.

A aplicação de zeólitos na indústria para controlo da poluição ambiental, está a tornar-se cada vez mais importante devido ao baixo custo para determinadas aplicações, mas também devido ao aperfeiçoamento no conhecimento das propriedades e características destes materiais.

Na segunda parte deste trabalho, utilizou-se uma matriz sólida, nomeadamente o zeólito NaY, de modo a imobilizar os complexos organometálicos atendendo à pouca estabilidade destes, devido essencialmente à hidrólise dos ligandos e com o objetivo de futuras aplicações.

Para este estudo, foi realizada a síntese de complexos imobilizados em zeólitos, pelo método do ligando flexível e pelo método *ship-in-a-bottle*. Os materiais obtidos foram caracterizados através de espectroscopia de absorção UV/visível de refletância difusa, fluorescência e termogravimetria. Os resultados demonstram a obtenção de sólidos estáveis, capazes de limitar a hidrólise dos complexos

metal-ligando e alteração das propriedades fotofísicas na presença dos íons metálicos o que indica potenciais aplicações como sensores óticos.

ABSTRACT

Toxic wastes are products of anthropogenic activities and vary as a function of the area of use and methods of production. Current principal preoccupations revolve around the repercussions this can have on human health and on the environment (soil, water, air and landscape). Poisonous residues such as heavy metals, produced predominantly by industry, are a particular preoccupation, since, when not properly controlled, they become a major threat to the environment.

For this reason, this study is focused on the application of Schiff bases and their inclusion in zeolites for the detection of heavy metals. The use of Schiff's bases to complex heavy metals results from the ease of coordination, selectivity and sensitivity towards these in aqueous solution. However, Schiff's bases are unstable relative to hydrolysis. In this work these have been incorporated in porous matrices to increase their stability.

The current study has been structured in two parts. The first consists of the synthesis, characterization, development and validation of methods using the photophysical properties of Schiff bases to test their potential applications as optical sensors for various metal cations (Zn(II); Cd(II); Hg(II); Mn(II), Pb(II)) in aqueous solution.

The characterization of these compounds was obtained using, mainly, UV/visible and fluorescence spectroscopy.

From the tests carried out it was seen that the spectroscopic properties of the synthesized Schiff bases are sensitive to the presence of the metal ions indicated above, due to the complexation of the metal, which leads to changes in fluorescence intensity and shifts in the emission maxima.

In the second part of this study a solid matrix was used, the zeolite NaY, to immobilize the metal-organic complex, and to overcome its limited stability which is, due mainly to hydrolysis of the ligand. This is vital for future applications as sensors.

The application of zeolites in industry for control of environmental pollution is becoming increasingly important because of the low cost, which is important for many specific applications. In addition, improvements in the understanding of the properties and characteristics of these materials are aiding their rational design.

For this study, the synthesis of complexes immobilized in zeolites was carried out using both the flexible ligand and *ship-in-a-bottle* methods. The materials obtained were characterized by UV/visible diffuse reflectance spectroscopy, thermogravimetry and fluorescence. The results show it is possible to obtain stable solids, capable of limiting the hydrolysis of the metal-ligand complexes, while allowing study of the photophysical properties in the presence of metal ions, thus allowing potential applications as optical sensors.

OBJETIVO DO TRABALHO

O presente estudo foi estruturado em duas partes. Na parte I, o objetivo consiste em avaliar as propriedades fotofísicas das bases de Schiff e testar potenciais aplicações como sensores óticos para diferentes cátions metálicos (Zn(II), Cd(II), Hg(II), Mn(II), Pb(II)) quando em solução com uma base de Schiff. Verifica-se que o sistema torna-se mais estável relativamente à hidrólise, utilizando 95% de isopropanol para a formação dos complexos de metais luminescentes. Da primeira parte podem ser tiradas conclusões quanto à ocorrência de vários efeitos, tais como, os efeitos do metal e dos ligandos no sistema fotoluminescente e também a seletividade do sistema em relação aos vários metais estudados, sendo que a maior seletividade para o cátion Zn(II) em relação aos outros cátions como pode ser visto mais à frente neste estudo.

Devido à presença de limitações no sistema, mais propriamente em termos de desestabilização através da ocorrência de hidrólise dos ligandos, vai ser discutido na parte II, deste estudo a minimização deste efeito através da incorporação do sistema numa matriz porosa.

Nesta parte, é descrita a formação de complexos de zinco (II) e cádmio (II) imobilizados no zeólito NaY.

Os dois complexos sintetizados, são formados pelas bases de Schiff tetradentadas N,N'-bis(salicilideno)-1,2-diaminoetano e N,N'-(5-bromo-salicilideno)-1,2-diaminoetano e pelos metais Zn(II) e Cd(II), pelo método de síntese *in-situ* que se enquadra na genericamente designada síntese *ship-in-a-bottle* e é utilizada quando o tamanho dos complexos ou ligandos é superior aos canais de acesso ao interior da matriz onde se vai encapsular o complexo de metal [31,32]. Neste método, recorre-se a reagentes precursores cujo tamanho e geometria permitem a sua difusão pelos canais de acesso às cavidades (no caso do zeólito). Os precursores encapsulados, reagem entre si dando origem ao complexo pretendido no interior da matriz. Também se utiliza o método do ligando flexível, pois o ligando precursor (salen) é suficientemente flexível para entrar pelos poros de 7.4 Å.

PARTE I

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DAS BASES DE SCHIFF COM OS ESTUDOS FOTO-FÍSICOS ASSOCIADOS

CAPÍTULO 1

1 INTRODUÇÃO

1.1 PROBLEMÁTICA AMBIENTAL: A IMPORTÂNCIA DA DETEÇÃO DE METAIS PESADOS NA ÁGUA

A água desempenha um papel fundamental na geração e manutenção da vida do planeta Terra. O Homem além de utilizar a água para as suas funções vitais, bem como todos os outros organismos vivos, também utiliza os recursos hídricos para um grande conjunto de atividades, em que assumem maior importância o abastecimento doméstico e público, atividades agrícolas e industriais e a produção de energia elétrica.

Embora habitemos num planeta abastado deste líquido precioso, apenas 3% é referente à água doce, da qual apenas 1 % pode ser aproveitada pelo Homem para satisfazer as suas necessidades. Mesmo esta pequena parcela não é ilimitada, na realidade apresenta um obstáculo, pois com o crescimento económico, a expansão populacional, o desenvolvimento dos processos produtivos agrícolas e industriais e o aumento do nível de vida, o consumo de água também aumentou e consequentemente, verifica-se a degradação da qualidade da água, através da poluição ambiental, do mau uso e do desperdício [1].

De todas as atividades antropogénicas que colocam em causa os recursos de água, a indústria constitui sem dúvida, uma das principais fontes de poluição/contaminação [2]. O sector industrial sofreu uma importante evolução, tornando-se essencial para a sociedade moderna. Porém, esta evolução ficou associada a problemas de contaminação ambiental, uma vez que a revolução industrial impulsionou o aumento significativo da produção de matérias-primas, bem como, de resíduos do seu processamento, que são em grande parte tóxicos. Todas estas atividades refletiram-se principalmente na forma de exploração dos recursos naturais e nas alterações do meio ambiente [3].

Dentro dos recursos afetados pela atividade humana, os ecossistemas aquáticos estão entre os que sofreram maiores danos, nas últimas décadas. Infelizmente, apesar da indiscutível importância da água para a vida, os sistemas aquáticos também são utilizados pelo Homem como destino para os resíduos gerados pelas suas diversas atividades. Sendo que estes resíduos, são de uma grande diversidade, tais como indústrias de mineração, fusão de metais, acabamento de superfície, produção de combustíveis, fertilizantes, pesticidas, galvanoplastia, indústria fotográfica e de produção de equipamentos elétricos e eletrónicos causando diferentes impactos ambientais [4, 5]. Os metais pesados, que são alvo de estudo neste trabalho, são um dos poluentes mais nocivos para o ambiente, havendo assim, a importância de controlar o nível destes poluentes em cursos de água natural e água potável.

Tem sido feito um grande esforço para desenvolver dispositivos e métodos de deteção de metais pesados tóxicos [5, 6, 7]. Tradicionalmente, os métodos que têm vindo a ser mais aplicados são a espectrometria de massa [8], e a espectroscopia de absorção atómica para a deteção dos iões de metais pesados. No entanto, apesar da sua excelente sensibilidade, o tipo de equipamento

utilizado em tais métodos só pode ser operado somente por especialistas e requer etapas de pré-tratamento que demoram tempo e conseqüentemente têm custos. Nas últimas décadas ocorreram muitas melhorias técnicas, incluindo a de sensores eletroquímicos [9-11], sensores óticos [12, 13] e biossensores [14], no entanto, estas técnicas precisam ainda de ser melhoradas para permitir sistemas de monitoramento portátil dos metais pesados em tempo real, para além de que os métodos devem ser rápidos, seletivos, confiáveis de boa precisão e de preferência de baixo custo.

O chumbo sendo um metal pesado, é um dos elementos mais tóxicos e tem efeito acumulativo. Este afeta adversamente vários órgãos e sistemas do organismo, sendo que as alterações subcelulares e os efeitos neurológicos sobre o desenvolvimento parecem ser os mais críticos [15]. Na água natural, a sua concentração típica situa-se entre 2 e 10 mg/L enquanto o nível tido como seguro pela OMS é inferior a 10 mg/L [16].

A síntese de novos compostos fluorescentes, representa uma área de pesquisa que está em crescimento constante devido às suas diversas aplicações. Destes compostos, destacam-se as bases de Schiff obtidas da reação de condensação de aldeído com uma amina, que se caracterizam por apresentarem uma intensa emissão de fluorescência quando excitados por radiação ultravioleta, devido ao fenómeno de transferência protónica intramolecular no estado eletrónico excitado (ESIPT) [17]. Este mecanismo faz com que estes compostos apresentem propriedades fotofísicas que os tornam altamente atrativos do ponto de vista sintético, tecnológico e biológico, com grande deslocamento de Stokes e facilidade de complexação com iões metálicos. A reação de condensação de aminas com aldeídos aromáticos demonstra ser uma síntese eficiente, proporcionando a obtenção simples e direta dos produtos com elevada pureza.

1.2 METAIS DE TRANSIÇÃO E AS SUAS PROPRIEDADES (BLOCO-d)

Os metais Zinco, Cádmiio, Mercúrio e Manganês, que foram utilizados neste estudo são metais de transição também designados elementos do bloco-d. Estes metais caracterizam-se por terem orbitais d semi-preenchidas ou facilmente formam catiões que têm as orbitais d não completamente preenchidas [18]. Consideremos agora a primeira série de metais de transição, do escândio ($Z=21$) ao cobre ($Z=29$). Ao longo desta série os eletrões adicionados são colocados nas orbitais 3d de acordo com a regra de Hund. No entanto, para o Cromo ($Z=24$), existe uma irregularidade no preenchimento das orbitais. A configuração eletrónica é $[\text{Ar}] 4s^1 3d^5$, e não $[\text{Ar}] 4s^2 3d^4$, como seria de esperar. Isto deve-se à proximidade das energias das orbitais 3d e 4s.

As configurações eletrónicas na segunda série dos metais de transição (do ítrio ($Z=39$) à prata ($Z=47$)) mostram também algumas irregularidades, mas como estes metais não foram estudados, não iremos entrar em detalhes acerca das suas características.

A seguir à série dos lantanídeos, a terceira série de metais de transição, incluindo o lantânio e o háfnio ($Z=72$) até ao ouro ($Z=79$), que é caracterizada pelo preenchimento das orbitais 5d. De seguida, são preenchidas as subcamadas 6s e 6p, até ao rádon ($Z=86$).

É de notar que os elementos Zn, Cd, são frequentemente classificados como metais de transição apesar de não exibirem as características deste tipo de metais (Figura 1). Ou seja, estes só conseguem formar iões X^{2+} , permanecendo com a orbital d da 3ª camada totalmente completa (assim, não se encaixam na condição de formar catiões que têm as subcamadas d não completamente preenchidas).

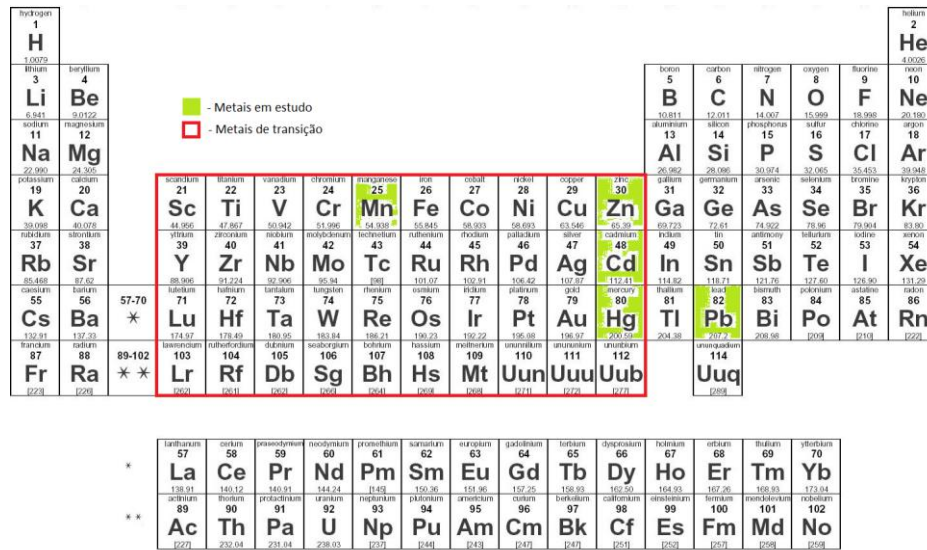


Figura 1- Tabela periódica, com os elementos em estudo e referência aos metais de transição [adaptado de 1]

O metal chumbo que também foi alvo de estudo neste trabalho é do mesmo grupo principal do elemento de carbono e não é um metal de transição, mas em termos de características é muito semelhante aos metais de transição, ou seja, é um metal divalente, tóxico e as propriedades de coordenação não são muito diferentes.

1.2.1 Propriedades dos metais de transição

Os metais de transição têm diferentes propriedades físicas e químicas, sendo que os compostos constituídos por estes metais têm uma grande variedade de cores e são maioritariamente paramagnéticos. Ou seja contêm eletrões desemparelhados e têm momento magnético permanente (dipolo), podendo ser atraídos por um campo magnético.

Com a exceção do mercúrio, os metais de transição na forma elementar estão na fase sólida e têm um elevado ponto de fusão e elevado ponto de ebulição. São também, capazes de conduzir corrente elétrica e calor. Estes muitas vezes reagem com agentes oxidantes formando compostos iónicos.

Alguns dos elementos do bloco-d, têm importância em termos biológicos. Como por exemplo o cobalto que é o componente central da vitamina B12 [19]. Os metais de transição também dão cor ao vidro, por exemplo o cobalto (II) dá uma cor azul brilhante, enquanto o cromo pode ser usado para o vidro ficar verde e o manganês para dar cor roxa [20].

Tal como acontece com qualquer elemento, as propriedades dos elementos de transição e os seus compostos surgem, da configuração eletrónica do átomo. É a configuração eletrónica do átomo de metal de transição que se correlaciona e determina as propriedades físicas do elemento, como por exemplo a densidade e as propriedades magnéticas.

O raio iónico que é o raio de um catião ou de um anião, influencia também as propriedades físicas e químicas de um composto iónico. Por exemplo, a estrutura tridimensional de um composto iónico depende dos tamanhos relativos dos seus catiões e aniões. Quando um átomo é neutro é convertido num ião, é de esperar uma variação no seu tamanho. Se o átomo forma um anião, o seu tamanho (ou raio) aumenta, visto que a carga nuclear permanece a mesma mas a repulsão resultante do(s) eletrão(ões) adicional(ais) aumenta a extensão da nuvem eletrónica. Por outro lado, um catião é menor do que o átomo neutro, visto que a remoção de um ou mais eletrões reduz a repulsão eletrão-eletrão mas a carga nuclear permanece igual, pelo que a nuvem eletrónica se contrai.

A Figura 2, mostra os raios iónicos dos elementos mais comuns ordenados de acordo com as suas posições na tabela periódica. Verifica-se que, no sentido descendente da tabela periódica tanto o raio atómico como o raio iónico aumentam. Para iões provenientes de elementos de grupos diferentes, a comparação do tamanho tem sentido apenas se os iões forem isoeletrónicos [18].

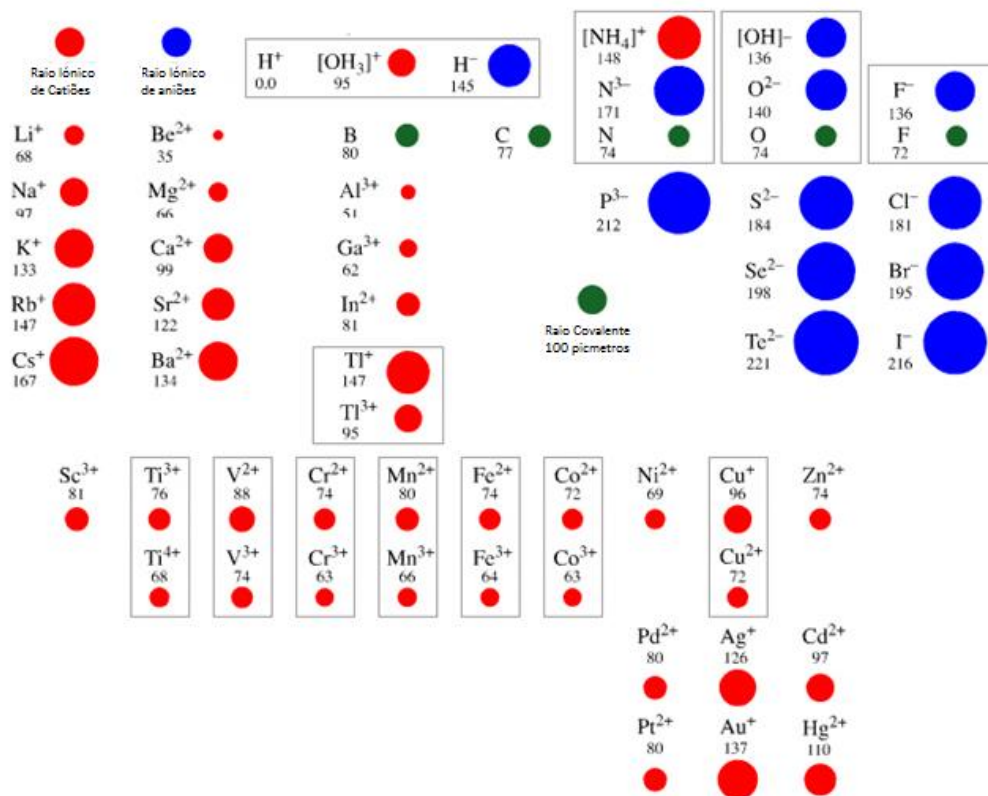


Figura 2- Tamanho dos raios, em picômetros, de alguns íons dos elementos mais comuns dispostos nas suas posições na tabela periódica [adaptado de 21].

O raio iônico dos metais pode influenciar o número de coordenação dos complexos e ter consequências estereoquímicas. Isto vai ser relevante no presente trabalho na tentativa de arranjar métodos seletivos de complexação com os cátions Zn(II), Cd(II) e Hg(II).

1.2.2 Formação de complexos

Uma característica importante dos metais de transição é a capacidade de quando se originam íons haver formação de compostos de coordenação, também designados por complexos de coordenação. Estas substâncias contêm pelo menos um íon complexo, ou seja um íon metálico central, que está ligado a moléculas e/ou aniões chamados ligandos. Para manter a neutralidade de cargas, os complexos de coordenação estão geralmente associados a outros íons, denominados contra-íons. Assim um complexo de coordenação carregado positivamente irá ter um contra-íon negativo, enquanto um complexo de coordenação com carga negativa tem um contra-íon positivo.

Um exemplo de um complexo de coordenação, pode ser o $[Co(NH_3)_6]Cl_3$, na qual nos dá informação sobre o íon complexo e os contra-íons presentes, $[Co(NH_3)_6]^{+3}$ e três cloros, respetivamente. Os ligandos são seis moléculas de NH_3 que estão ligados ao íon central Co^{+3} , como está demonstrado na Figura 3.

Em água, o composto de coordenação comporta-se como um eletrólito, na qual ocorre a separação do íon complexo e dos contra-íons. Os ligandos e o íon metálico central vão permanecer juntos.

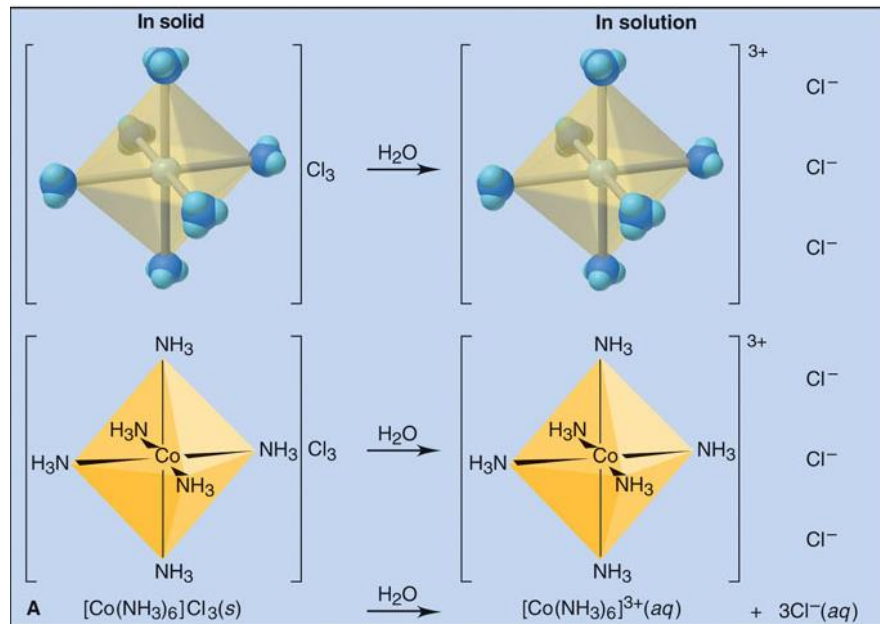


Figura 3– Estrutura de um composto de coordenação no estado sólido e quando em solução. [adaptado de 18].

1.3 METAIS PESADOS

Os metais pesados são elementos com número atômico elevado e são encontrados no meio ambiente sob diferentes formas. O aumento destes metais no meio ambiente, está relacionado com atividades antropogénicas associadas principalmente a processos industriais, quer pelo descarte de resíduos ricos em metais pesados, quer pela emissão destes metais na atmosfera com a posterior deposição no solo, e conseqüentemente, contaminação da cadeia alimentar, provocando assim, efeitos adversos sobre os organismos.

Em contato com o organismo, estes metais reagem facilmente com as enzimas e proteínas do corpo, podendo eventualmente, impedir as funções destas no organismo. Contudo, o organismo também tem a necessidade de pequenas quantidades de alguns destes metais. É o caso do cobre, que tem um papel importante na absorção de vitamina C. No entanto em concentrações elevadas estes metais apresentam toxicidade elevada para o organismo.

Os metais cobalto e níquel são elementos essenciais quando em pequenas quantidades, tendo um papel importante nas funções do corpo. Os elementos cádmio, cromo e chumbo são reconhecidos por serem altamente tóxicos e prejudiciais à saúde. [22, 23].

Um dos critérios mais utilizados para classificar um metal como “pesado” é a sua densidade específica que deve ser maior ou igual a 5 g/cm³. Por esta classificação, os elementos do grupo 2 e dos grupos 3, 4, 5 e 6 da série de transição da tabela periódica são considerados metais pesados, por exemplo, o titânio, crómio e manganês. Provavelmente os metais pesados mais nocivos são o cádmio, mercúrio e chumbo, que apresentam elevada toxicidade.

Agora, vamos considerar algumas das características mais importantes e curiosidades para os metais estudados neste trabalho.

1.3.1 Zinco

Símbolo:	Zn	
Numero Atómico:	30	
Peso atómico:	65.39 u	
Volume molar	9.16 cm ³	
Configuração eletrónica no estado fundamental:	[Ar]3d ¹⁰ 4s ²	
Tempo de decomposição no oceano:	10.10 ³ anos	
Quantidade presente no corpo humano (peso de 70Kg):	2.3g	
Raios atómicos e iónicos:	Atómico:	135 pm
	Covalente:	131 pm
	Van der Waals:	139 pm
	Zn ²⁺ (coordenação tetraedro)	74 pm

Tabela 1- Características do metal zinco [adaptado de 20].

O metal zinco tem cor prateada e é solúvel em ácidos e sais, como por exemplo, o hidróxido de potássio, KOH. É afetado pelo ar seco, porém na presença de ar húmido oxida-se e forma uma camada de carbonato que o isola protegendo-o da corrosão.



Figura 4- Esfalerita, cristais de sulfeto de zinco, o principal minério do zinco [adaptado de 20].

O zinco tem muitas aplicações industriais, como por exemplo, a galvanização de estruturas de aço, indústria de cerâmica e na fabricação de tintas. É um componente de várias ligas,

especialmente de latão (cobre e zinco). Além do estado elementar, o único estado de oxidação importante é o Zn(II). É também um elemento essencial para a vida, pois participa em reações que envolvem a síntese ou a degradação de metabólitos maiores, como lipídios, proteínas e ácidos nucleicos, além da estabilização de estruturas de proteínas e ácidos nucleicos, assim como nos processos de transporte, funções imunológicas e informação genética. É também importante para a replicação dos códigos genéticos de DNA e RNA.

No organismo humano, quando em falta, causa anorexia, redução do crescimento e depressão da resposta imunitária [23].

1.3.2 Cádmi

Símbolo:	Cd	
Número Atômico:	48	
Peso atômico:	112.41 u	
Volume molar	13 cm ³	
Configuração eletrônica no estado fundamental:	[Kr]4d ¹⁰ s ²	
Tempo de decomposição no oceano:	50.10 ³ anos	
Quantidade presente no corpo humano (peso de 70Kg):	49 mg	
Raios atômicos e iônicos:	Atômico:	155 pm
	Covalente:	148 pm
	Van der Waals:	158 pm
	Cd ²⁺ (coordenação tetraedro)	92 pm

Tabela 2- Características do metal cádmio [adaptado de 20].

Por causa da sua cor amarela, o sulfeto de cádmio foi muito apreciado como pigmento. É usado por pintores e também na cerâmica de vitrificação. Entretanto tem vindo a ser substituído por alternativas não-tóxicas.



Figura 5- Cristais de *smithsonite* de cádmio; forma mais estável encontrada na natureza [adaptado de 24].

A toxicidade de cádmio no organismo de seres vivos é devido sobretudo ao facto de o metal substituir o zinco em moléculas enzimáticas importantes, tornando-as inativas. Após grandes dosagens de cádmio, este destrói a função pulmonar, rins e amacia os ossos. A famosa doença Itai-Itai no Japão, foi o resultado de uma enorme gestão de arroz contaminado por extração mineira de cádmio e outros metais, que depois contaminavam os rios e posteriormente o arroz. O arroz contaminado tinha dez vezes mais cádmio do que o encontrado no arroz comum [20].

1.3.3 Mercúrio

Símbolo:	Hg	
Número Atómico:	80	
Peso atómico:	200.59 u	
Volume molar	9.16 cm ³	
Configuração eletrónica no estado fundamental:	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ²	
Tempo de decomposição no oceano:	100.10 ³ anos	
Quantidade presente no corpo humano (peso de 70Kg):		
Raios atómicos e iónicos:	Atómico:	150 pm
	Covalente:	149 pm
	Van der Waals:	155 pm
	Hg ²⁺ (coordenação tetraedro)	110 pm

Tabela 3- Características do metal mercúrio [adaptado de 20].

O mercúrio é o único metal líquido à temperatura ambiente. O seu nome em latim era *hydrargyrum*, "Prata líquida". Os romanos associaram o metal com Mercúrio, o mensageiro dos deuses, e esta é a razão para o nome do elemento mercúrio usado em muitas línguas.



Figura 6- *Cinnabar*, forma de mercúrio encontrado na natureza [adaptado de 25].

Antigamente o mercúrio foi utilizado em termómetros, pois o seu coeficiente de expansão é quase constante. Hoje devido à sua elevada toxicidade, há preferência em utilizar outros fluidos.

O mercúrio devido a ter elevada condutividade elétrica foi bastante utilizado em eletroquímica, em particular para a polarografia, mas mais uma vez devida a sua toxicidade, este está a ser substituído por outros materiais.

Compostos orgânicos de mercúrio, especialmente metilmercúrio são perigosos, mas o elemento também é perigoso quando em vapor e também na forma dos seus sais solúveis em água. Existem diferenças de toxicidade entre os diferentes estados físicos do elemento (mercúrio líquido e vapor de mercúrio), sais inorgânicos de mercúrio e compostos organometálicos de mercúrio [20].

1.3.4 Chumbo

Símbolo:	Pb	
Número Atómico:	82	
Peso atómico:	207.2 u	
Volume molar	18.26 cm ³	
Configuração eletrónica no estado fundamental:	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²	
Tempo de decomposição no oceano:	400 anos	
Quantidade presente no corpo humano (peso de 70Kg):	119 mg	
Raios atómicos e iónicos:	Atómico:	180 pm
	Covalente:	145 pm
	Van der Waals:	202 pm
	Pb ⁴⁺ (coordenação tetraedro)	79 pm

Tabela 4- Características do metal chumbo [adaptado de 20].

O chumbo é um dos mais antigos metais usados pelo homem. Tem como características físicas, ser maleável, é facilmente fundido, macio e pesado.



Figura 7- Galena, mineral de chumbo mais comum é o sulfeto de chumbo (II) denominado galena [adaptado de 26].

Um das razões para a toxicidade do chumbo é o facto, de ter tendência para se ligar com o elemento enxofre. Quando o chumbo é absorvido pelo organismo, este combina-se fortemente

com o sulfureto de hidrogênio que pertence ao grupo HS dos aminoácidos das enzimas perturbando as funções vitais. Neste e outras conexões, o chumbo compete com elementos essenciais, tais como o cálcio, zinco e cobre. As consequências podem ser, anemia uma vez que inibe a síntese do grupo hemo da hemoglobina no sangue [20]. Em crianças, a absorção de chumbo pode levar à deficiência de aprendizagem e de distúrbios comportamentais. Um tratamento atual para o envenenamento por chumbo inclui complexação por EDTA [27].

1.3.5 Manganês

Símbolo:	Mn	
Numero Atômico:	25	
Peso atômico:	54.94	
Volume molar	7.35 cm ³	
Configuração eletrônica no estado fundamental:	[Ar]3d ⁵ 4s ²	
Tempo de decomposição no oceano:	10 . 10 ³ anos	
Quantidade presente no corpo humano (peso de 70Kg):	14 mg	
Raios atômicos e iônicos:	Atômico:	140 pm
	Covalente:	139 pm
	Mn ²⁺ (coordenação tetraedro)	80 pm

Tabela 5- Características do metal manganês [adaptado de 20].

Este metal é muito utilizado na fabricação de ligas metálicas, devido à sua capacidade de remover enxofre e oxigênio. O composto dióxido de manganês é utilizado na confecção de pilhas secas.



Figura 8- Cristais de Cloreto de Manganês (II), uma das formas mais estáveis encontradas na natureza [adaptado de 28].

No organismo o manganês é um mineral necessário em quantidades minúsculas para todos os organismos vivos. Este funciona como coadjuvante de uma grande variedade de enzimas que realizam um panóplia de funções, tal como no processo de desintoxicação dos radicais livres de superóxidos. Em quantidades maiores, e quando inalado, o manganês pode causar danos neurológicos sendo algumas vezes irreversíveis e pode também causar doenças pulmonares [20].

1.4 MÉTODOS DE REMOÇÃO DE METAIS PESADOS EXISTENTES

Os metais pesados como o níquel, o chumbo, o cádmio e o zinco, estão presentes em águas subterrâneas. Estes metais estão presentes na água em valores de ppb, na forma catiónica como Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} . Para além da deteção destes metais, o mais importante será a remoção. A remoção destes metais é feita em variadas entidades, quer seja indústrias, estações de tratamento para abastecimento público, entre outros. Já existem na atualidade alguns métodos para remoção destes metais.

Para teores muito baixos de metais pesados, a osmose inversa poderá ser um dos métodos mais usados [29]. Contudo, em condições aeróbicas os óxidos de metálicos podem levar ao entupimento das membranas. A osmose inversa também não será o processo mais eficiente, caso o teor de sais na água não necessitar de ser reduzido.

Na remoção destes metais, um método bastante usado e estudado é a permuta iónica, recorrendo ao uso de resinas seletivas, na qual, os iões metálicos são substituídos por outros que não contribuem para a contaminação do meio ambiente. Estas resinas são geralmente regeneráveis, se a concentração dos iões metálicos nas águas em que se faz a remoção for baixa [30].

Um outro estudo desenvolvido por *K. Kadirvelu et al.* [31], foi um método de remoção por adsorção com carbono ativado. O carbono ativado usado no estudo foi aproveitado de resíduos industriais. Assim este método pode ser mais fiável em termos económicos.

Um método estudado recentemente por, *X. Yang et al.*[32], utiliza microfibras com poros uniformes e altamente porosas, compostas por, ferro/bário ferrite nano zero valente, (NZVI/BFO), sintetizadas por um processo de redução seletiva orgânica. Estudaram os efeitos de pH, dosagem de adsorvente e tempo de contato na adsorção dos metais pesados.

1.5 BASES DE SCHIFF (IMINAS) PROPRIEDADES E APLICAÇÕES

1.5.1 Qual a origem

As iminas apresentam o grupo $C=N$, que quando N substituídas são conhecidas como bases de Schiff em homenagem ao seu descobridor Hugo Schiff (1834 – 1915).

As bases de Schiff (íminas) pertencem a uma vasta família de compostos orgânicos, não unicamente como intermediários sintéticos mas também como agentes de coordenação químicos [33].



Figura 9– Hugo Schiff . Laboratório da Universidade de Florença [adaptado de 34].

Estes compostos contêm uma ligação dupla carbono-azoto com o átomo de azoto ligado a um grupo alquilo e são formadas pela reação entre um aldeído e uma amina. As Bases de Schiff possuem a fórmula geral $R^1R^2C=N-R^3$, onde R^3 é um grupo aril ou alquil que faz da base de Schiff uma imina estável. A figura 10 apresenta a estrutura genérica de uma imina, na qual se R^3 for diferente de hidrogênio, tem-se uma base de Schiff [35].

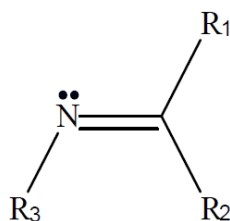


Figura 10- Estrutura genérica das íminas [adaptado de 35]

Como os átomos de carbono e azoto apresentam hibridização sp^2 e o azoto tem um par de elétrons não compartilhados, tais compostos apresentam isomeria geométrica.

1.5.2 Obtenção de bases de Schiff

As íminas são compostos derivados de aldeídos ou cetonas e são obtidas através de reações de condensação (através da perda de água) do grupo amina ($-NH_2$) das aminas com o grupo carbonilo ($C=O$) de aldeídos e cetonas. A reação de aldeídos e cetonas com amoníaco (NH_3) produz íminas muito instáveis. Porém, o uso de aminas primárias permite a síntese de íminas com grande estabilidade. A reação é normalmente catalisada por ácido [36].

N Figura 11, está o esquema da condensação de aminas primárias com aldeídos.

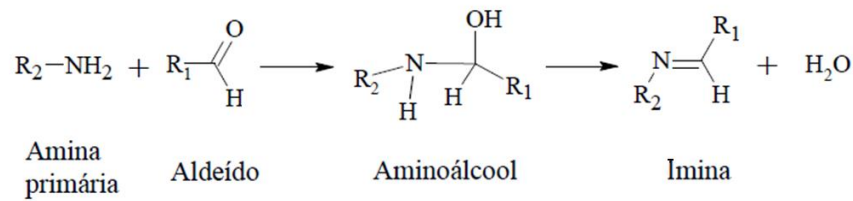


Figura 11- Esquema da condensação de aminas primárias com aldeídos [adaptado de 35].

A reação é reversível e normalmente é catalisada por ácido mas, a formação da imina é lenta a pH muito baixo (<3) ou muito alto (>10) e em geral, é mais rápida entre pH 4 e 5. A necessidade da catálise ácida é verificada na etapa em que o aminoálcool protonado perde uma molécula de água e transforma-se depois num ião imínio. O ácido converte o grupo OH num bom grupo abandonante (+OH₂). A Figura 12 mostra o mecanismo da reação de condensação de uma amina primária e um aldeído [35].

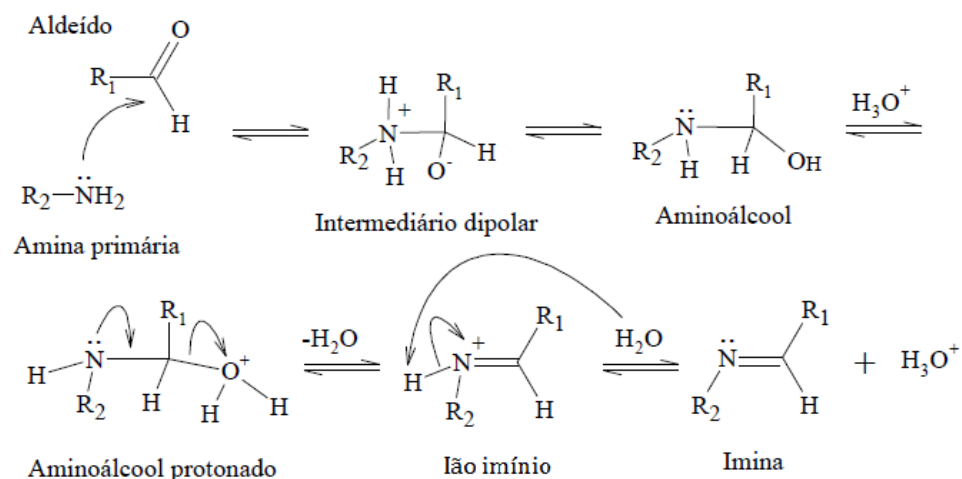


Figura 12- Mecanismo de condensação de uma amina primária com um aldeído com catálise ácida [adaptado de 35].

Como pode ser verificado neste mecanismo, a amina adiciona-se ao carbonilo do aldeído formando um intermediário tetraédrico dipolar. Depois há transferência de um próton do azoto para o oxigênio resultando um aminoálcool. Nesta etapa, o ácido protona o oxigênio formando um bom grupo abandonante (+OH₂), havendo perda de água e formação do ião imínio. A perda de um próton para a água forma a imina e regenera o H₃O⁺ catalítico. No caso da reação entre aminas aromáticas e aldeídos (ou cetonas) aromáticos a reação torna-se mais eficaz e ocorre em temperatura ambiente sem a necessidade da catálise ácida, pois a conjugação dos anéis aromáticos estabiliza as iminas formadas, que se apresentam na forma de sólidos bem cristalinos, obtendo um alto grau de pureza e bons rendimentos, diferentes da maioria das iminas não aromáticas que são oleosas, lábeis e sensíveis a humidade [35, 37].

Cabe ressaltar, como pode ser visto no mecanismo da Figura 12, que o processo de formação das iminas implica a possibilidade da reação inversa, ou seja, hidrólise da imina.

Dados da literatura comprovam uma possibilidade das iminas sofrerem de hidrólise pela água presente no sistema [38, 39]. Neste sentido, a presença de substituintes aromáticos podem estabilizar a imina dificultando assim a reação de hidrólise.

1.5.3 Estrutura eletrônica

Pela Teoria de Ligação de Valência (TLV), as iminas apresentam o grupo C=N, na qual tanto o carbono quanto o hidrogênio têm hibridização sp^2 , o que faz com que os seus substituintes tenham ângulos de 120° aproximadamente entre si, produzindo uma geometria trigonal planar em torno da ligação C=N. O azoto apresenta um par de elétrons não compartilhados, além de ser mais eletronegativo, o que aumenta a densidade eletrônica em torno do azoto e diminui em torno do carbono, que torna a ligação C=N dipolar [40]. A Figura 13, apresenta o formalismo das orbitais híbridas sp^2 do carbono e do azoto.

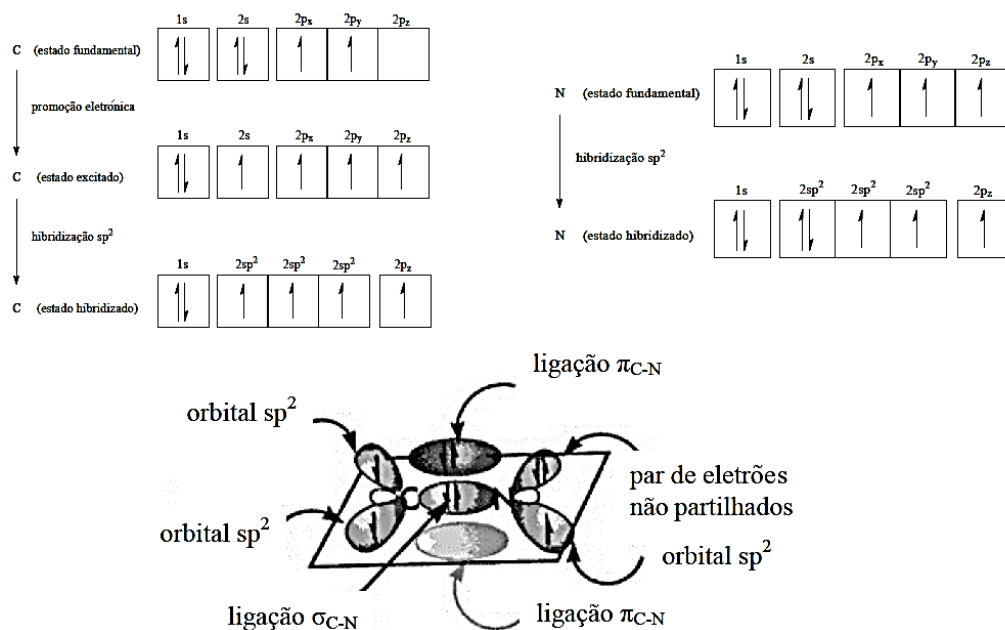


Figura 13- Formalismo das orbitais híbridas sp^2 do carbono e do azoto [adaptado de 40].

Segundo a Teoria Orbitais Moleculares a ligação sigma entre o carbono e o azoto (ligação σ_{C-N}) resulta da combinação linear em fase das orbitais atômicas híbridas sp^2 do carbono e do azoto, cada uma destas orbitais contribuem com um elétron para a formação da orbital molecular ligante σ . Por outro lado, a interação das orbitais atômicas gera uma orbital molecular antiligante σ^* , que se encontra vazia no estado fundamental, na qual a região de maior probabilidade de encontrar elétrons situa-se fora da região entre os núcleos. Já na orbital molecular ligante σ , os elétrons têm maior probabilidade de serem encontrados na região entre os núcleos. Na orbital molecular ligante σ , a região de maior probabilidade de encontrar elétrons fica mais próxima do átomo de azoto, que é mais eletronegativo do que no carbono (ligação polar). Já na orbital molecular antiligante σ^* a

maior probabilidade fica perto do átomo de carbono [40]. A Figura 14 representa as orbitais moleculares σ e σ^* do carbono e do azoto na ligação C=N.

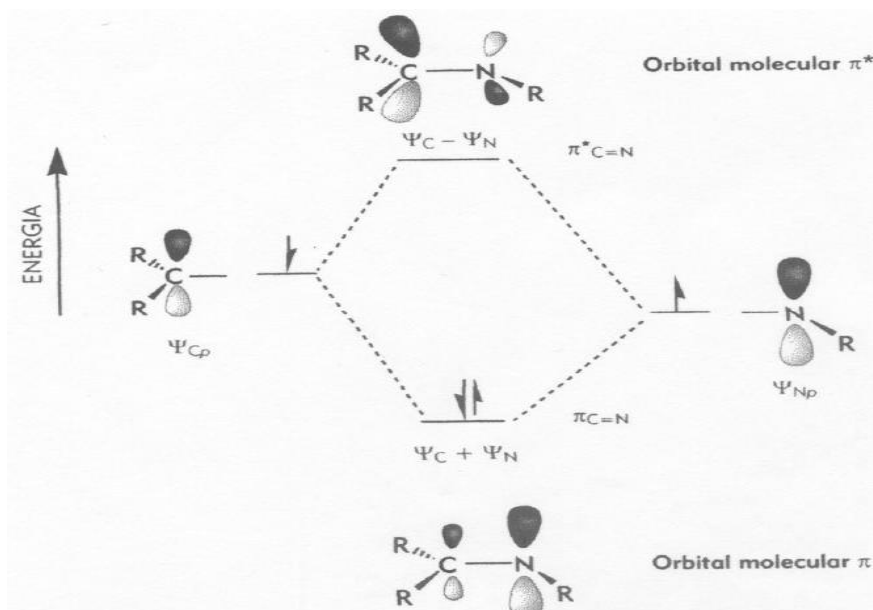


Figura 14- Orbitais moleculares π e π^* da ligação C=N [adaptado de 40].

É de interesse para a análise da reatividade das iminas, o facto de que o par de eletrões não ligantes do azoto situarem-se na orbital não ligante, enquanto na orbital π^* , que está vazia, é a orbital atômica desocupada de mais baixa energia (LUMO). As orbitais HOMO e LUMO são denominadas orbitais de fronteira e são uteis para explicar fenómenos de absorção de energia e algumas reações possíveis para as iminas.

De acordo com a Teoria de Ligação de Valencia, o grupo C=N pode ser representado pelo somatório das funções de onda das estruturas canónicas A, B e C, multiplicado pelo factor de contribuição c_A , c_B e c_C de cada estrutura ao híbrido de ressonância [40], como pode ser observado na figura a seguir (Figura 15).

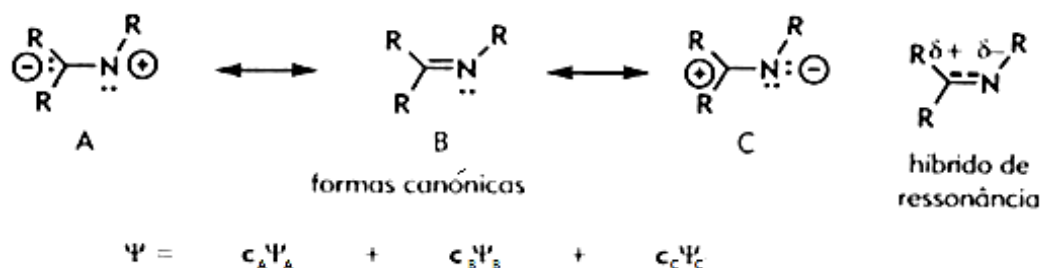


Figura 15- Estrutura do grupo C=N segundo a Teoria de Ligação de Valência [adaptado de 40].

Verifica-se que a contribuição B é a mais importante, uma vez que os átomos de carbono e azoto estão com carga neutra. A forma C é a segunda melhor contribuição, visto que o azoto (mais

eletronegativo) encontra-se com carga negativa e o carbono com carga positiva, o que ajuda a comprovar a eletrofilicidade do carbono e a nucleofilicidade do azoto. As teorias usadas para explicar a estrutura eletrónica da ligação C=N, podem nos ajudar a perceber e prever as propriedades físicas e a reatividade química das iminas. [40].

1.5.4 Reatividade

A ligação C=N das iminas tem carácter polar, uma vez que o átomo de azoto é mais eletronegativo que o de carbono. Devido à presença do dipolo, o átomo de carbono, com a carga parcial positiva, pode atuar como eletrófilo, enquanto o átomo de azoto com carga parcial negativa e um par de eletrões não ligantes, comporta-se como nucleófilo. Desta forma o grupo C=N tanto pode sofrer adição de um nucleófilo no carbono, ou atuar como nucleófilo com o azoto devido aos eletrões não ligantes [40].

A forma canónica C (Figura 15) tem menor contribuição para o híbrido de ressonância, pois o azoto é menos eletronegativo que o oxigénio, o que torna o carbono das iminas menos eletrófilo do que o carbono de aldeídos e cetonas. Outra abordagem que comprova a menor eletrofilicidade das iminas em relação aos compostos carbonílicos é a análise das orbitais de fronteira. Nas iminas a orbital molecular desocupada de menor energia (LUMO) tem o valor de energia mais elevado quando comparando com a LUMO de aldeídos e cetonas, o que dificulta o ataque do nucleófilo, que necessitaria de maior energia para poder colocar o seu par de eletrões na orbital LUMO das iminas do que na orbital LUMO de aldeídos e cetonas [40].

As iminas apresentam características de bases de Lewis devido ao átomo de azoto possuir um par de eletrões não ligantes. Como o oxigénio e azoto pertencem ao mesmo período da tabela periódica, estes possuem volumes semelhantes, logo a eletronegatividade prevalece como factor predominante na basicidade relativa entre compostos carbonílicos e iminas. Como átomos menos eletronegativos oferecem pares de eletrões para fazer ligações com mais facilidade, as iminas são mais básicas que aldeídos e cetonas, pois o azoto é menos eletronegativo que o oxigénio.

1.5.5 Aplicações das bases de Schiff

As bases de Schiff são consideradas “ligandos privilegiados”, devido à facilidade com que são sintetizados e que se coordenam com iões metálicos. Estas representam um papel importante na química da coordenação devido à sua versatilidade. Podem apresentar-se nas formas mono, bi, tri, tetra, penta, hexadentada entre outras, sendo que as multidentadas são as mais utilizadas como ligandos, porque podem ser facilmente ligadas a iões metálicos, e para formar compostos de coordenação altamente estáveis. Estes “ligandos privilegiados” apresentam uma grande variedade de aplicações, tal como: catalíticas [41,42], biológicas [43], antifúngicas [44], anticancerígenas [45] e com atividade diurética [46]. As bases de Schiff têm vindo também a ser um ponto-chave no desenvolvimento da bioquímica inorgânica, catálise e materiais óticos [47].

Uma classe de bases de Schiff bastante conhecida e estudada é a do salen. O termo salen foi inicialmente utilizado para descrever as bases de Schiff tetradentadas derivadas de etilenodiamina e salicilaldeído, representada na Figura 16.

Estes ligantes simétricos possuem grupos funcionais hidroxilo na posição orto ao grupo imina, podendo formar, anéis quelatos de cinco ou seis membros, os quais contêm dois átomos de azoto e dois átomos de oxigênio no sítio de coordenação, ONNO [48].

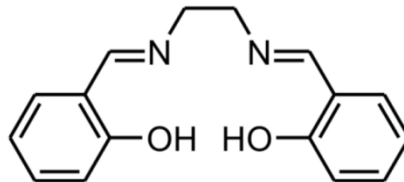


Figura 16- Estrutura do ligante simétrico tetradentado base de Schiff do tipo salen [adaptado de 48].

A etilenodiamina é um ligante bidentado com caráter básico com dois grupos amino. A força da ligação C=N é insuficiente para sozinha, formar complexos de coordenação através de um par de elétrons livres a um íon metálico [49]. Assim, para formar compostos estáveis, é necessário que esta ligação tenha um outro grupo funcional próximo a um átomo de hidrogênio substituível, preferencialmente um grupo hidroxilo.

1.6 HIDRÓLISE DE IÕES METÁLICOS

Os íons metálicos numa solução aquosa, comportam-se como ácidos de Lewis formando íons hidratados com a fórmula geral $M(H_2O)_n^{m+}$. A carga positiva do íon metálico atrai a densidade eletrônica da ligação O-H da água. Este facto aumenta a polaridade da ligação, tornando-a assim mais fácil de quebrar. Quando ocorre a quebra de ligação O-H, um protão é libertado tornando a solução mais ácida, como está representado na Figura 17

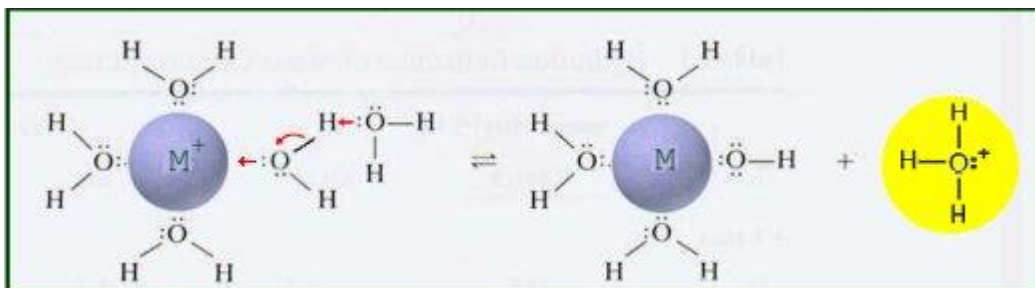
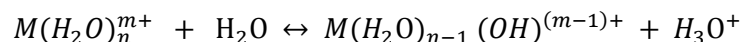


Figura 17- Representação esquemática de reação de equilíbrio da hidrólise de um metal [50].

A água coordenada comporta-se como um ácido de Bronsted-Lowry, ou seja tem tendência para ceder protões. A diferença entre a dissociação da água coordenada e a água normal é facilmente explicada, considerando o efeito indutivo do íon metálico carregado positivamente, o que enfraquece a ligação O-H de uma molécula de água, e a posterior libertação do protão [51].

A primeira etapa de hidrólise é dada genericamente como:



A constante de dissociação, pK_a para esta reação é mais ou menos linearmente relacionada com a razão de carga - tamanho do íon metálico. Os íons com cargas baixas, como Na⁺ são ácidos muito fracos com a hidrólise quase imperceptível [51].

Os grandes íons divalentes como Ca²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ e Pb²⁺ têm um pK_a de 6 ou mais, e normalmente não são classificados como ácidos, mas os íons divalentes pequenos como Be²⁺ sofrem hidrólise extensiva. Por sua vez os íons trivalentes como Al³⁺ e Fe³⁺ são ácidos fracos cujo pK_a é comparável ao do ácido acético.

A hidrólise pode continuar para além do primeiro passo, muitas vezes com a formação de espécies polinucleares, esta tende a aumentar à medida que o pH aumenta, levando em muitos casos, à precipitação de um hidróxido, tais como Al(OH)₃ ou AlO(OH) [51,52].

1.7 ESTADO DE ARTE DE BASES DE SCHIFF COMO SENSORES

1.7.1 Utilização das bases de Schiff como sensores de fluorescência

Alguns estudos foram feitos a cerca de deteção de metais pesados com moléculas fluorescentes, como é o caso de *Neupane et al* [6] que fez o estudo utilizando um dipéptido (DMH) como sensor de fluorescência, sintetizado em fase sólida, mostrando ter uma resposta sensível a Ag(I), Hg(II), e Cu(II). Descreveram a mudança de fluorescência, por afinidade de ligações e limite de deteção para os íons metálicos.

Kou Sogzi et al [7], desenvolveram um método para deteção de vários metais pesados combinando um dispositivo microfluído e sensores químicos fluorescentes, nomeadamente o conjunto do fluoróforo BODIPY com a benzenamina, piridina-2-ylmetil para deteção de Cd²⁺, com a amina 2-piridilmetil (Dpa) para deteção do íon Pb²⁺ e com uma rodamina para deteção de mercúrio, obtendo assim uma plataforma microfluídica adequada para determinar concentrações de íons metálicos superiores aos limites de segurança presentes em efluentes de mineração e descarga industrial. Este método demonstrou ter vantagens em termos de seletividade e alto rendimento para dispositivos de microanálise em sistemas químicos.

1.7.2 Utilização das bases de Schiff como sensores óticos

As propriedades óticas das bases de Schiff têm vindo progressivamente a ser estudadas. Em 1996, Lacroix, Belaa e Ledouz demonstraram propriedades óticas não lineares de segunda ordem para o complexo base de Schiff com vários iões metálicos, como o cobre (II), níquel (II) zinco (II). A base de Schiff sintetizada foi por condensação de diaminomaleonitrilo e 4-dietilamino salicilaldeído [53,54].

Shichao e Guangwen funcionalizaram a base de Schiff BCHB num material mesoporoso, SBA-15 com 3-aminopropiltrióxissilano, para um sensor ótico do ião Zn(II). As caracterizações foram feitas através de difração de raios-X, microscopia eletrónica de transmissão, RMN, espectroscopia de infravermelho e UV\visível de refletância difusa. Os espectros de refletância difusa indicam que a estrutura mesoporosa é hexagonal e ordenada. O material apresentou diferentes propriedades fotoquímicas e reconhecimento seletivo para o Zn^{2+} entre outros [53].

Mais tarde Gradinaru e Forni mostraram que o complexo metal-base de Schiff derivado do precursor tetradentado 1-fenilbunao-1, 3-dionemono S-metilisotiosemicarbazona com o-hidroxibenzaldeído ou o seu derivado fenilazo tem propriedades óticas não lineares (NLO). Verificaram a resposta ótica não linear, através da comparação entre complexos de metais diferentes, com o mesmo ligando substituído-fenilazo e mostraram que a resposta NLO depende muito da configuração eletrónica do centro do metálico [55].

Outro estudo recente de Kamal e Parooi imobilizaram uma base de Schiff numa membrana de agarose para construção de um sensor seletivo para o ião mercúrio. A base de Schiff, (2-sulfanilfenil) etan imidoilo fenol foi utilizada como ionóforo para imobilização sobre uma película transparente de agarose. Foram estudados os efeitos de pH, concentração de ionóforo, força iónica e o tempo de reação sobre a imobilização da base de Schiff. O sensor ótico foi aplicado com sucesso para a determinação de mercúrio numa amálgama e em amostras de água [56].

CAPÍTULO 2

2 SEÇÃO EXPERIMENTAL

2.1 MATERIAL

Devido ao elevado número de reagentes utilizados para o estudo da complexação de metais pesados com bases de Schiff, estes estão representados na tabela 6.

2.1.1 Reagentes

<i>Nome sistemático ou comum</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Massa molecular (g.mol⁻¹)</i>	<i>Fabricante do reagente e lote</i>	<i>Qualidade e/ou grau de pureza (%)</i>
Ácido Clorídrico	HCL	36.46	Merck	37%
Água Milli-Q	H ₂ O	18.01	Milipore Corporation	18,2 MΩ
Acetato de Chumbo (II)	(CH ₃ COO) ₂ Pb .3H ₂ O	379.33	Merck , 70103521	99.0
Álcool isopropílico (Isopropanol)	C ₃ H ₈ O	60.10	JMGSS, 240213	99.9
Cloreto de mercúrio (II)	HgCl ₂	271.50	Merck, 8566222	99.5
Etilenodiamina	C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂	60.10	Aldrich	99.0
Hidróxido de Sódio	NaOH	40.00	Merck	97.0
Nitrato de Cadmio – 4 hidratado	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	308.47	Merck 3779496	99.0
Nitrato de Manganês (II) – 4 hidratado	Mn(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	251.01	Merck, 1109390	98.5
Nitrato de Zinco- 6 hidratado	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	297.47	Merck 3885144	99.5

Tabela 6- Reagentes utilizados para o estudo síntese e caracterização das bases de Schiff com os estudos foto-físicos associados.

Os reagentes não necessitaram de ser purificados, tendo a pureza adequada para as sínteses e análise do trabalho.

2.1.2 Equipamentos

- Espectrofotômetro UV\Visível Shimadzu UV-2450;
- Epectrofluorímetro Jobin Yvon-Spex-Fluorolog 3-2,2;
- Medidor de pH Crison micro pH2006;
- Sonificador Sonorex TK52;
- Espectrômetro de RMN Bruker AMX 400.

2.2 METODOLOGIA SINTÉTICA

2.2.1 Síntese das bases de Schiff

Os ligantes salen foram obtidos por reação de condensação do grupo amino (-NH₂) de várias aminas com o grupo carbonilo (C=O) de 1-hidroxialdeídos aromáticos, com o método de ultrassons.

Os ligantes salen sintetizados foram:

- N,N'-bis [salicilideno]-1,2-diaminoetano,
- N,N'-[5-bromosalicilideno]-1,2-diaminoetano,
- N,N'-[5-hidroxifenilideno]-1,2-diaminoetano,
- N,N'-bis [salicilideno]-1,2-diaminopropano,
- N,N'-bis [salicilideno]-1,2-diaminobutano.

Com o uso da técnica de ultrassons, o tempo de reação é mais pequeno, relação energia/economia mais baixa e é mais fácil o isolamento dos produtos [57].

Nas reações de síntese das cinco bases de Schiff estudadas, em todas elas ocorre o ataque nucleófilo da amina ao carbono do aldeído e perde-se uma molécula de água. Os produtos obtidos tiveram rendimentos de cerca de 70%.

As reações gerais e o procedimento experimental para a síntese das bases de Schiff vão ser descritas a seguir.

O procedimento de síntese usual para obter este tipo de ligandos é com a reação de diamina com um hidroxialdeído aromático na proporção 2:1 em etanol ou refluxo de tolueno, geralmente na presença de um absorvente de água, como a sílica, sulfato de sódio, alumina e ortoformato de trietilo, entre outros [57].

N,N'-bis [salicilideno]-1,2-diaminoetano ou salen

Colocou-se num erlenmyer, 5 ml de solvente etanol, 2 mmol de etilenodiamina e 4 mmol de salicilaldeído. Adicionou-se um pouco de sílica, ~1g, para catalisar a reação e para absorver água proveniente da reação. Observou-se instantaneamente cor amarelada. O evoluir da reação foi controlado por TLC.

O preparado levou-se para um sonificador durante, pelo menos 30 minutos. E foi posteriormente filtrado por vácuo e seco.

A reação geral para a formação desta base de Schiff pode ser descrita por :

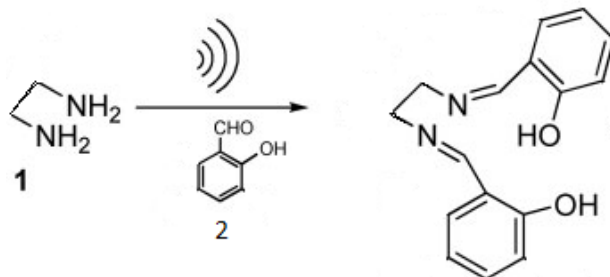


Figura 18- Reação entre etilenodiamina e salicilaldeído, na relação 1:2, respetivamente.

N,N'-[5-bromosalicilideno]-1,2-diaminoetano ou di-bromo salen

Colocou-se num erlenmyer, 5 ml de solvente etanol, 2 mmol de etilenodiamina e 4mmol de 5-bromosalicilaldeído. Adicionou-se um pouco de sílica, $\sim 1g$, para catalisar a reação e para absorver água proveniente da reação. Observou-se instantaneamente cor amarelada. O evoluir da reação foi controlado por TLC.

O preparado levou-se para um sonificador durante, pelo menos 30 minutos. E foi posteriormente filtrado por vácuo e seco.

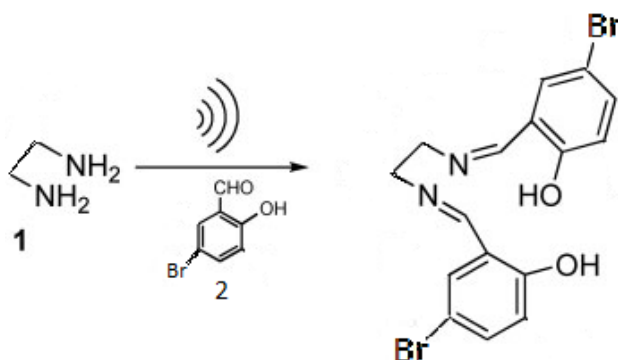


Figura 19- Reação entre etilenodiamina e 5-bromosalicilaldeído, na relação 1:2, respetivamente.

N,N'-[5- hidroxifenilideno]-1,2-diaminoetano ou di-metil salen

Colocou-se num erlenmyer, 5 ml de solvente etanol, 2 mmol de etilenodiamina e 4 mmol de 5-hidroxifenilaldeído. Adicionou-se um pouco de sílica, $\sim 1g$, para catalisar a reação e para absorver água proveniente da reação. Observou-se instantaneamente cor amarelada. O evoluir da reação foi controlado por TLC.

O preparado levou-se para um sonificador durante, pelo menos 30 minutos. E foi posteriormente filtrado por vácuo e seco.

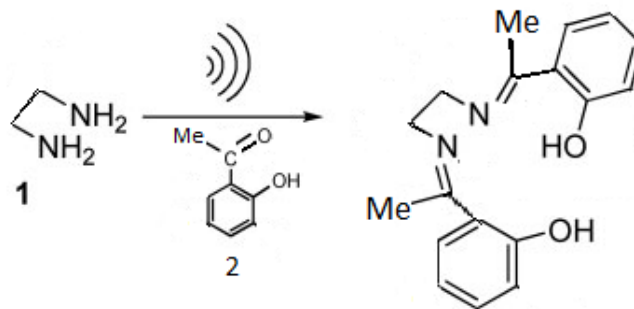


Figura 20- Reação entre etilenodiamina e 2-hidroxiacetilsalicilaldeído, na relação 1:2, respetivamente.

N,N'-bis [salicilideno]-1,2-diaminopropano ou salen diaminopropano

Colocou-se num erlenmyer, 5 ml de solvente etanol, 2 mmol de diaminopropano e 4 mmol de Salicilaldeído. Adicionou-se um pouco de sílica, $\sim 1g$, catalisar a reação e para absorver água proveniente da reação. Observou-se instantaneamente cor amarelada. O evoluir da reação foi controlado por TLC.

O preparado levou-se para um sonificador durante, pelo menos 30 minutos. E foi posteriormente filtrado por vácuo e seco. O ligando foi depois caracterizado por 1H -RMN, com o equipamento Bruker AMX 400 em solução de D_2O (Figura 106 em anexo).

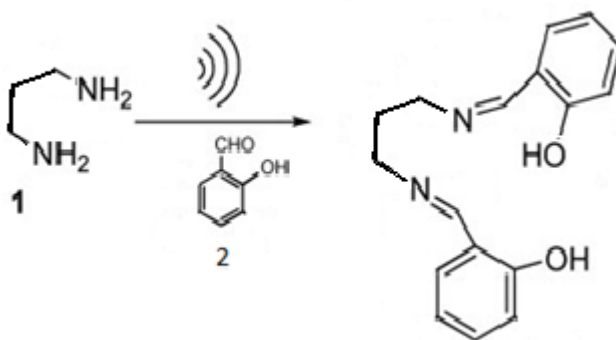


Figura 21- Reação entre 1,3 - diaminopropano e salicilaldeído, na relação 1:2, respetivamente.

N,N'-bis [salicilideno]-1,2-diaminobutano ou salen diaminobutano

Colocou-se num erlenmyer, 5 ml de solvente etanol, 2 mmol de diaminobutano e 4 mmol de salicilaldeído. Adicionou-se um pouco de sílica, $\sim 1g$, para catalisar a reação. Observou-se instantaneamente cor amarelada. O evoluir da reação foi controlado por TLC.

O preparado levou-se para um sonificador durante, pelo menos 30 minutos. E foi posteriormente filtrado por vácuo e seco.

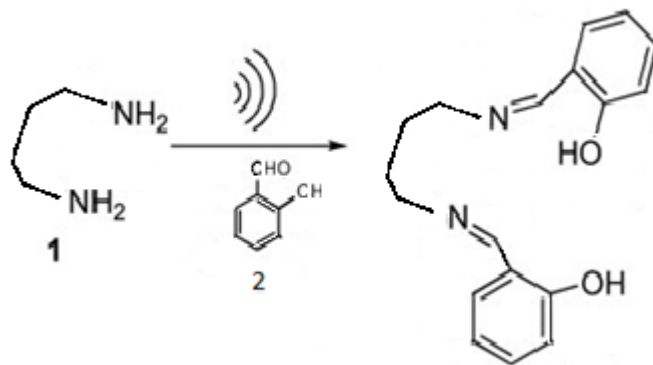


Figura 22- Reação entre diaminobutano e salicilaldeído, na relação 1:2, respetivamente.

Verificou-se que algumas sínteses, não formavam instantaneamente o precipitado cristalino. Então aplicou-se o método de adição de solvente com mais afinidade e depois solvente com menos afinidade para tentar assim formar o precipitado.

Para controlar o evoluir da reação das sínteses, usou-se o TLC, na qual a fase estacionária usada foi sílica (polar) em base alumina. As bases de Schiff são pouco polares.

O ligando foi depois caracterizado por $^1\text{H-RMN}$, com o equipamento Bruker AMX 400 em solução de D_2O , (Figura107 em anexo).

Separação por Coluna Cromatográfica

Procedeu-se à purificação da base de Schiff com a técnica de separação cromatográfica, permitindo assim um maior rendimento de reação, ($\eta(\%) > 70\%$). Para a maioria das bases de Schiff, a proporção de eluente mais eficaz para fazer a separação com coluna cromatográfica, foi acetato e hexano na proporção 1:3, respetivamente.

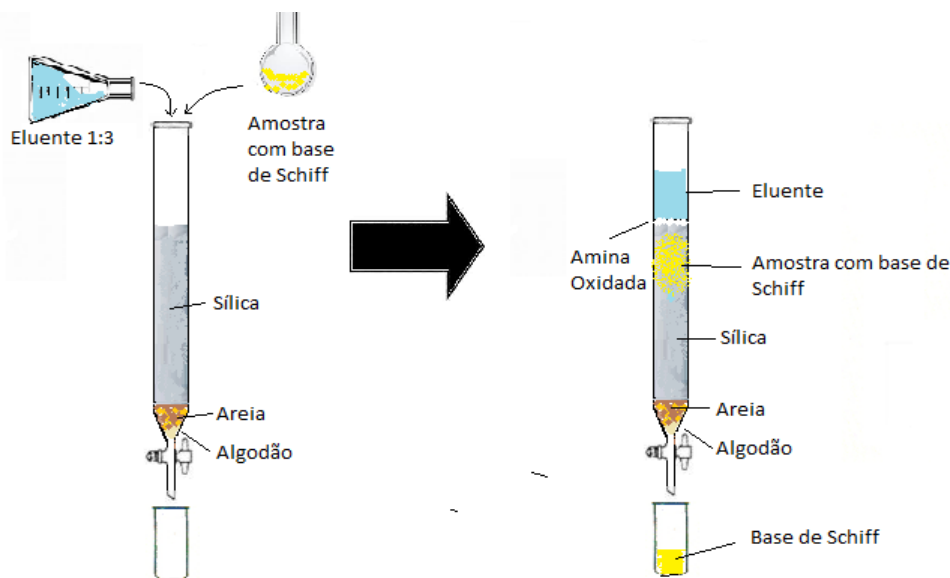


Figura 23- Esquema de separação cromatográfica para obter base de Schiff.

2.2.2 Preparação dos complexos metal-ligando.

Para o estudo da complexação metal-ligando, preparam-se duas soluções: uma com uma determinada concentração de um íon metálico e outra solução contendo o ligando.

As soluções das bases de Schiff (ligandos) foram preparadas de modo a obter diferentes concentrações, dissolvendo a quantidade adequada de água Milli-Q e de isopropanol, uma vez que as bases de Schiff em estudo não se dissolvem totalmente em água. Estas apresentavam em solução um pH de 7,5.

Para as soluções de metais pesados, a estas foi-lhes adicionada água Milli-Q para obter as cinco concentrações: 0 M, 1×10^{-5} M, $2,5 \times 10^{-5}$ M, 5×10^{-5} M, $7,5 \times 10^{-5}$ M, 1×10^{-4} M, 2×10^{-4} M.

O pH foi posteriormente ajustado para valores abaixo de pH 7 para que não haja formação de hidróxidos e conseqüentemente precipitação da solução.

2.3 MÉTODOS E TÉCNICAS ANALÍTICAS

As técnicas espectroscópicas têm vindo a ser utilizadas em inúmeros estudos de deteção de metais pesados [6, 7, 53], permitindo uma caracterização dos processos quer a nível da identificação de intermediários na reação como a nível da quantificação.

A espectroscopia de UV\Visível é, sem dúvida, uma técnica muito útil para o estudo dos complexos metal-ligando formados, permitindo caracterizar e determinar a concentração do complexo formado em solução.

As técnicas aplicadas na caracterização de metais pesados usadas neste estudo foram a espectroscopia de UV\Visível e de Fluorescência.

2.3.1 Métodos de caracterização dos complexos metal-ligando

As características que devem ser estudadas e controladas são essencialmente a capacidade de complexação dos metais pesados à base de Schiff e a deteção de hidrólise, que é um factor não desejado experimentalmente para o estudo da interação metal-ligando.

2.3.1.1 Espectroscopia de Absorção UV/Visível

A espectroscopia de absorção molecular nas regiões do ultravioleta e visível envolve a absorção de radiação eletromagnética por parte das moléculas, na região do espectro cujo comprimento de onda se situa entre os 200 nm e os 800 nm. Este fenómeno de absorção resulta das transições eletrónicas que ocorrem entre o estado fundamental de uma molécula e os estados de energia superiores. Esta é uma das técnicas mais aplicadas em determinações analíticas, nas mais diversas áreas. É utilizada para a determinação quantitativa de compostos orgânicos e inorgânicos [58].

Quando um feixe de radiação UV\Visível incide na molécula, ela absorve energia e

consequentemente um elétron é transferido do estado fundamental para uma orbital de maior energia. Portanto, esta técnica baseia-se na energia de excitação necessária para a transição entre orbitais HOMO e LUMO (ou orbitais de maior energia) que permite obter informação sobre a estrutura do sistema.

O diagrama seguinte mostra as possíveis transições que podem ocorrer numa molécula orgânica, aquando da excitação.

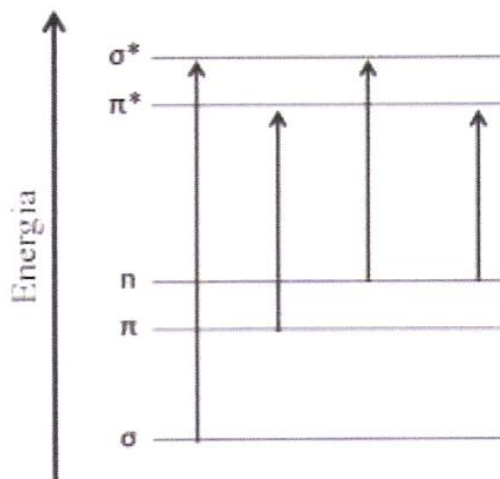


Figura 24- Diagrama das transições eletrônicas das moléculas [59].

As transições mais importantes para a espectroscopia UV\Visível são as transições $\pi \rightarrow \pi^*$ que ocorrem em compostos que contêm um grupo funcional insaturado, envolvendo coeficientes de absorção molar relativamente elevados ($1000 < \epsilon < 100\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), cujas bandas podem ser vistas no UV próximo ($\lambda_{\text{máx}} = 200 - 700\text{ nm}$) e as transições $n \rightarrow \pi^*$ são observadas em compostos com orbitais π e heteroátomos com elétrons não-ligantes. As suas bandas são facilmente detetadas no UV próximo e visível, mas têm coeficientes de absorção molar menores em relação às transições $\pi \rightarrow \pi^*$, cerca de 10 a $100\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$ [59, 60].

Do ponto de vista prático, quando a luz atravessa ou é refletida para a amostra, a quantidade de luz absorvida é expressa em termos de transmitância (T) ou absorvância (A) como mostra a equação 2.1, onde ϵ é o coeficiente de absorção molar ($\text{M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$), l (cm^{-1}) corresponde ao caminho ótico do feixe através da amostra e c (M) é a concentração da substância absorvente, I e I_0 correspondem à intensidade de luz transmitida e incidente, respetivamente.

A lei de Lambert-Beer estabelece uma relação matemática entre a absorvância (ou transmitância) medida, a largura da amostra e a concentração das espécies absorventes. Assim podemos concluir que a absorvância de uma solução é diretamente proporcional à concentração da espécie absorvente quando se fixa o comprimento do percurso [59, 60].

$$T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \Leftrightarrow A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \epsilon lc \quad (2.1)$$

Os espectros UV\Visível são obtidos com um espectrofotômetro e consistem num gráfico de absorvância (ou transmitância) em função do comprimento de onda. As características principais de uma banda de absorção são a sua posição e intensidade. A posição de absorção corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia é igual à necessária para que ocorra a transição eletrônica. Já a intensidade de absorção depende essencialmente de dois factores, da probabilidade de transição e da simetria das orbitais moleculares [60].

Para este estudo, obtiveram-se os espectros UV\Visível das soluções das bases de Schiff do tipo salen com várias concentrações do solvente isopropanol, através do espectrofotômetro Shimadzu UV-2450 ilustrado na Figura 25, equipado com um monocromador e um sistema ótico de feixe duplo. Foram obtidos os espectros completos para o comprimento de onda compreendido entre 200 nm - 800 nm de cada amostra e os valores de absorvância foram registados para o comprimento de onda selecionado.



Figura 25- Espectrofotômetro UV\Visível Shimadzu UV-2450.

A característica mais importante deste instrumento é a seleção de radiações monocromáticas, o que possibilita inúmeras determinações quantitativas regidas pela lei de Beer-Lambert.

Princípio de Frank-Condon.

A energia associada a uma distribuição da nuvem eletrônica correspondente a uma orbital molecular e depende também da distribuição espacial dos núcleos dos vários átomos da molécula. Por exemplo, o comprimento de uma ligação depende da densidade eletrônica entre os átomos envolvidos e esta é diferente nas várias orbitais moleculares. A absorção de radiação é um processo muito rápido quando comparado com os movimentos dos átomos na molécula pelo que após

absorção da radiação a molécula encontra-se maioritariamente num nível vibracional do estado eletrónico excitado, do que no estado fundamental.

Na Figura 26, vemos que a probabilidade de transição entre o nível fundamenta E_0 e o excitado E_1 é máxima entre o nível vibracional fundamental de E_0 (o mais populado em equilíbrio) e o nível vibracional 2 de E_1 pois a sobreposição da função de onda destes dois níveis vibracionais é superior. A relaxação para o nível vibracional fundamental de E_1 ocorre rapidamente. O decaimento de E_1 para E_0 dá-se de $v=0$ de E_1 para $v=2$ de E_0 .

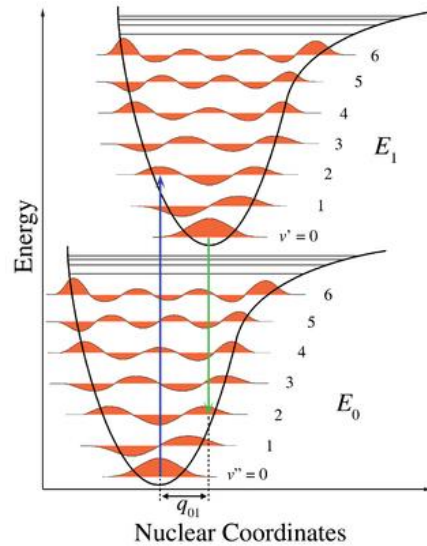


Figura 26- Diagrama de energia para o Princípio de Franck-Condon [61].

Existe sempre alguma sobreposição com os outros níveis vibracionais vizinhos e o espectro de absorção (e de emissão) apresenta várias bandas correspondentes à energia necessária para excitar para os diferentes níveis vibracionais. A intensidade relativa das várias bandas possui informação relativamente à estrutura da molécula nos diferentes níveis eletrónicos, como está representado na Figura 27.

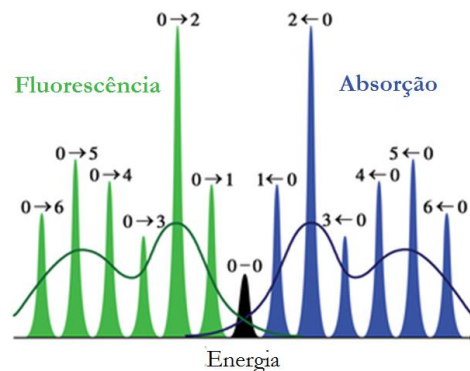


Figura 27- Representação esquemática dos espectros de absorção e fluorescência correspondentes ao diagrama de energia da Figura 26 [61].

2.3.1.2 Espectroscopia de fluorescência

Uma molécula no estado fundamental (S_0) pode ser excitada para um estado eletrônico de energia superior (S_n) pela absorção de luz. No estado excitado a molécula é em termos energéticos instável em relação ao estado fundamental. Se a molécula não se rearranjar ou fragmentar, tem de perder o excesso de energia para regressar ao estado fundamental [62].

A energia de excitação pode ser dissipada sob vários modos, nomeadamente por processos radiativos ou não-radiativos, os quais são usualmente ilustrados pelo digrama de Jablonski representado na Figura 28.

Os processos radiativos são geralmente classificados como fenómenos de luminescência, em que uma molécula eletronicamente excitada pode perder energia de excitação pela emissão de radiação eletromagnética. Dentro da luminescência podemos distinguir dois processos principais: a fluorescência e a fosforescência, dependendo da natureza do estado excitado. A fluorescência distingue-se da fosforescência pelo simples facto da fluorescência se tratar de um processo de emissão radiativa entre dois estados eletrónicos com a mesma multiplicidade de spin, isto é, entre o estado singleto de menor energia (S_1) e o estado fundamental (S_0). Assim, o seu retorno ao estado fundamental tende a ocorrer rapidamente, cuja velocidade é tipicamente na ordem de 10^{-9} segundos. A fosforescência, essa, envolve também dois estados eletrónicos mas de multiplicidade de spins diferentes. Isto leva a transições com velocidades lentas, que podem ser de aproximadamente 1 segundo, pois trata-se de transições proibidas.

Os processos não-radiativos envolvem a transição de um estado eletrônico para outro, sem emissão de radiação eletromagnética. Assim, de acordo com a multiplicidade de spin pode ocorrer conversão interna (CI) quando há transição entre dois estados com a mesma multiplicidade de spin sem emissão do fóton ($S_n \rightarrow S_0$). A conversão intersistemas (CIS) também é um processo não radiativo, pois ocorre transferência de elétrões entre estados de diferentes multiplicidades de spin ($T_n \rightarrow S_0$). Também pode ocorrer relaxação vibracional, na qual a molécula excitada perde rapidamente o excesso de energia vibracional devido às colisões com outras moléculas, o que se manifesta por libertação de calor [62,63].

A espectroscopia de fluorescência também chamada de fluorimetria é um tipo de espectroscopia eletromagnética que permite analisar a luz emitida de uma amostra. Esta fornece informação estrutural, que conjugada com a elevada sensibilidade do método é importante em análise quantitativa e qualitativa [63].

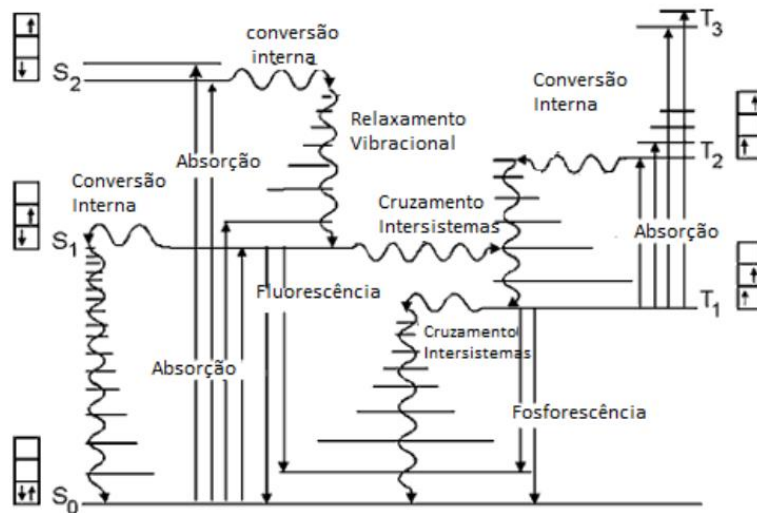


Figura 28- Diagrama de Jablonski [adaptado de 64].

Os instrumentos para medir a fluorescência são os fluorímetros. A radiação de excitação passa através de um monocromador, ou filtro, e em seguida pela amostra. A radiação é emitida em todas as direções, passa por monocromadores e é detetada a um ângulo de 90°, em relação ao feixe incidente, no caso de soluções.

Os espectros de emissão e excitação foram obtidos através do espectrofluorímetro Jobin Yvon-Spex-Fluorolog 3-2,2, ilustrado na Figura 29. Todos os espectros foram efetuados com fendas de excitação de 2.0 mm e 2.0 mm na emissão, sendo usadas células de quatro faces com percurso óptico de 1 cm.



Figura 29- Epectrofluorímetro Jobin Yvon-Spex-Fluorolog 3-2,2.

CAPÍTULO 3

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 HIDRÓLISE DAS BASES DE SCHIFF

Para a aplicação de bases de Schiff como sondas óticas, é necessário que haja estabilização dos compostos em relação ao efeito de hidrólise. Como os iões metálicos pesados a ser analisados geralmente estão presentes em água. O estudo inicial envolve a determinação da estabilidade das bases de Schiff em relação à hidrólise em função do solvente, com misturas de água e o solvente polar isopropanol.

Inicialmente foram preparadas soluções da base de Schiff salen com várias concentrações do solvente isopropanol, nomeadamente em 5%, 25%, 50%, 75% e 95% 100% e com este procedimento verificou-se que todas as soluções, excepto a de 95% e 100% apresentavam bastante instabilidade, ou seja, as propriedades luminescentes do composto salen são modificadas à medida que o tempo passa após a preparação da solução. Uma explicação para este facto é a reacção ser lenta e/ou pela presença de outras reacções, tais como a hidrólise do salen, invertendo assim o sentido da reacção.

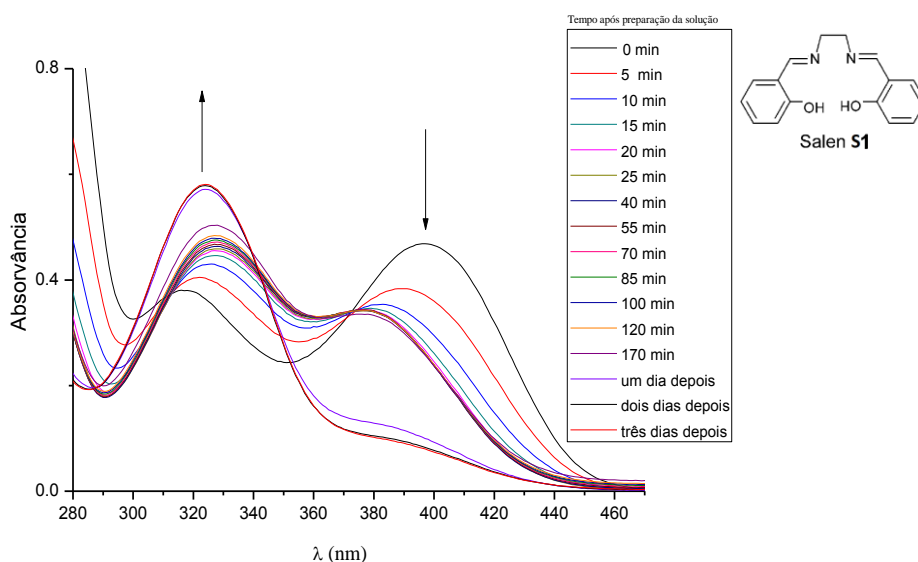


Figura 30- Espectros de absorção de uma solução de salen S1 em 5% de isopropanol ($8,22 \times 10^{-5}$ M).

Pelo espectro de absorção na Figura 30, visualiza-se duas bandas. Uma banda correspondente ao estado S_1 a maior comprimento de onda, 400nm logo menor energia e outra banda correspondente ao estado singleto S_2 a 325nm de maior energia.

Da análise das bandas verifica-se que o composto salen em 5% de isopropanol/água é instável ao longo do tempo, ou seja, após preparação da solução, ocorre deslocamento no comprimento de onda de absorção máxima que é consequência da hidrólise dos grupos C=N do salen. Observou-se, que só no dia a seguir após preparação da solução é que esta começava a estabilizar por completo.

De seguida apresentam-se os espectros de absorção para as restantes concentrações de isopropanol, 25%, 50%, 75%, 95% e 100%. Permitindo justificar, que com o aumento da

concentração de solvente isopropanol e a consequente diminuição percentual e água em solução, vai ocorrer diminuição da hidrólise no sistema.

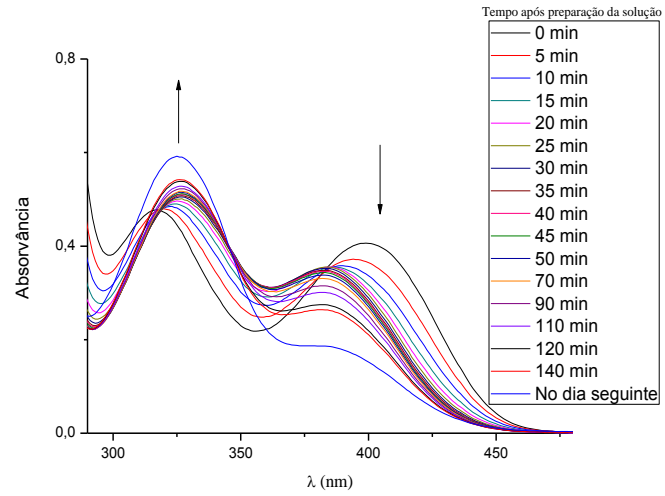


Figura 31- Espectros de absorção de uma solução de salen S1 em 25% de isopropanol ($8,30 \times 10^{-5}$ M).

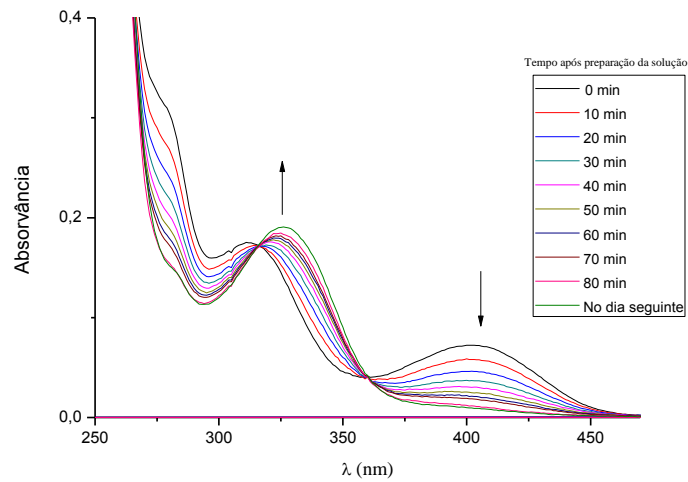


Figura 32- Espectros de absorção de uma solução de salen S1 ($8,23 \times 10^{-5}$ M) em 50% de isopropanol.

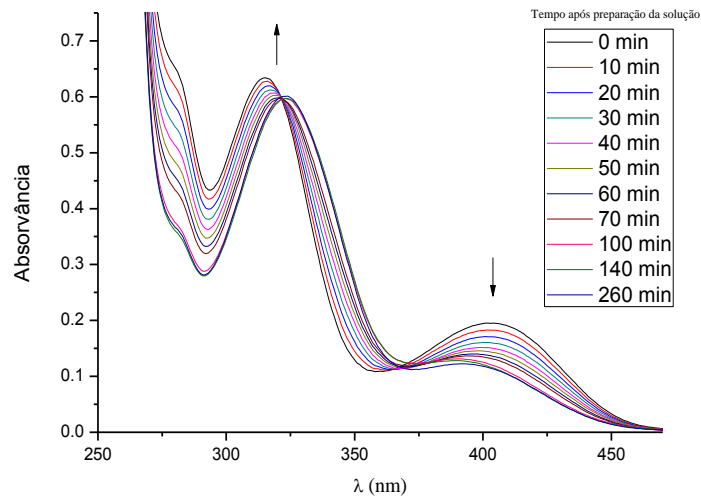


Figura 33- Espectros de absorção de uma solução de salen S1 75% ($8,24 \times 10^{-5}$ M) com isopropanol.

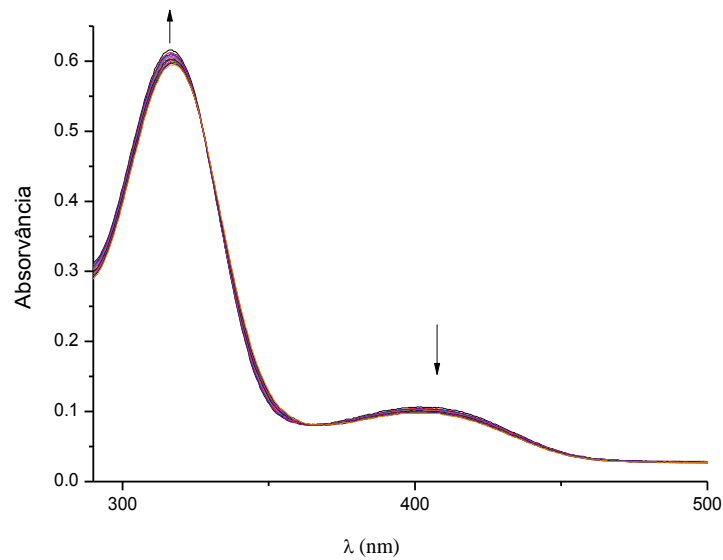


Figura 34- Espectros de absorção de uma solução salen S1 ($7,84 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol sem adição de metal, obtidos de 10 em 10 minutos ($t_{\text{total}}=120$ min).

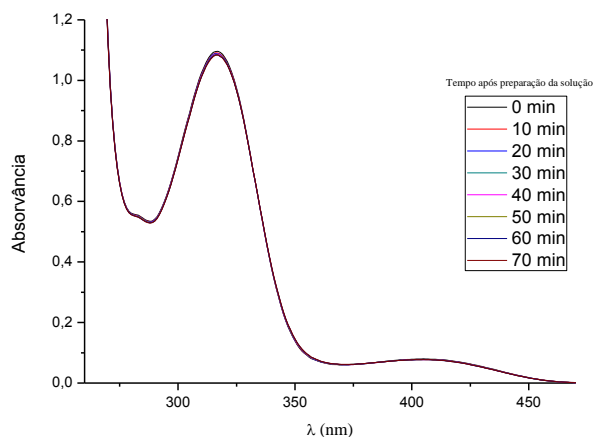


Figura 35- Espectros de absorção de uma solução de salen, S1 ($8,21 \times 10^{-5}$ M) em 100% de isopropanol obtidos 10 em 10 minutos ($t_{\text{total}}=70$ min).

Concluiu-se com esta análise, que a quantidade de solvente que confere mais estabilidade ao sistema é a de 95%, exceto claro com 100% de isopropanol, uma vez que o sistema não contém água. Mas como é necessário ter água na solução, para aplicações práticas de análise de efluentes esta percentagem de solvente não pode ser utilizada.

Seguidamente foi feito o mesmo estudo para as restantes bases de Schiff, com a quantidade percentual de 95% de solvente, que foi a que demonstrou ser mais estável, ou seja, que sofre menos hidrólise e que também permite ter água em solução.

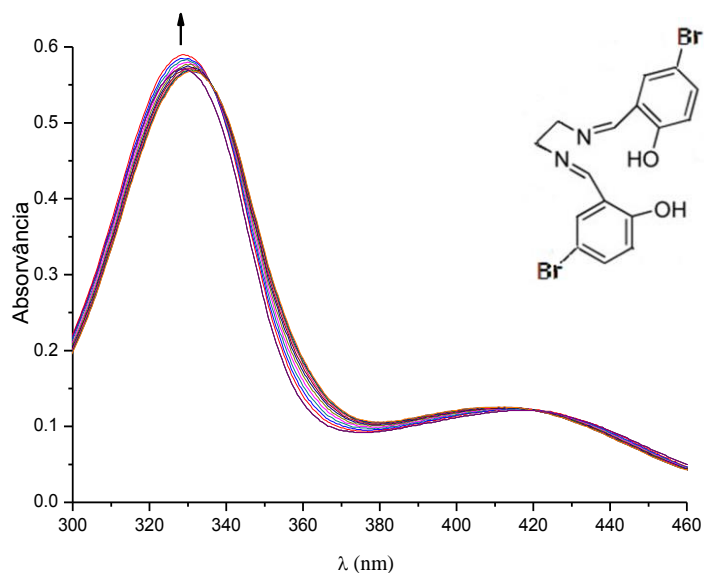


Figura 36- Espectros de absorção de uma solução di-bromo salen, S2 ($5,62 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol obtidos 10 em 10 minutos ($t_{\text{total}}=130$ min).

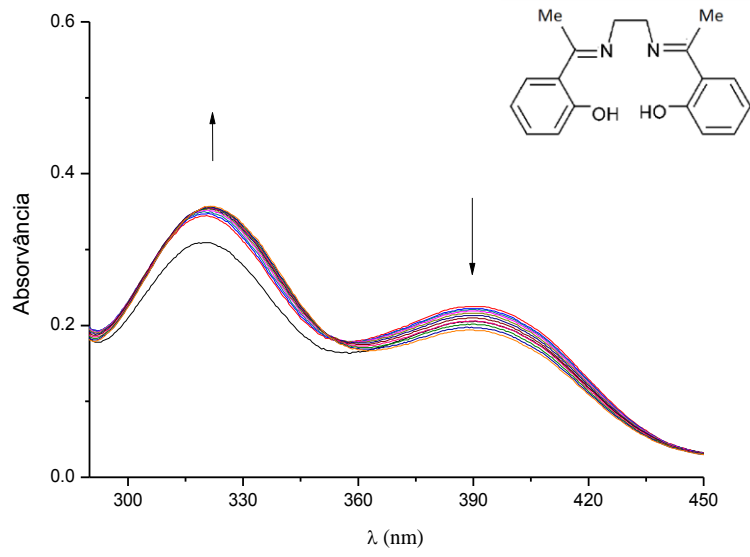


Figura 37- Espectros de absorção de uma solução de di-metil salen, S3 ($6,76 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol obtidos 10 em 10 minutos ($t_{\text{total}}=120$ min).

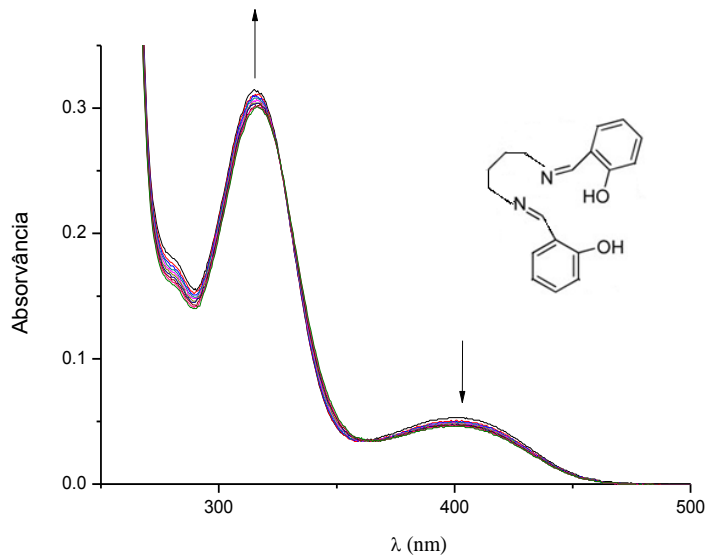


Figura 38- Espectros de absorção de uma solução de salen diaminopropano, S4, ($8,50 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol obtidos 10 em 10 minutos ($t_{\text{total}}=100$ min).

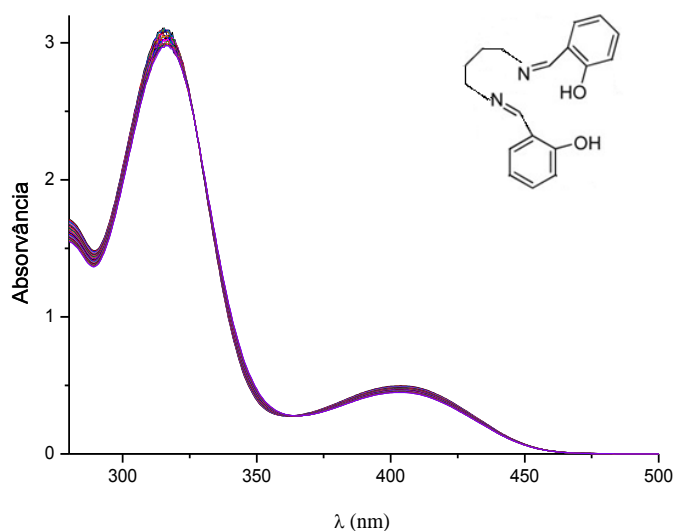


Figura 39- Espectros de absorção de uma solução de salen diaminobutano, S5 ($7,76 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol obtidos de 5 em 5 minutos ($t_{\text{total}}=145$ min).

Obteve-se resultados similares, em relação à estabilidade para as restantes bases de Schiff, como se verifica pelos espectros de absorção anteriores, sendo que a base de Schiff menos estável, ou seja, a que sofre mais hidrólise para a quantidade de 95% de solvente isopropanol em água, foi a base di-metil salen. Isto porque os grupos metilo vão fazer uma distribuição dos eletrões π da ligação C=N, enfraquecendo-a.

3.2 INTENSIDADE DE FLUORESCÊNCIA DE COMPLEXOS METÁLICOS DAS BASES DE SCHIFF EM FUNÇÃO DO METAL

Posteriormente passou-se ao estudo fotofísico da complexação das várias bases de Schiff com adição de iões metálicos, nomeadamente: zinco (II); cádmio (II); mercúrio (II); chumbo (II) e manganês (II).

A distribuição dos ligantes ou bases de Schiff ao redor do ião metálico central está coordenada de acordo com a repulsão mútua entre os ligantes e o impedimento estereoquímico dos ligantes polidentados. O arranjo dos ligantes ao redor do ião metálico central e os efeitos nas propriedades de fluorescência, podem ser influenciados por:

- Tamanho do ligante;
- Raio iônico de metal;
- Número de coordenação;
- Efeito do átomo pesado;
- Natureza do anião;
- Grau de complexação;
- Efeito quenching.

Para ser mais perceptível a compreensão dos fatores que conduzem às diferenças quando ocorre complexação com os metais, estão ilustradas na Figura 40, as cinco estruturas moleculares de derivados de salen estudadas.

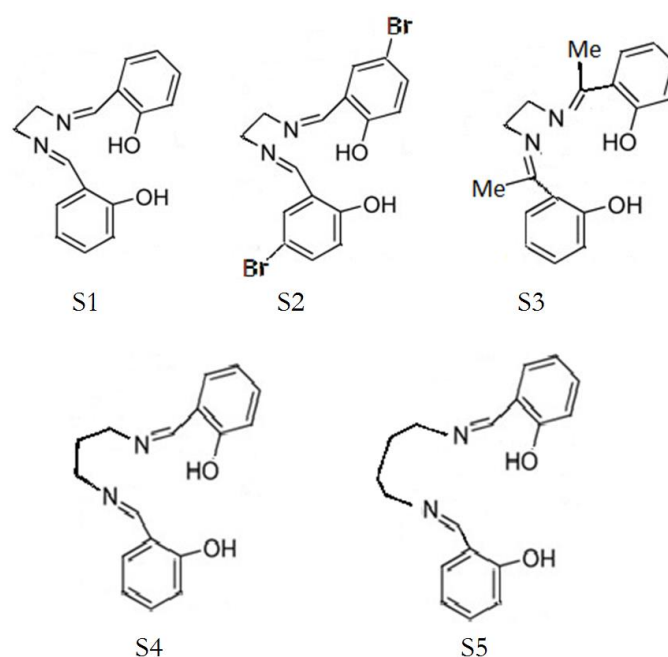


Figura 40- Estrutura molecular das cinco bases de Schiff estudadas. S1 ou N,N'-bis [salicilideno]-1,2-diaminoetano; S2 ou N,N'- [5-bromosalicilideno] -1,2-diaminoetano; S3 ou N,N'- [5- hidroxifenilideno] -1,2-diaminoetano; S4 ou N,N'- bis [salicilideno] -1,2-diaminopropano; S5 ou N,N'- bis [salicilideno] -1,2-diaminobutano.

Este estudo da complexação de metais pesados com várias bases de Schiff, foi obtido com o auxílio de duas técnicas espectroscópicas, a absorção no UV/ visível e fluorescência.

Começando pelo metal zinco (II), verifica-se que a base de Schiff com mais seletividade para este íon metálico é o ligante N,N'-bis [salicilideno]-1,2-diaminobutano. Verifica-se que com o aumento concentração do íon metálico a intensidade de fluorescência também aumenta, como se pode ver pela Figura 41, o que nos indica que há formação do complexo.

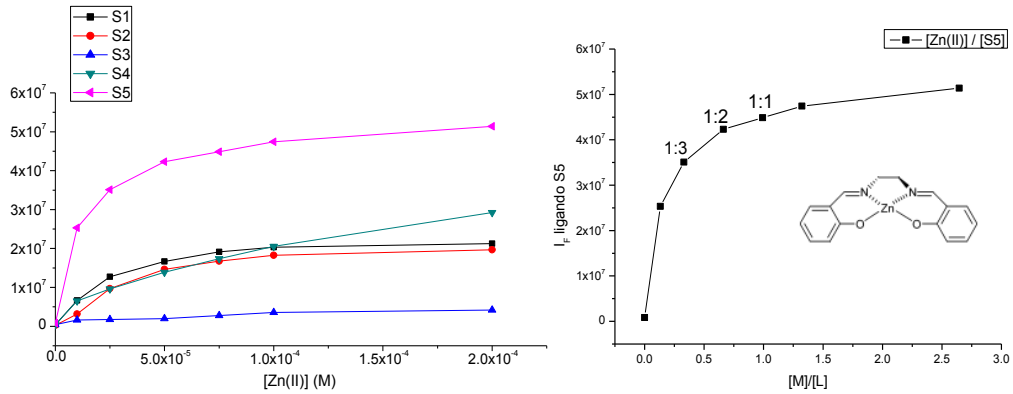


Figura 41- Intensidade de fluorescência das bases de Schiff em função da concentração de Zn(II), para as bases de Schiff salen, 7.84×10^{-5} M (S1, quadrados); para N,N'-[5-bromosalicilideno]-1,2-diaminoetano, 5.62×10^{-5} M (S2, círculos); N,N'-[5-hidroxifenilideno]-1,2- diaminoetano, 7.97×10^{-5} M (S3, triângulos); salen diaminopropano, 8.36×10^{-5} M (S4, triângulos verde) e base N,N'-bis [salicilideno]-1,2-diaminobutano, 7.56×10^{-5} M (S5, triângulos rosa) em 95% de isopropanol. Na figura à direita estão os valores para as estequiometrias do M:L sendo que, $[Zn(II)] / S5 = 1$ para estequiometria 1:1 M:L, 0,5 para estequiometria 1:2 M:L e 0,33 para estequiometria 1:3 M:L.

A seguir está representado o espectro de emissão normalizado para a base de Schiff S5 (7.56×10^{-5} M), com e sem adição de Zn(II). Através do espectro pode-se visualizar o efeito de complexação e as propriedades de fluorescência do sistema. Verifica-se que ocorre um desvio para comprimento de onda maiores, quando se adiciona Zn(II).

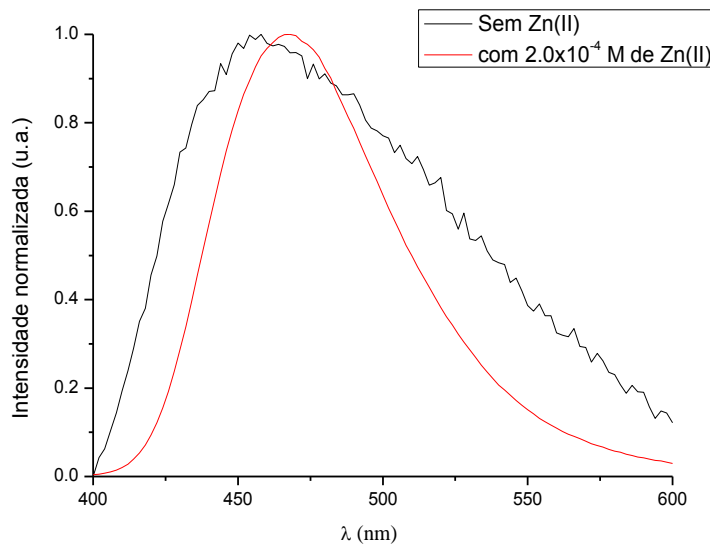


Figura 42- Espectros de emissão normalizados ($\lambda_{excitação}=321$ nm) de uma solução de S5 (7.56×10^{-5} M) em 95% de isopropanol com e sem adição de Zn(II).

Para o íon metálico Cd(II), também se verifica o aumento de fluorescência com o aumento da concentração do íon. Sendo que o ligando mais seletivo para este metal é a base de Schiff di-metil salen ou N,N'-[5-hidroxifenilideno]-1,2- diaminoetano como se pode ver na Figura 43.

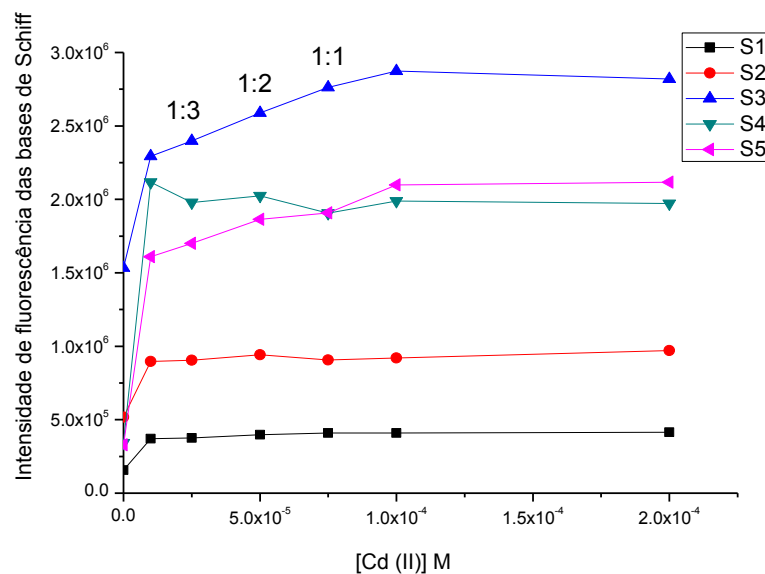


Figura 43- Intensidade de fluorescência das bases de Schiff em função da concentração de Cd(II), para as bases de Schiff salen, 8.96×10^{-5} M (quadrados); para N,N'-[5-bromosalicilideno]-1,2-diaminoetano, 7.68×10^{-5} M (círculos); N,N'-[5-hidroxifenilideno]-1,2-diaminoetano, 7.42×10^{-5} M (triângulos azuis); salen diaminopropano, 8.2×10^{-5} M (triângulos verde) e salen diaminobutano, 7.04×10^{-5} M (triângulos rosa) em 95% de isopropanol. Está também representada na figura os valores para as estequiometrias do M:L sendo que, $[Cd(II)] / S3 = 1$ para estequiometria 1:1 M:L, 0.62 para estequiometria 1:2 M:L e 0,31 para estequiometria 1:3 M:L.

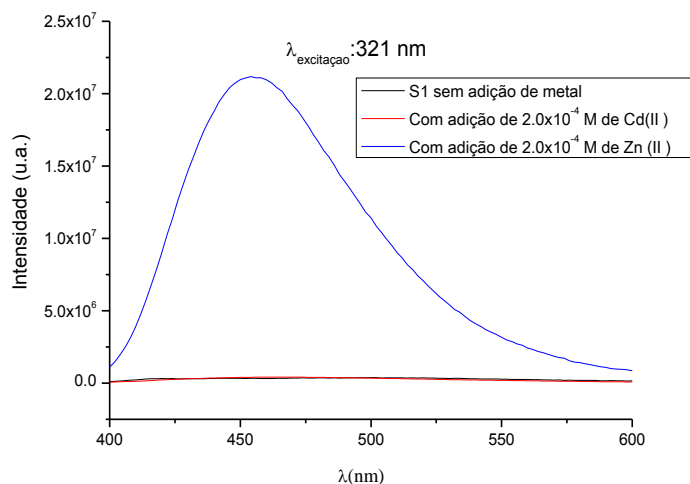


Figura 44- Comparação dos espectros de emissão ($\lambda_{excitação}=321$ nm), não normalizados dos complexos de Zn(II) e Cd(II) com o ligando S1 (7.84×10^{-5} M) em 95% de isopropanol.

A fluorescência da base de Schiff S1 com Cd(II) (quadrados, Figura 43) tem menor intensidade, quando comparando com o complexo com o ião metálico Zn(II) como pode ser visto pelo espectros de emissão da Figura 44.

Podem ocorrer vários efeitos para explicar estas diferenças nas intensidades. Um tem haver com o facto de o ião metálico cádmio ter peso atómico maior que o Zn(II), 112.41u e 65.39u

respetivamente, o que conseqüentemente facilita a desativação não-radiativa. Outro factor pode estar relacionado com a intensidade de fluorescência total do Cd(II) ser menor do que com o ião Zn(II), devido a diferenças na estrutura. Outro factor intrínseco é o balanço entre a complexação e o peso atômico dos dois metais, Zn(II) e Cd(II).

Em comparação com o metal Zn(II). Da Figura 43, é possível ver que os valores para as intensidades de fluorescência não variam muito com o aumento das concentrações para o Cd(II). Isto tem a ver com o facto da complexação que está a ocorrer ser mais fraca para o Cd(II), uma vez que os raios iónicos têm dimensões diferentes (0.74 Å para o Zn(II) e 0.92 Å para o Cd(II)) para um número de coordenação, 4.

A diferença no comportamento de Zn(II) e Cd(II) com a mesma base de Schiff formada em solução pode ser utilizada para distinguir esses iões.

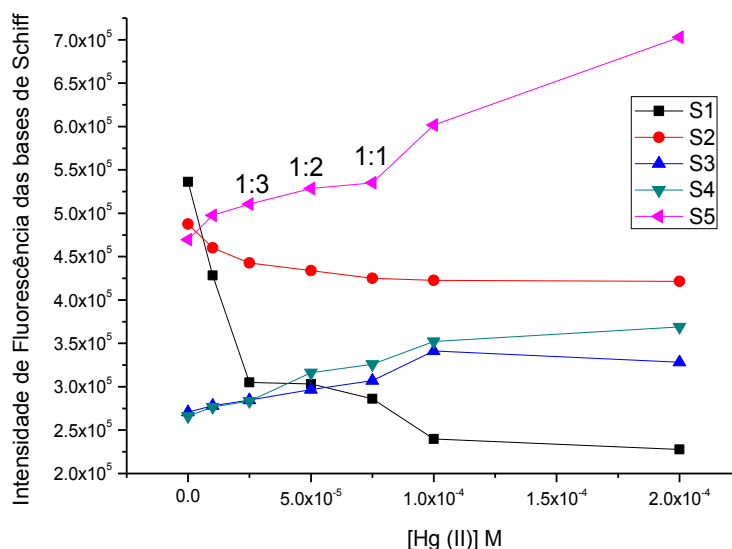


Figura 45- Intensidade de fluorescência das bases de Schiff em função da concentração de Hg(II), para as bases de Schiff salen, 8.8×10^{-5} M (quadrados); para N,N'-[5-bromosalicilideno]-1,2-diaminoetano, 5.4×10^{-5} M (círculos); N,N'-[5-hidroxifenilideno]-1,2-diaminoetano, 5.4×10^{-5} M (triângulos); salen diaminopropano, 9.2×10^{-5} M (triângulos verde) e salen diaminobutano, 7.56×10^{-5} M (triângulos rosa) em 95% de isopropanol. Está também representada na figura os valores para as estequiometrias do M:L sendo que, [Hg(II)] / S5 = 0.99 para estequiometria 1:1 M:L, 0.66 para estequiometria 1:2 M:L e 0,33 para estequiometria 1:3 M:L.

A intensidade de fluorescência para o ligando salen (S1) e di-bromo salen (S2) diminui com o aumento da concentração do ião metálico Hg(II). Possivelmente, porque quando ocorre a complexação metal-ligando há um balanço entre dois fatores, o grau de complexação e o efeito do átomo pesado.

Para os restantes ligandos, há um aumento progressivo, sendo que o mais notório é para o ligando salen diaminobutano (S5). Isto pode ter haver com o grande raio iónico do Hg(II) e a cavidade onde vai ocorrer a complexação ser maior que nos restantes ligandos.

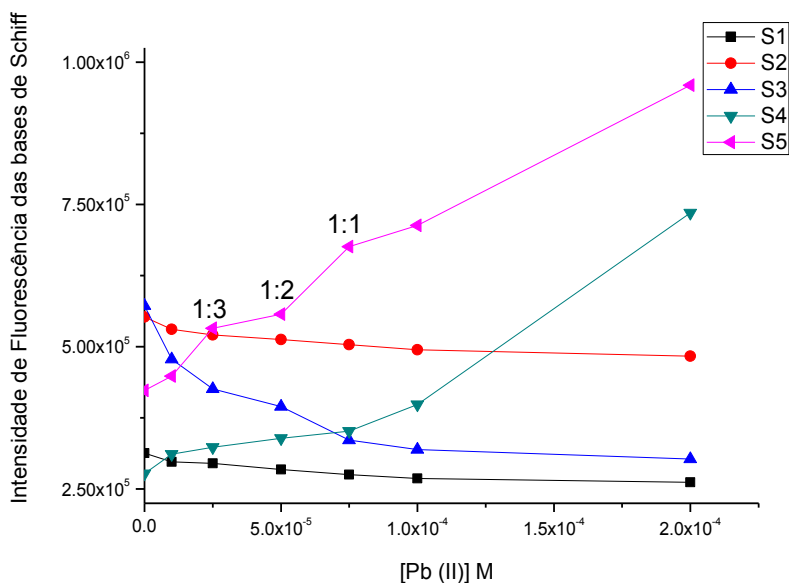


Figura 46- Intensidade de fluorescência das bases de Schiff em função da concentração de Pb(II), para as bases de Schiff salen, 8.58×10^{-5} M (quadrados); para N,N'-[5-bromosalicilideno]-1,2-diaminoetano, 5.2×10^{-5} M (círculos); N,N'-[5-hidroxifenilideno]-1,2-diaminoetano, 7.8×10^{-5} M (triângulos); salen diaminopropano, 8.02×10^{-5} M (triângulo verde) e salen diaminobutano, 7.56×10^{-5} M (triângulos rosa) em 95% de isopropanol. Está também representada na figura os valores para as estequiometrias do M:L sendo que, $[Pb(II)] / S5 = 0.99$ para estequiometria 1:1 M:L, 0,66 para estequiometria 1:2 M:L e 0,33 para estequiometria 1:3 M:L.

O mesmo acontece com o metal Pb(II) na qual os ligandos com as cavidades maiores, nomeadamente o salen diaminobutano e diaminopropano, são os que apresentam maior intensidade de fluorescência com o aumento da concentração do íon metálico.

Da Figura 47, verifica-se que na presença de Mn(II) há aumento da intensidade de fluorescência para o ligando S5. Com o ligando S3, ocorreu uma diminuição. Isto pode indicar que a complexação é pouco significativa, ou que o Mn(II) funciona como um supressor de fluorescência. Como o Mn(II) é paramagnético, possivelmente este permite uma desativação não radiativa eficiente.

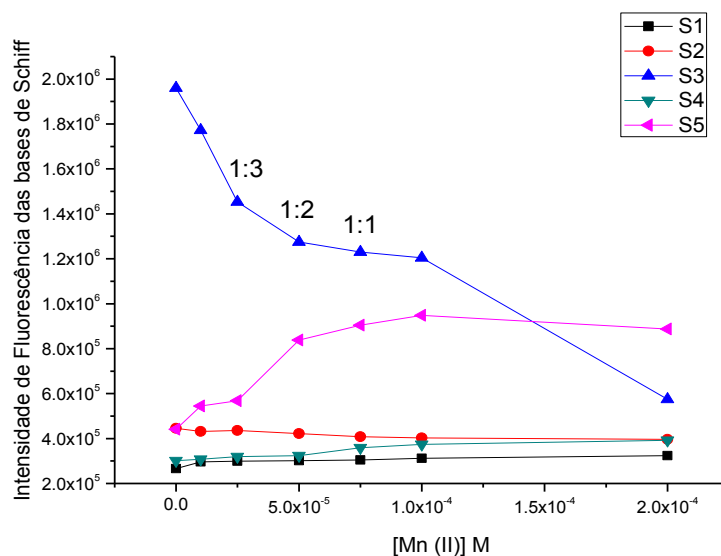


Figura 47- Intensidade de fluorescência das bases de Schiff em função da concentração de Mn(II), para as bases de Schiff salen, 8.2×10^{-5} M (quadrados); para N,N'-[5-bromosalicilideno]-1,2-diaminoetano, 5.6×10^{-5} M (círculos); N,N'-[5-hidroxifenilideno]-1,2-diaminoetano, 8.0×10^{-5} M (triângulos azuis); salen diaminopropano, 7.94×10^{-5} M (triângulo verde) e salen diaminobutano, 7.56×10^{-5} M (triângulo rosas) em 95% de isopropanol. Está também representada na figura os valores para as estequiometrias do M:L sendo que, $[Mn(II)] / S3 = 0.93$ para estequiometria 1:1 M:L, 0.62 para estequiometria 1:2 M:L e 0,31 para estequiometria 1:3 M:L.

Verificou-se assim, que ao adicionar o íon metálico em diferentes concentrações ao ligando salen, ocorreram modificações nas propriedades luminescentes.

3.3 EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DOS IÕES METÁLICOS EM RELAÇÃO A UMA BASE DE SCHIFF

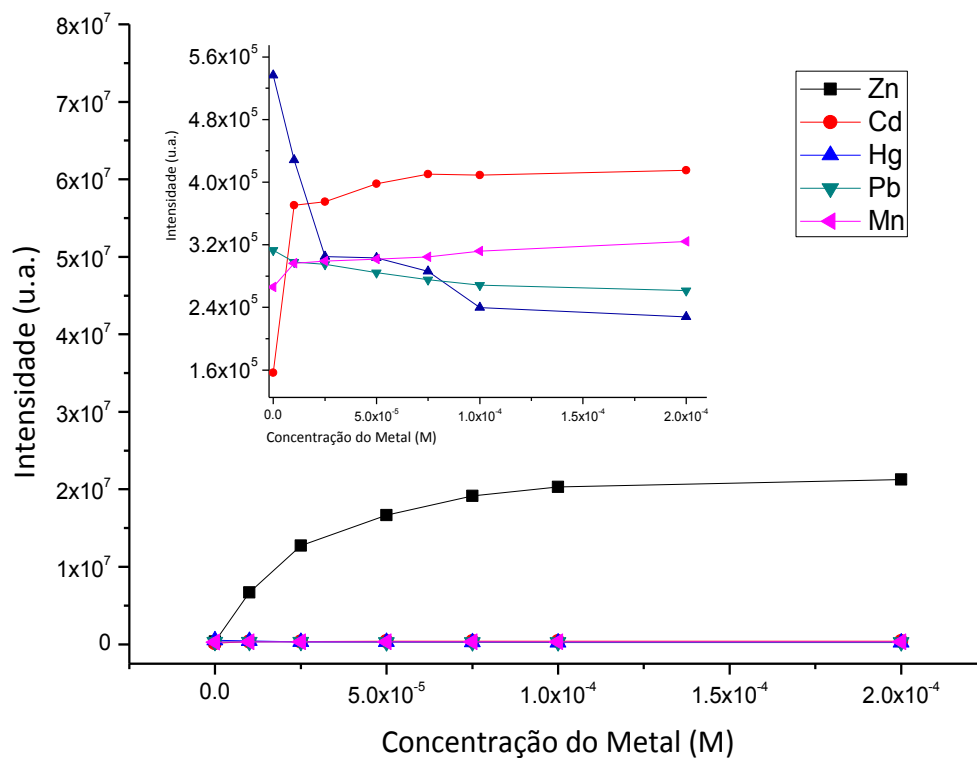


Figura 48- Intensidade de fluorescência do salen ($7.85 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol em função da concentração dos metais Zn(II) (quadrados), Cd(II) (círculos), Hg(II) (triângulos azuis), Pb(II) (triângulos verdes), Mn (triângulos rosas).

O íon metálico Zn(II) é o que apresenta maior intensidade de fluorescência quando ocorre a complexação do metal à base de Schiff salen como se verifica na Figura 48.

Pela comparação, dos valores máximos de intensidade nos complexos de Zn(II) e Mn(II) para o ligando salen, tem-se que a seletividade do ligando para o Zn(II) é 64.6X maior do que para o íon Mn(II). Isto mostra a seletividade deste ligando como sensor fluorescente na detecção dos íons de Zn(II).

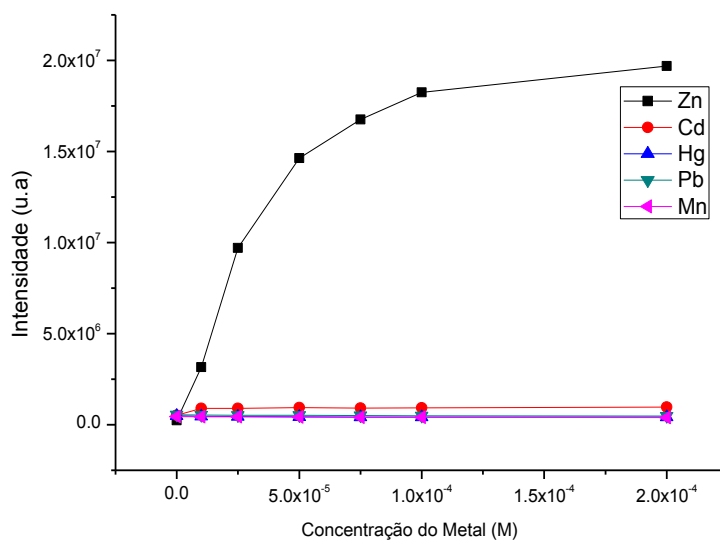


Figura 49- Intensidade de fluorescência do salen di-Bromo ($5,16 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol em função da concentração dos metais Zn(II) (quadrados), Cd(II) (círculos), Hg(II) (triângulos azuis), Pb(II) (triângulos verdes), Mn (triângulos rosas).

O mesmo acontece para o ligando di-bromo salen, que apresenta maior seletividade também para o íon metálico Zn(II). As diferenças de intensidade entre os diferentes íons, mostram que se consegue distinguir o Zn(II) dos outros metais. A seletividade deste ligando em relação ao Zn(II) é 35 vezes maior do que por exemplo para ao íon Mn(II).

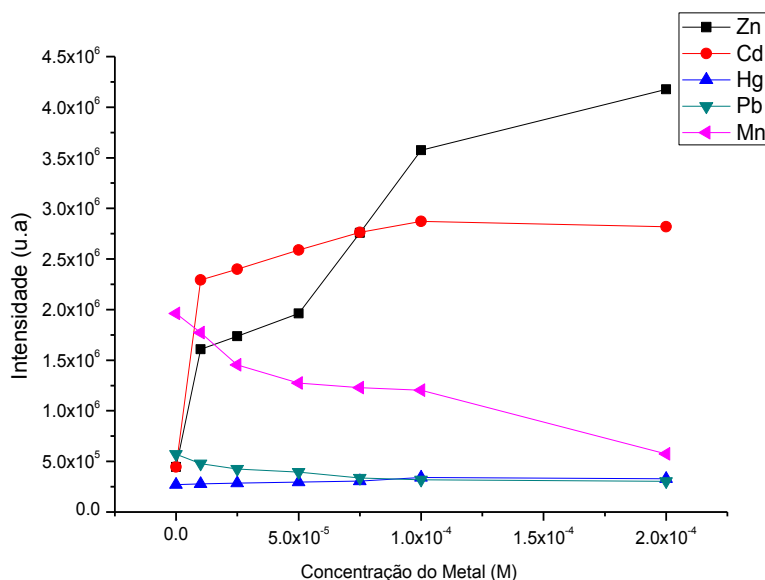


Figura 50- Intensidade de fluorescência do salen Di-Metil ($8,04 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol em função da concentração dos metais Zn(II) (quadrados), Cd(II) (círculos), Hg(II) (triângulos azuis), Pb(II) (triângulos verdes), Mn(II) (triângulos rosas).

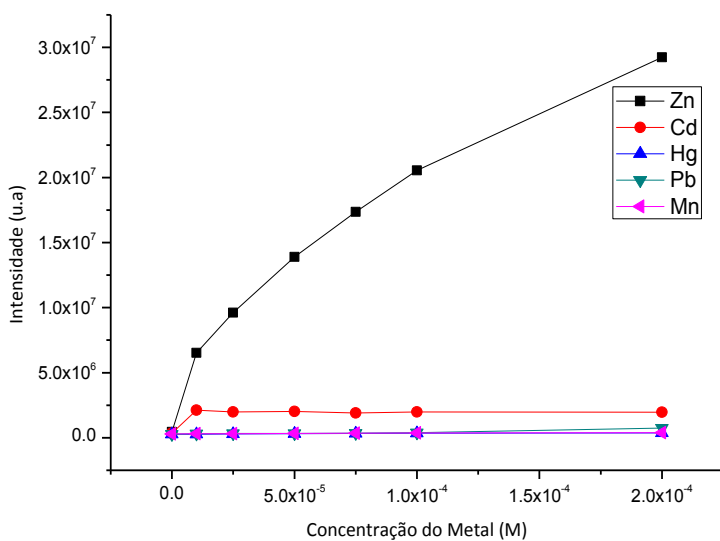


Figura 51- Intensidade de fluorescência do salen diaminopropano ($7,94 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol em função da concentração dos metais Zn (II) (quadrados), Cd(II) (círculos), Hg(II) (triângulos azuis), Pb(II) (triângulos verdes), Mn(II) (triângulos rosas).

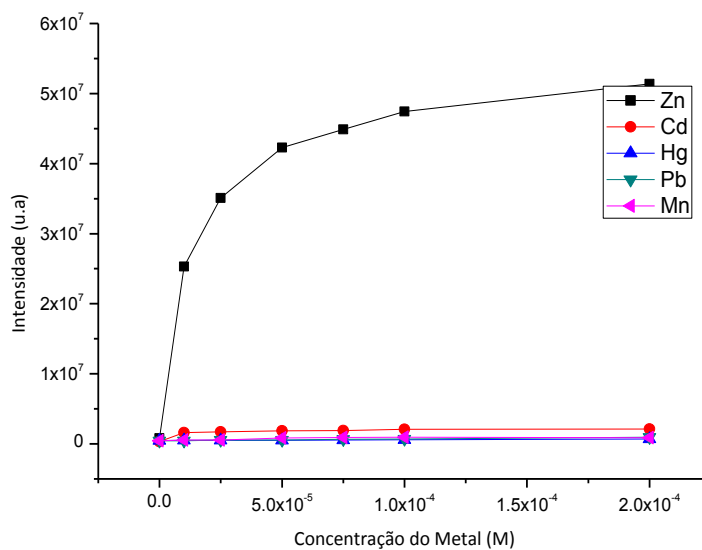


Figura 52- Intensidade de fluorescência do salen diaminobutano ($7,22 \times 10^{-5}$ M) em 95% de isopropanol em função da concentração dos metais Zn (II) (quadrados), Cd(II) (círculos), Hg(II) (triângulos azuis), Pb(II) (triângulos verdes), Mn(II) (triângulos rosas).

Para os restantes ligandos, verifica-se para todos eles uma maior seletividade para o Zn(II) em relação aos outros metais. Sendo que o ligando com mais seletividade para este metal é o salen diaminobutano.

CAPÍTULO 4

4 CONCLUSÃO DOS ESTUDOS DA SÍNTESE E COMPLEXAÇÃO DAS BASES DE SCHIFF

Pelo estudo feito, foi possível concluir que as bases de Schiff são fluorescentes e há modificações na intensidade de fluorescência quando ocorre complexação com os íons metálicos, o que indica a possibilidade da utilização destes compostos como sensores óticos.

Usaram-se as bases de Schiff para detecção dos metais, atendendo à sua facilidade de complexação, uma vez que o metal coordena com qualquer espécie que tenha elétrons doadores, como é o caso das bases de Schiff, que podem coordenar pelo de átomo de oxigênio bem como pelo átomo de azoto.

Estudou-se o comportamento fotoquímico de soluções contendo diferentes razões de metal-ligando, e verificou-se que quando se adiciona à solução do ligando o metal a fluorescência das bases de Schiff aumenta, exceto para a base de Schiff N,N'-[5-hidroxifenilideno]-1,2-diaminoetano, que apresenta um grande impedimento estereoquímico, dificultando a coordenação com o metal.

Através do estudo foi possível indagar que o efeito da fluorescência depende do ligando e do metal, permitindo assim o desenvolvimento de um método seletivo de quantificação de íons metálicos.

Verificou-se que o composto salen diaminobutano foi o que apresentou maior capacidade de coordenação ao zinco, pois tem uma maior cadeia alifática permitindo assim, uma maior flexibilidade no ligando em relação aos outros salen estudados.

Do estudo observou-se que à medida que o tempo passa após a preparação das soluções de salen, as propriedades luminescentes das mesmas variam. Há ocorrência de hidrólise o que limita a aplicação prática. Isto pode ser minimizado utilizando 95% isopropanol-5% água. Em alternativa, na próxima secção vamos estudar o efeito da imobilização de alguns destes complexos no material microporoso NaY.

PARTE II

**INCORPORAÇÃO DE COMPLEXOS DE BASES DE SCHIFF COM
METAIS NUM ZEÓLITO (NAY)**

CAPÍTULO 5

5 INTRODUÇÃO

Os zeólitos são materiais microporosos policristalinos com um sistema de poros rígido que adsorve moléculas com base no seu tamanho, o que impõe uma seletividade de forma, originando a designação de peneiros moleculares [65]. A seletividade na superfície de um zeólito pode ser também definida pela polaridade ou hidrofiliçidade da parede dos poros, exibida nos zeólitos ricos em alumínio, ou então não-polaridade ou hidrofobicidade, nos zeólitos ricos em sílica.

A encapsulação de complexos metálicos nas matrizes inorgânicas destes materiais, tem sido usada na construção de dispositivos macromoleculares. Estas matrizes apresentam propriedades físico-químicas tais como, impedimentos estereoquímicos e interações electrostáticas que potenciam as suas aplicações nas mais diversas áreas da química [66].

Complexos encapsulados nos poros dos zeólitos não precisam de estar necessariamente ligados à superfície, e são muitas vezes referidos como complexos adsorvidos. O encapsulamento de complexos de metais de transição nos micróporos dos zeólitos depende principalmente do tamanho do complexo em relação ao tamanho do poro.

A composição dos aluminossilicatos pode também ser variada pela substituição dos átomos de silício e alumínio da rede por outros metais, o que faz com que os zeólitos existam numa variedade quase ilimitada, com diferentes propriedades físicas e químicas tais como tamanho, distribuição dos poros, composição, acidez e outras [67].

Uma das áreas recentes de possível aplicação dos zeólitos, é a sua utilização como sensores óticos, algo que tem motivado vários estudos de modificação de zeólitos de modo a torná-los mais seletivos, como por exemplo, a encapsulação de complexos de metais com propriedades óticas.

Do estudo anterior observou-se que, os compostos salen em solução são pouco estáveis, o que provoca alterações nas propriedades luminescentes dos mesmos, limitando assim a sua aplicação prática. No entanto, esta limitação foi superada pela imobilização dos complexos em matrizes inorgânicas tais como o zeólito NaY, em que os seus poros de 7.4 Å permitiram uma adsorção, e consequente imobilização na supercavidade de 12 Å, evitando que os compostos salen em estudo sofressem hidrólise.

5.1 ZEÓLITOS

Os zeólitos são considerados uma classe de minerais com uma distribuição uniforme no tamanho dos poros. Têm elevada importância industrial, devido a propriedades como, a permuta iónica, a adsorção de moléculas com base no seu tamanho molecular vs. tamanho dos poros, a acidez dos centros de Lewis e de Bronsted, características que explicam o motivo destes materiais serem estudados [68].

O termo zeólito deriva do grego, na qual “zeo” significa ferver e “lithos” significa pedra e foi introduzido pelo mineralogista sueco Axel Fredric Cronstedt em 1756 para definir os minerais que

apresentam o comportamento de quando aquecidos à chama, libertam grandes quantidades de vapor de água [69].

Os zeólitos são aluminossilicatos cristalinos e microporosos, com estruturas formadas por redes tridimensionais que são constituídas por tetraedros $[AlO_4]^{5-}$ e $[SiO_4]^{4-}$ ligados entre si (Figura 50.) Estas unidades tetraédricas consistem num catião de Si^{4+} ou Al^{3+} ligado a 4 aniões O^{2-} (Figura 53b). O número de tetraedros $[AlO_4]^{5-}$ no esqueleto determina a carga, que é equilibrada por catiões que ocupam posições nos canais ou cavidades da estrutura tridimensional porosa (Figura 53a). Nestes canais e cavidades, com dimensões bem determinadas, encontram-se também as moléculas de água (Figura 53a).

Nos zeólitos naturais os catiões permutáveis podem ser metais alcalinos (Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+), alcalino-terrosos (Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+}), H_3O^+ e por vezes catiões metálicos tais como Al^{3+} . Os zeólitos sintéticos podem também possuir outros catiões inorgânicos (La^{3+} , Cu^{2+} , Ln^{3+}) ou orgânicos (amónio quaternário) e NH_4^+ [70].

Os catiões e as moléculas de água podem mover-se no interior das cavidades, conferindo a estes propriedades de permuta iónica e desidratação reversível. De uma forma geral, os zeólitos podem ser representados pela fórmula empírica seguinte:

$M_{2/n}O [Al_2O_3 xSiO_2] yH_2O$, onde M representa um catião de valência n, e x é superior ou igual a dois porque, de acordo com a regra de Loewenstein o Al^{3+} não pode estar presente em dois tetraedros adjacentes [71].

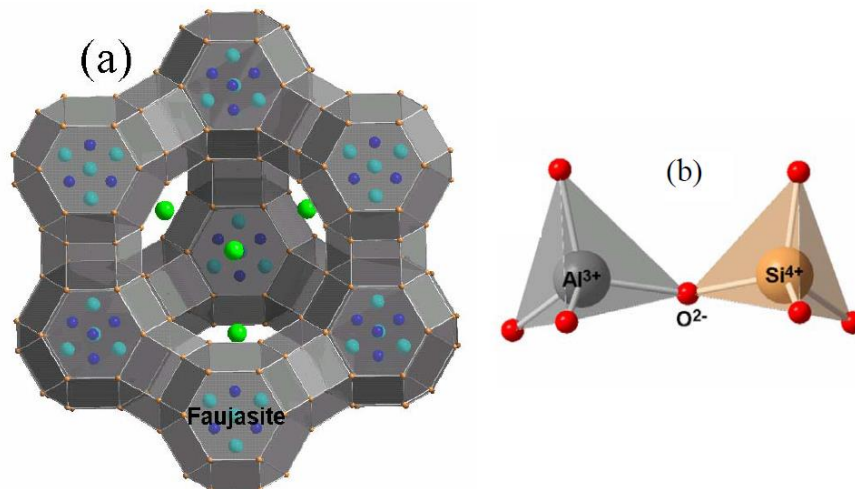


Figura 53- a) Estrutura do zeólito mineral faujasite [70]. A castanho representam-se os átomos estruturais Si/Al, a verde os catiões Na^+ , a azul as moléculas de água e a azul claro os catiões Al^{3+} permutáveis. Nesta representação os átomos de oxigênio são omissos. **b)** Ligação das unidades primárias dos zeólitos (tetraedros SiO_4 e AlO_4) pelo íon oxigênio.

Os zeólitos possuem propriedades químicas e físicas muito relevantes, resultantes das suas estruturas. As propriedades físico-químicas mais importantes são a adsorção seletiva, a permuta

iônica e a atividade catalítica. Devido a estas propriedades, os zeólitos têm uma grande importância comercial e industrial sendo largamente utilizados no tratamento de águas residuais radioativas, na purificação de água proveniente da indústria dos detergentes, na indústria petrolífera, etc. Nesta última é usada a capacidade catalítica e de adsorção seletiva no craqueamento e a separação dos componentes do petróleo bruto, enquanto na indústria de detergentes tem interesse a sua capacidade de permuta.

Atualmente são conhecidos cerca de 40 zeólitos naturais. A importância das suas propriedades e aplicações incentivou uma intensa investigação laboratorial, nomeadamente na área da síntese. Como resultado, foram sintetizados centenas de zeólitos com e sem análogos naturais, os quais podem ser agrupados de acordo com as suas topologias de rede, em cerca de 75 famílias [72].

5.1.1 Zeólito NaY – a faujasite

Os zeólitos X e Y têm a estrutura da faujasite e apenas diferem na quantidade de átomos de silício e alumínio; enquanto o zeólito X possui uma razão Si/Al de cerca de 1.5, para o zeólito Y esta razão é cerca de 2.

As unidades secundárias, formam uma cavidade característica denominada sodalite que se une através dos anéis de seis lados, originando a estrutura da faujasite. Esta estrutura, representada na Figura 51, possui uma supercavidade com um diâmetro de cerca de 12 Å, mas que é apenas acessível por poros com um diâmetro de cerca de 7.4 Å (Fig. 54 - A), características que permitem ao zeólito atuar como hospedeiro para moléculas de tamanho máximo bem definido o que lhe confere um comportamento de peneiro molecular.

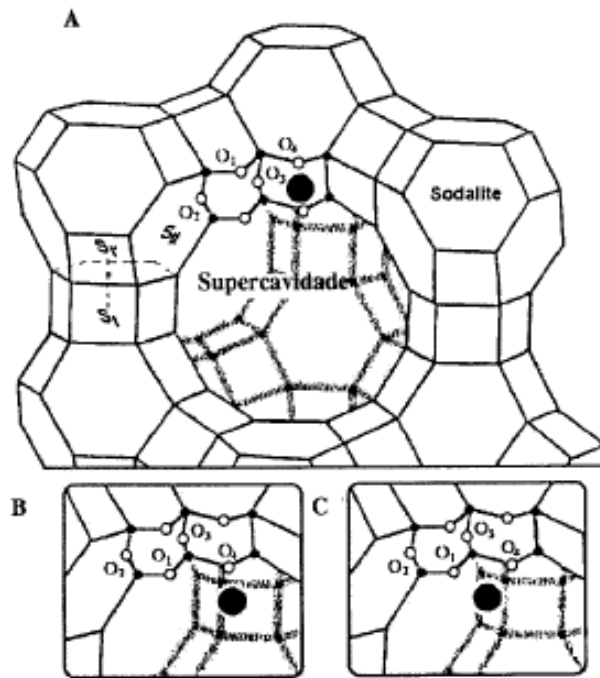


Figura 54- Representação esquemática da estrutura da *faujasite*.

Por cada catião Si^{4+} que é substituído na estrutura por um átomo de Al^{3+} é criada uma carga negativa que tem que ser compensada por um catiões exteriores à estrutura (Figura 54 - B e C), normalmente catiões alcalinos Na^+ , Li^+ ou K^+ . Deste modo, o zeólito X como possui mais catiões de alumínio, possui também mais catiões compensadores de carga do que o zeólito Y.

5.1.2 Aplicações dos zeólitos NaY

Uma das principais aplicações dos zeólitos NaY é no craqueamento catalítico de petróleo. É usado na forma ácida em unidades de craqueamento catalítico nas refinarias de petróleo, para aumentar o rendimento da gasolina e diesel a partir da matéria-prima de crude [74].

Têm sido também utilizados, como adsorventes para purificação de gases [75] e como materiais de troca iônica na indústria de detergentes [76]. São também úteis na síntese de produtos orgânicos, cujas moléculas possuam diâmetro cinético inferior a 10 \AA [77]. A Tabela 7, representa alguns exemplos de aplicações industriais para os zeólitos tipo faujasite.

Purificação	Separação
<ul style="list-style-type: none"> • Redução de Emissão de Gases (Remoção de Enxofre do Gás Natural) • Purificação de Gases Industriais (Adsorção de CO₂ na Água) • Descontaminação Ambiental (adsorção de NO_x e SO_x provenientes da combustão dos hidrocarbonetos) 	<ul style="list-style-type: none"> • Parafinas lineares/Ramificadas • Xilenos • Olefinas
Troca Iônica	Catálise
<ul style="list-style-type: none"> • Tratamento de águas industriais e domésticas • Tratamento de despejos amoniacaais • Suporte de fertilizantes e medicamentos • Tratamento de resíduos radioativos • Tratamento de resíduos inorgânicos 	<ul style="list-style-type: none"> • Craqueamento Catalítico • Hidrocraqueamento • Hidroisomerização • Transformação de metanol em combustível • Alquilação, Isomerização de aromáticos C₈ • Síntese Orgânica

Tabela 7- Algumas aplicações industriais de zeólitos tipo faujasite [adaptado de 73]

Uma das aplicações dos zeólitos é a sua utilização como catalisadores heterogêneos [77. 78], nomeadamente em reações catalisadas por protões ácidos e por ácidos de Lewis, em que os diversos tipos de zeólitos permitem que seja possível selecionar um zeólito específico para cada reação, sejam reações de substituição, isomerização, adição e eliminação, sejam reações de oxidação.

Na verdade, os zeólitos possuem propriedades que lhes permite serem utilizados como hospedeiros de sensores óticos e armazenadores de informação ótica, eléctrodos modificados e semicondutores [73]. De facto, os zeólitos permitem:

- incorporar seletivamente espécies carregadas ou neutras (como corantes, complexos de metais, polímeros, aglomerados metálicos e nanoaglomerados semicondutores);
- isolar individualmente uma molécula hóspede num ambiente inorgânico de dimensões moleculares;
- proporcionar fotoestabilidade e tempos de vida mais longos a determinadas espécies radicalares.

5.1.3 Aplicações dos complexos de metais imobilizados em zeólitos

O interesse atual na utilização de complexos de metais de transição tem residido na sua utilização como catalisadores em reações de oxidação de alcanos e alcenos, aziridinação de alcenos [79], hidrogenação de alcenos [80] e abertura seletiva de epóxidos [81].

A utilização de complexos encapsulados em zeólitos como catalisadores heterogêneos tem sido extensivamente estudada em reações de oxidação de alcanos e de alcenos. Expressamente referida tem sido a utilização de complexos de cobre ou manganês com ligandos do tipo salen encapsulados nos zeólitos Y.

Atualmente a utilização de complexos imobilizados em zeólitos estende-se à catálise assimétrica, em que os complexos imobilizados são complexos quirais capazes de induzir quiralidade aos produtos [82].

5.2 ESTADO DE ARTE

5.2.1 Sensores óticos com bases de Schiff funcionalizadas num material mesoporoso

O reconhecimento seletivo e de detecção de metais de transição na área da química supramolecular relacionada com aplicações químicas, biológicas [83] e ambientais têm sido alvo de grande estudo. Contudo, o estudo de moléculas luminescentes incorporadas num material mesoporoso para detecção de íões metálicos é relativamente raro.

Zhang et al. desenvolveram um método de síntese por ligações covalentes, na qual agregaram vários grupos funcionais de bases de Schiff na superfície do material poroso MCM-48. Dos resultados experimentais obtiveram que quando o material MCM-48 é modificado com os grupos funcionais das bases de Schiff, este demonstra alteração das propriedades luminescentes quando na presença dos íões Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} e Cd^{2+} [84].

Wang et al. desenvolveu pelo método “self-assembly” um sensor seletivo para o íão Zn^{2+} , composto pelo ligando 4-cloroanilina-N-salicileno e o material mesoporoso, SBA-15. Do estudo resultou, que o material híbrido apresenta uma excelente seletividade para o catião Zn^{2+} e que o sistema demonstra sensibilidade para a luz ultra violeta. [85].

Bhaumik e os seus colaboradores reportaram o desenvolvimento de um material mesoporoso do tipo MCM-41 funcionalizado com 3-APTES e agregado depois ao ligando fluorescente 4-metil-2,6-diformil fenol. O sistema demonstrou que pode atuar como um sensor seletivo para o íão Zn^{2+} presente em solução [86].

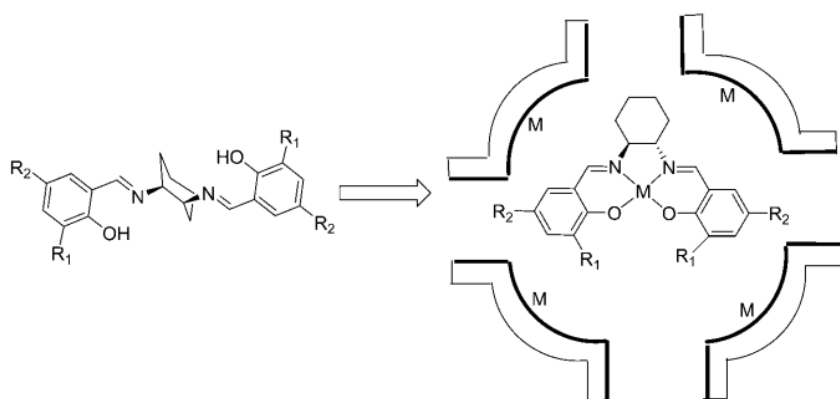
5.3 MÉTODOS DE SÍNTESE DE COMPLEXOS IMOBILIZADOS EM ZEÓLITOS

Alguns métodos de síntese para encapsular complexos metal-ligando em zeólitos são pelo método do ligando flexível (FL) e pelo método *ship-in-a-bottle* que vão ser descritos a seguir.

5.3.1 Método do ligando flexível

Neste método de síntese, o princípio baseia-se no facto de que os ligandos livres são flexíveis o suficiente para passar através das dimensões restritas dos poros e alojar-se depois em cavidades maiores onde vão depois reagir com os iões metálicos já inseridos nas cavidades do zeólito formando assim um complexo estável [87].

O encapsulamento de complexos quirais metal-salen em zeólitos pode ser representado pela Figura 55.



Ligando Livre

Complexo quiral metal-Salen encapsulado

Figura 55- Encapsulamento dentro de um zeólito de um complexo quiral metal-salen via ligando flexível [adaptado de 87].

5.3.2 Método *ship-in-a-bottle*

O termo *ship-in-a-bottle* foi criado pelo químico Norman Herron no início da década de 1980, com o estudo de complexação de iões cobalto com a base de Schiff salen como ligante no interior do zeólito Y, para transporte de oxigénio molecular [77].

Para o encapsulamento de um composto dentro do zeólito por este método, a molécula tem de se formar no interior da cavidade a partir de precursores menos volumosos, que são introduzidos sequencialmente através dos canais, ou seja a complexação ocorre dentro do material poroso. Depois de feita complexação o tamanho deste aumenta impossibilitando-o de voltar a sair das

cavidades do zeólito. Além desta estratégia de síntese para estes compostos, existe também a síntese do próprio zeólito usando o composto que vai ser encapsulado para orientador da estrutura [88].

A Figura 56 mostra um exemplo, referente ao complexo ftalocianina de ferro encapsulado no zeólito Y.

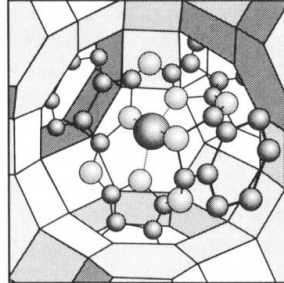


Figura 56- introdução de um complexo no zeólito Y pelo método *ship-in-a-bottle*.

Propriedades importantes para a estabilidade da espécie encapsulada no zeólito por este método, estão relacionadas com a retenção electrostática e imobilização por baixa solubilidade bem como a resistência à oxidação [88].

Devido à presença de limitações no sistema, mais propriamente em termos de desestabilização através da ocorrência de hidrólise dos ligandos de salen, vai ser discutido a seguir o estudo para minimização deste efeito através da incorporação do sistema na matriz porosa, NaY.

Os dois complexos sintetizados, são formados pelas bases de Schiff tetradentadas N,N'-bis(salicilideno)-1,2-diaminoetano e N,N'-(5-bromo-salicilideno)-1,2-diaminoetano e pelos metais Zn (II) e Cd (II).

CAPÍTULO 6

6 SEÇÃO EXPERIMENTAL

6.1 MATERIAL

6.1.1 Reagentes

Devido ao elevado número de reagentes utilizados para o estudo da incorporação do sistema numa matriz porosa, estes estão representados na tabela 8.

<i>Nome sistemático ou comum</i>	<i>Fórmula química</i>	<i>Massa molecular (g.mol⁻¹)</i>	<i>Fabricante do reagente e lote</i>	<i>Qualidade e/ou grau de pureza (%)</i>
Água Milli-Q	H ₂ O	18.01	Milipore Corporation	18,2 MΩ
5 – Bromo-salicilaldeído	C ₇ H ₅ BrO ₂	201.02	Merck,	98.0
Cloreto de mercúrio (II)	HgCl ₂	271.50	Merck, 8566222	99.5
Diclorometano	CH ₂ Cl ₂	84.93	Labscan	99.8
Etilenodiamina	C ₂ H ₄ (NH ₂) ₂	60.10	Aldrich	99.0
Nitrato de Cádmio.tetrahidratado	Cd(NO ₃) ₂ .4H ₂ O	308.47	Merck 3779496	99.0
Nitrato de Zinco.hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	297.47	Merck 3885144	99.5
Salicilaldeido	C ₆ H ₄ CHO-2-OH	122.12	Aldrich 84160	98.0

Tabela 8- Reagentes utilizados.

Os reagentes não necessitaram de ser purificados, tendo a pureza adequada para as sínteses.

6.1.2 Equipamento

- Espectroscopia no UV/Visível de refletância difusa

Os espectros de absorção por refletância difusa para as amostras sólidas, no intervalo de 250 - 800 nm, foram obtidos no espectrofotômetro Shimadzu UV-2450, de feixe duplo, com uma esfera integradora, usando o sulfato de bário como material de referência.

- Fluorescência

A análise de fluorescência foi executada no Espectrofluorímetro Spex Fluorolog 3-22, com lâmpada de xénon, de 300 W.

- Análise térmica

A análise térmica foi realizada em atmosfera de N₂, 10 mL.min⁻¹, com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, usando o equipamento Netzsch thermal analyzer, TG 209 F3, no intervalo de temperaturas de 30 - 900 °C.

6.1.3 Métodos de síntese

6.1.3.1 Método do ligando flexível

Os metais Zn(II) e Cd(II) foram introduzidos no zeólite NaY por troca iônica em solução aquosa. O zeólito permutado foi depois a uma mufla à temperatura de 450 °C para calcinar. Posteriormente, o zeólito foi misturado com uma quantidade pré-determinada de ligando salen dissolvido em diclorometano, deixando-se o sistema em agitação e a 40 °C, durante 8 horas. Os sólidos obtidos foram recolhidos por filtração e lavados com metanol e CH₂Cl₂ para remover o excesso de ligando que não complexou. Por fim, os sólidos foram secos a 130°C, sob vácuo, durante 5 horas.

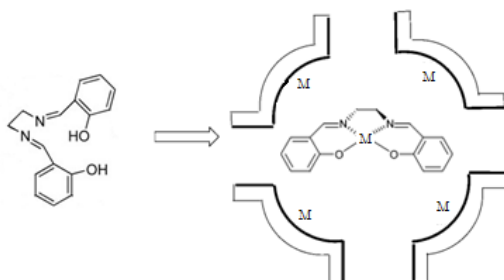


Figura 57- Esquema representativo do método do ligando flexível.

6.1.3.2 Método *ship-in-a-bottle*

O zeólito NaY foi misturado com uma solução metanólica contendo os ligandos salicilaldeído e etilenodiamina na proporção estequiométrica de 2:1, e um excesso de 25% de metal (Zn(II) ou Cd(II)). A mistura foi a refluxo, durante 8 h, e em seguida arrefecida. Os sólidos obtidos foram recolhidos por filtração e lavados com metanol frio e de seguida com água para remoção dos íões. Finalmente, os sólidos foram secos a 130°C sob vácuo, durante 5 horas.

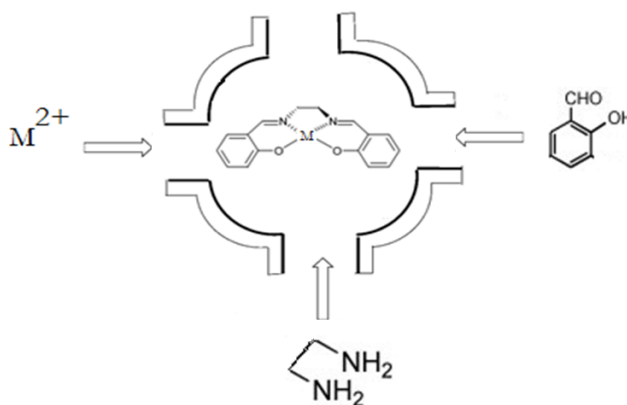


Figura 58- Esquema representativo do método *ship-in-a-bottle*.

CAPÍTULO 7

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A incorporação dos complexos organometálicos na matriz sólida, NaY para efeitos de estabilização, induz modificações físico-químicas. Estas modificações foram estudadas através da espectroscopia de fluorescência, absorção UV/visível de refletância difusa e termogravimetria.

Pretende-se avaliar, se há formação de sólidos estáveis capazes de limitar a hidrólise dos complexos metal-ligando e se ocorre alteração das propriedades fotofísicas na presença dos íons metálicos, o que indica potenciais aplicações como sensores óticos.

Os dois complexos sintetizados são formados pelas bases de Schiff tetradentadas N,N'-bis(salicilideno)-1,2-diaminoetano e N,N'-(5-bromo-salicilideno)-1,2-diaminoetano, e pelos metais Zn(II) e Cd(II), pelo método de síntese, *in-situ* que se enquadra na genericamente designada síntese *ship-in-a-bottle* e é utilizada quando o tamanho dos complexos ou ligandos é superior aos canais de acesso ao interior da matriz onde se vai encapsular o complexo de metal. Também se utiliza o método do ligando flexível, pois o ligando precursor (salen) é suficientemente flexível para entrar pelos poros de 7.4 Å.

Os resultados serão essencialmente em função do espectro de emissão e de excitação de fluorescência, na qual são determinados os desvios de Stokes bem como a análise do alargamento das bandas espectrais. As diferenças para estes parâmetros têm a ver com facto, de serem átomos centrais diferentes e também os ligandos terem ou não terem substituintes.

As amostras em estudo são sólidas, observando-se em alguns casos dispersão da luz, o que complica a determinação das intensidades de fluorescência.

7.1 CARATERIZAÇÃO POR MÉTODOS ESPECTROSCÓPICOS

7.1.1 Hidrólise do sistema metal-ligando encapsulado no zeólito NaY

As bases de Schiff salen quando no interior do zeólito, vão ter menos tendência a sofrerem hidrólise uma vez que foram extraídas com solventes orgânicos secos e secas sob vácuo, obrigando à libertação da água existente no zeólito. Pelo método *ship-in-a-bottle* a hidrólise poderá ainda ser menor do que pelo método do ligando flexível uma vez que o sistema é mais rígido.

Para tentar verificar se havia hidrólise do complexo imobilizado no zeólito NaY, na Figura 59 estão representados os espectros de emissão obtidos de 10 em 10 minutos durante 90 min e um espectro obtido no dia seguir (linha laranja) para o composto Znsalen encapsulado no zeólito pelo método *ship-in-a-bottle*.

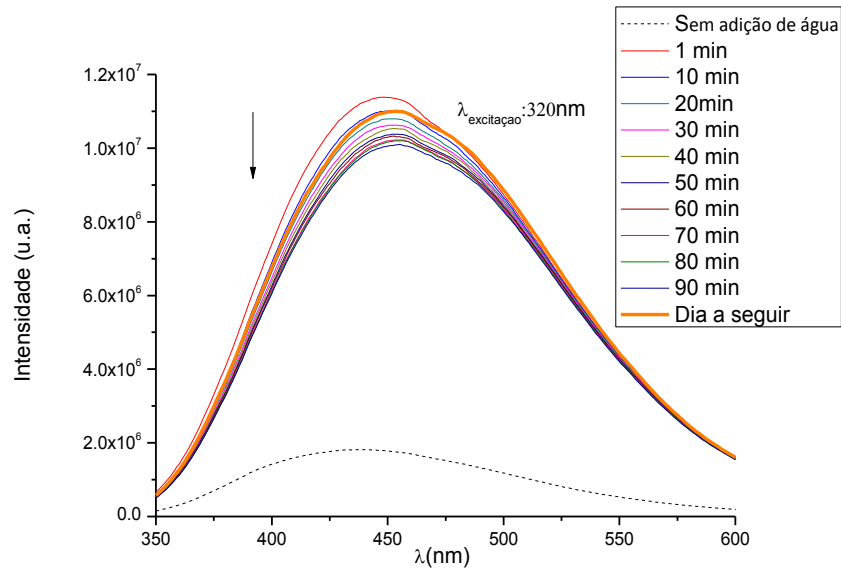


Figura 59- Espectro de emissão para Znsalen-Y pelo método *ship-in-a-bottle*, sem água (----) e na presença de 60% água, durante 90 minutos de 10 em 10 minutos. Intervalo de 350 – 600 nm com $\lambda_{exc} = 320\text{nm}$.

Verifica-se que a intensidade de fluorescência aumenta, após a adição de 60% de água à amostra sólida e ocorre um desvio para comprimentos de onda maiores. O aumento notório na intensidade após a adição, pode ter a ver com o facto de estar a ocorrer dispersão de luz, alterando assim as propriedades óticas do sistema.

Observa-se depois da adição, uma ligeira diminuição da fluorescência ao longo do tempo sem desvio no máximo da banda, à exceção do espectro do dia a seguir (linha laranja) que tem intensidade semelhante ao primeiro espectro após adição de água (linha vermelha). Os resultados sugerem que se havia hidrólise do complexo imobilizado, deve ser relativamente pequena em relação ao observado em solução de água (Capítulo 3).

O pequeno aumento de intensidade vista no espectro do dia a seguir (linha laranja), pode ser consequência da falta de padrão, e também pelo facto da intensidade da lâmpada de excitação poder sofrer alguma variação.

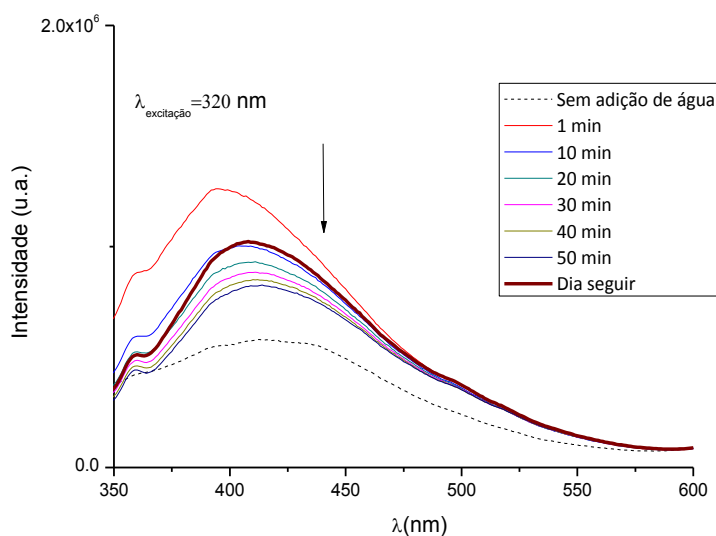


Figura 60- Espectro de emissão para o zeólito NaY, sem água (---) e na presença de 60% água, durante 50 minutos de 10 em 10 minutos. Intervalo de 350 – 600 nm com $\lambda_{exc} = 320\text{nm}$.

Da Figura 60, verifica-se novamente um aumento da intensidade quando se adiciona água ao sistema alterando as propriedades ópticas do zeólito. Posteriormente com o passar do tempo a intensidade de fluorescência começa a diminuir, exceto para o espectro tirado no dia seguinte.

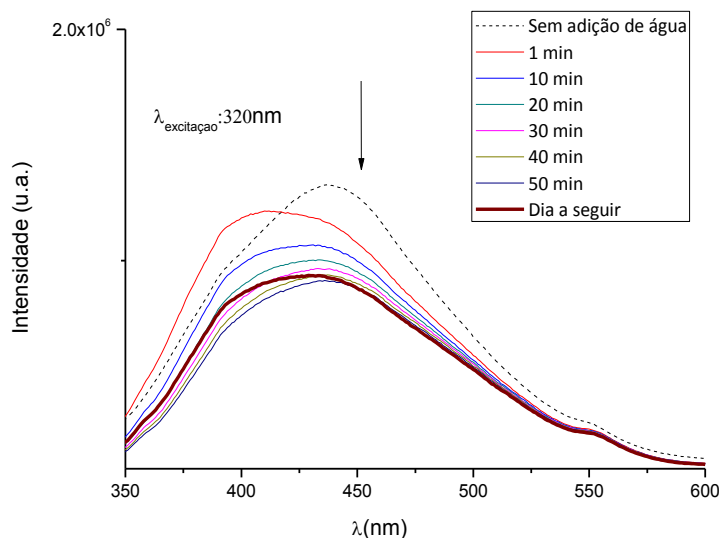


Figura 61- Espectro de emissão para o zeólito NaY-Zn, sem água (---) e na presença de 60% água, durante 50 minutos de 10 em 10 minutos. Intervalo de 350 – 600 nm com $\lambda_{exc} = 320\text{nm}$.

A Figura 61, corresponde à fluorescência para o zeólito NaY com Zn(II), sem adição de água (linha a tracejado) e com adição de 60% de água.

Verificou-se a diminuição da intensidade de fluorescência após adição de 60% de água ao sistema. Ocorre também desvio para comprimentos de onda menores. Poderá estar a ocorrer

coordenação do zinco não complexado com a água, diminuindo assim a intensidade de fluorescência do complexo.

Os resultados para este estudo vão ao encontro de uma das vantagens da utilização dos materiais imobilizados, que é a degradação por ação de agentes externos (químicos, luz, físicos) ser bastante reduzida.

7.1.2 Caracterização dos ligandos por fluorescência

Nas figuras seguintes estão representados os espectros normalizados de emissão e excitação para os ligandos H_2salen e H_2Br_2salen em estado sólido, na presença dos íons metálicos $Zn(II)$ e $Cd(II)$ e na ausência destes, e o estudo dos complexos metálicos encapsulados no zeólito NaY pelos métodos *ship-in-a-bottle* e do ligando flexível.

O comprimento de onda máximo de absorção λ_{max}^{abs} , obtido pela espectroscopia de absorção de UV-Visível, foi utilizado como comprimento de onda máximo de excitação para as medições de fluorescência, salvo quando indicado em contrário na legenda da figura. O espectro de excitação foi obtido selecionando-se o comprimento de onda máximo de fluorescência.

7.1.2.1 Ligandos livres

As Figuras 62 e 63, dizem respeito aos sólidos $H_2(Br)_2salen$ e H_2salen , na ausência dos íons metálicos.

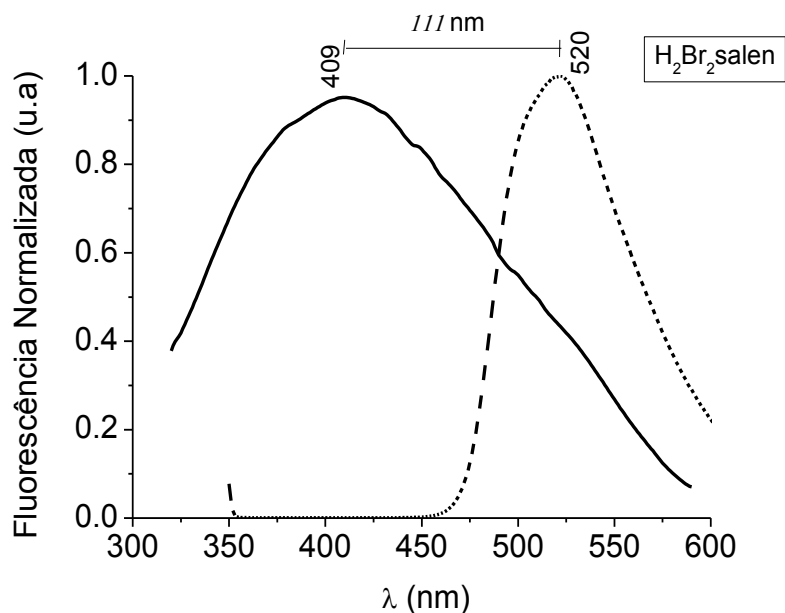


Figura 62- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o ligando livre H_2Br_2salen , no intervalo de 300 a 650 nm. $\lambda_{exc}=320$ nm.

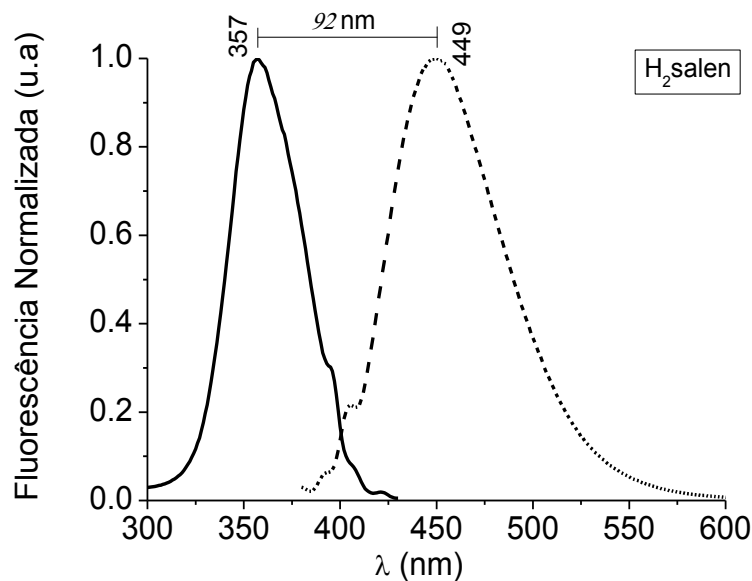


Figura 63- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o ligando livre H_2salen , no intervalo de 300 a 650 nm. $\lambda_{exc}=320$ nm.

Por comparação, observa-se que a banda de excitação no ligando H_2Br_2salen (Figura 62), é mais larga do que no ligando H_2salen , (Figura 63) e encontra-se a um valor de comprimento de onda mais baixo, isto porque os átomos de bromo são volumosos, provocando assim efeitos energéticos. Além disso, há também um maior desvio de Stokes, pela mesma razão.

Outra explicação é o facto dos átomos de bromo serem pesados (79.9 u) provocando assim, uma maior distribuição eletrónica e consequentemente, as transições eletrónicas sejam entre níveis de maior energia.

7.1.2.2 Complexos metal-ligando

As Figuras 64 e 65 dizem respeito aos complexos salen com Zn(II) e Cd(II).

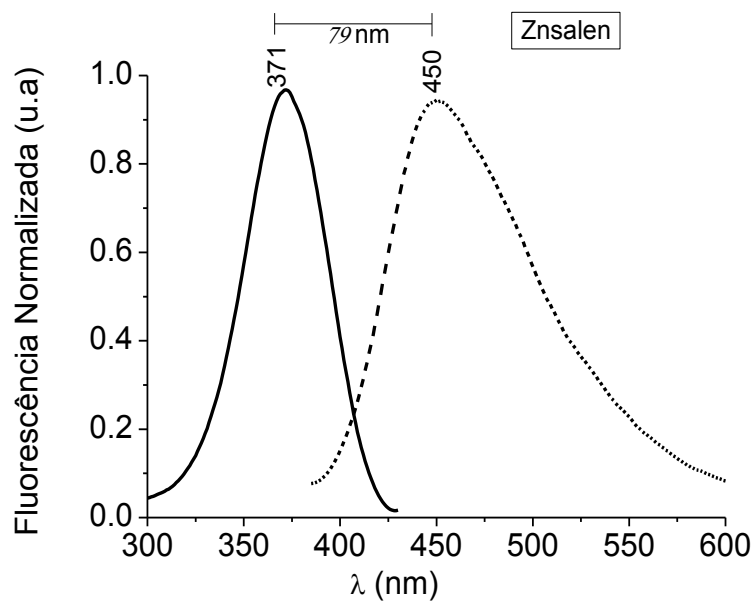


Figura 64- Espectros de emissão (---) e excitação (—) normalizados para o complexo Znsalen, no intervalo de 300 a 600 nm ($\lambda_{exc}=340$ nm e $\lambda_{emi}=450$ nm)

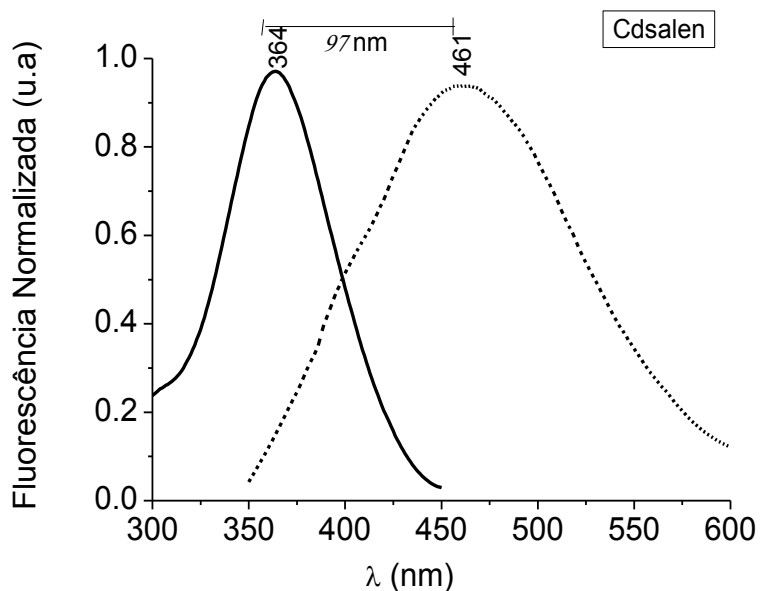


Figura 65- Espectros de emissão (---) e excitação (—) normalizados para o complexo Cdsalen, no intervalo de 300 a 600 nm. $\lambda_{exc} = 330$ nm, $\lambda_{emi} = 460$ nm.

Por comparação, para o mesmo ligando salen, observa-se que a banda de fluorescência no sistema Cd(II) (Figura 65) é mais larga e tem desvio de Stokes maior que no sistema com Zn(II) (Figura 64), isto porque o átomo central é maior, 92 pm e 74 pm respectivamente.

Isto permite concluir, que quando se está na presença de átomos pesados, a energia do sistema aumenta e consequentemente a largura das bandas tende a aumentar.

7.1.2.3 Complexos M-L encapsulados pelo método do ligando flexível

Os espectros de fluorescência a seguir, dizem respeito aos complexos M-L encapsulados pelo método do ligando flexível.

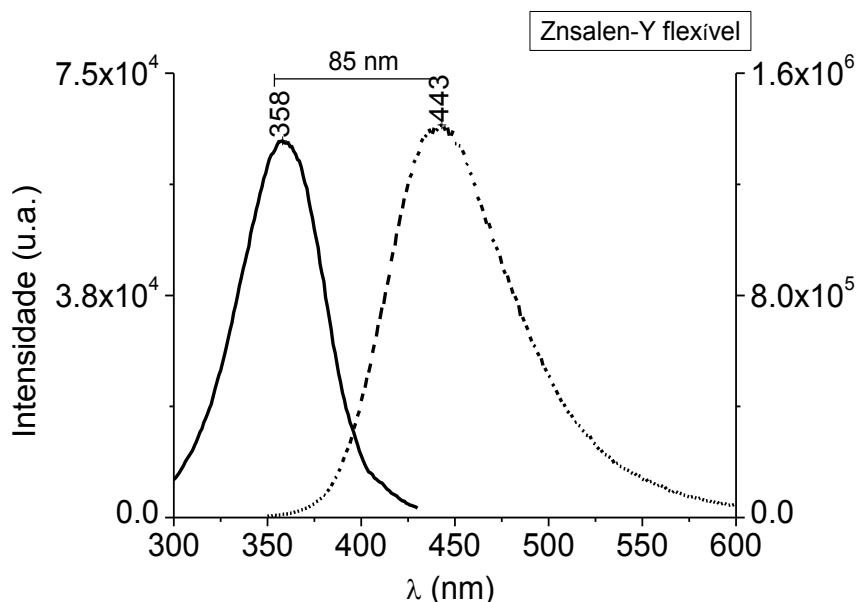


Figura 66- Espectros de emissão (---) e excitação (—) normalizados para o complexo Znsalen -Y pelo método do ligando flexível, no intervalo de 300 a 600 nm ($\lambda_{exc} = 320\text{nm}$ e $\lambda_{emi} = 450\text{ nm}$).

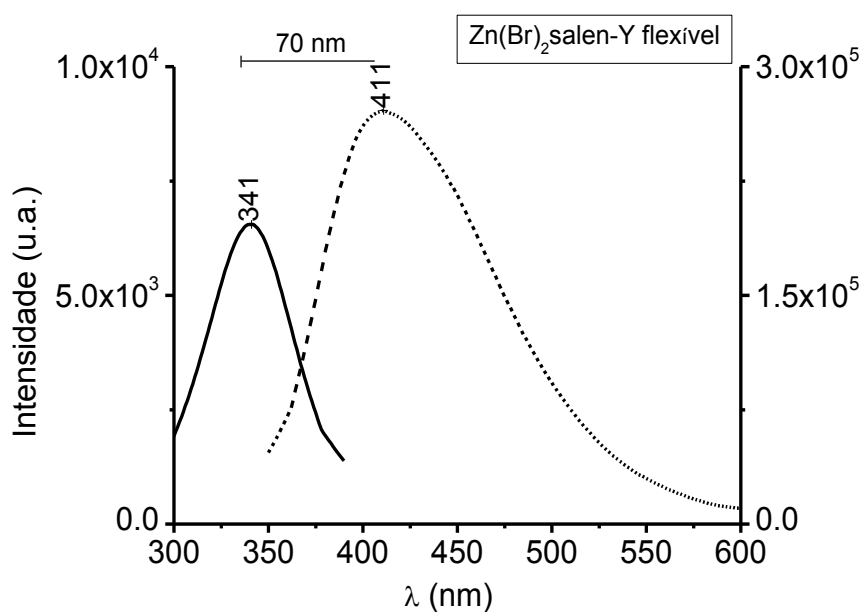


Figura 67- Espectros de emissão (---) e excitação (—) normalizados para o complexo $\text{Zn}(\text{Br})_2\text{salen-Y}$ encapsulado pelo método do ligando flexível, no intervalo de 300 a 600 nm ($\lambda_{exc} = 320\text{nm}$ e $\lambda_{emi} = 450\text{ nm}$).

O desvio de Stokes para o complexo encapsulado $\text{Zn}(\text{Br})_2\text{salen-Y}$ é menor, do que para o complexo Znsalen -Y, 70nm e 85nm respectivamente. Esta diferença deve-se ao envolvimento de

efeitos estereoquímicos, ou seja, como o complexo $Zn(Br)_2salen$ tem os átomos de bromo que são volumosos, estes vão provocar mais rigidez na estrutura e conseqüente menor desvio de Stokes.

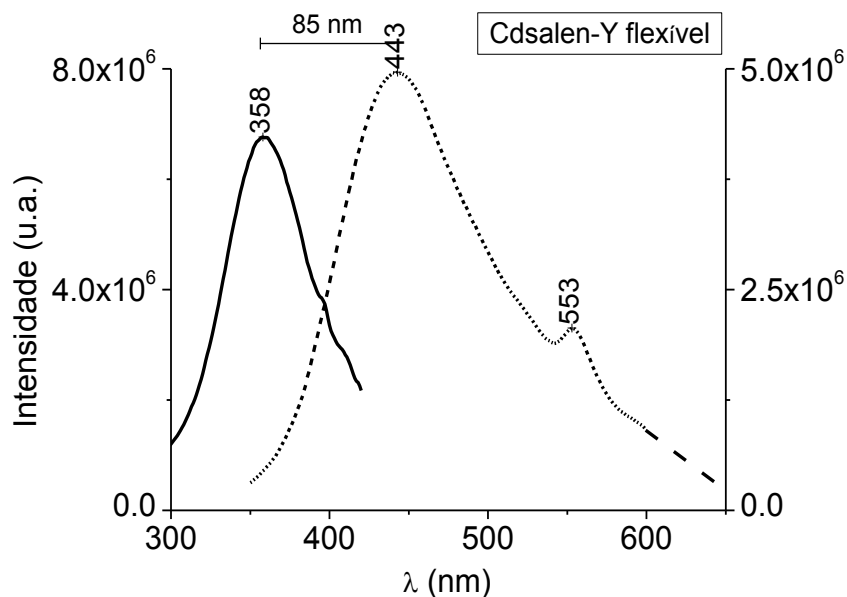


Figura 68- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo Cdsalen-Y pelo método do ligando flexível, no intervalo de 300 a 600 nm. ($\lambda_{exc} = 320\text{nm}$ e $\lambda_{emi} = 480\text{nm}$).

É visível na Figura 68, um shoulder a $\lambda = 553\text{nm}$. Esta banda não aparece nos outros espectros, e provavelmente é um artefacto de Raman.

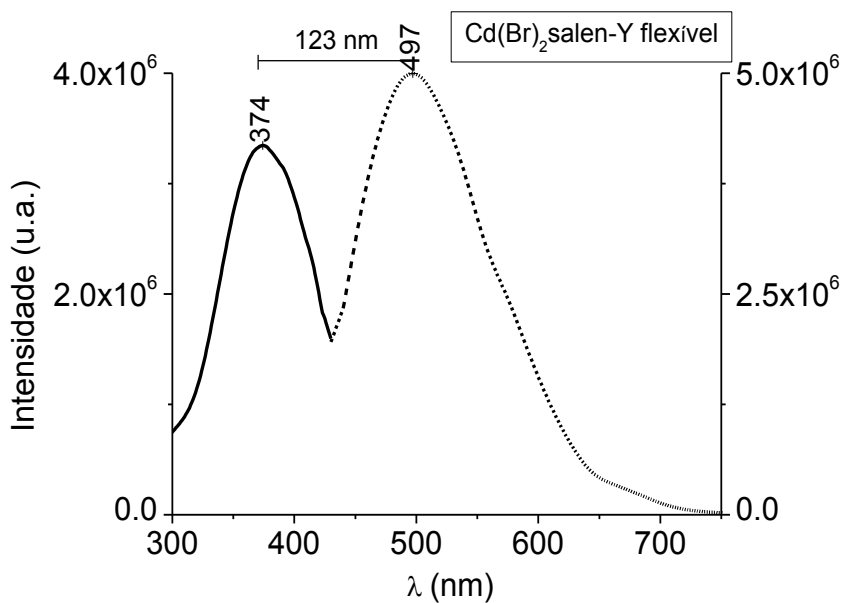


Figura 69- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo $Cd(Br)_2salen-Y$ pelo método do ligando flexível, no intervalo de 300 a 750 nm. ($\lambda_{exc} = 320\text{nm}$ e $\lambda_{emi} = 500\text{nm}$).

Agora em relação ao $Cd(II)$ com os ligandos salen e di-bromo salen para o mesmo método (Figura 68 e 69) verifica-se o contrário do ocorrido com o $Zn(II)$ (Figura 66 e 67). Ou seja, o desvio

de Stokes é agora maior quando se tem o ligando com os substituintes volumosos, di-bromo salen em relação ao salen, com 123nm e 85nm respectivamente.

Poderá ser devido a uma menor difusão dos ligandos di-bromosalen nos poros do zeólito, uma vez que este têm substituintes mais volumosos e têm de passar através das dimensões restritas dos poros e alojar-se depois em cavidades maiores, onde vão depois reagir com os iões Cd(II) (raio atômico, 92pm) já inseridos nas cavidades do zeólito por troca iónica, formando assim o complexo.

7.1.2.4 Complexo M-L encapsulado pelo método *ship-in-a-bottle*

Seguidamente são apresentados os espectros de fluorescência para o Zn(II) e Cd(II) complexados com os ligandos salen e di-bromo salen para o método de síntese *ship-in-a-bottle*.

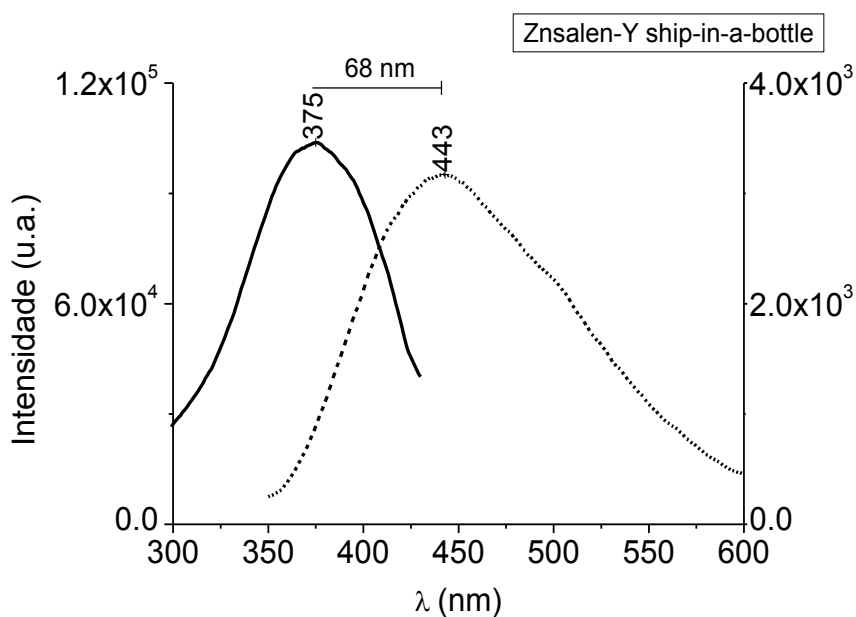


Figura 70- Espectros de emissão (---) e excitação (—) normalizados para o complexo Znsalen-Y encapsulado pelo método *ship-in-a-bottle*, no intervalo de 300 a600 nm. ($\lambda_{exc} = 320\text{nm}$ e $\lambda_{emi} = 500\text{nm}$).

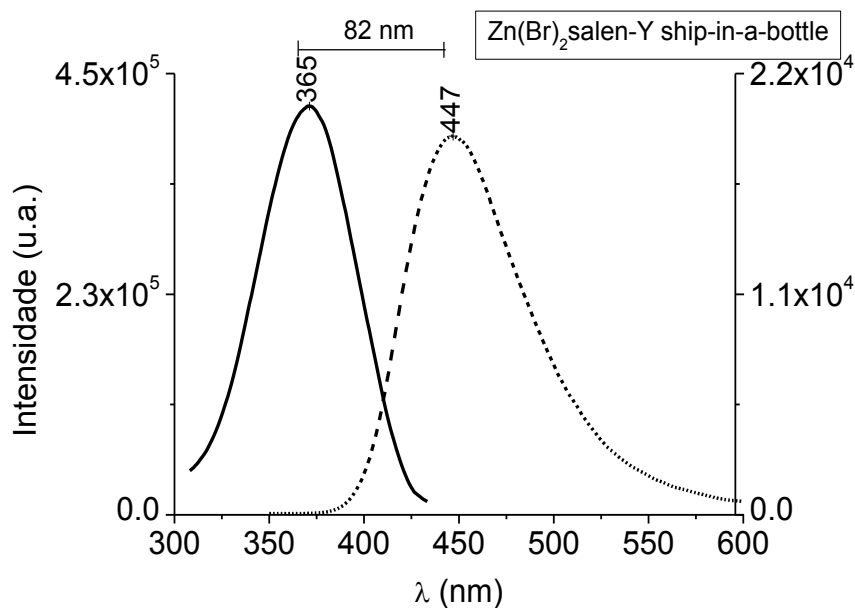


Figura 71- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo $\text{Zn}(\text{Br})_2\text{salen-Y}$ encapsulado pelo método *ship-in-a-bottle*, no intervalo de 300 a 600nm. ($\lambda_{\text{exc}} = 330\text{nm}$ e $\lambda_{\text{emi}} = 450\text{nm}$).

O desvio de Stokes para o complexo encapsulado $\text{Zn}(\text{Br})_2\text{salen-Y}$ é maior, do que para o complexo Znsalen-Y (Figuras 70 e 71) com o mesmo método de síntese, 82nm e 68nm respectivamente.

O resultado é contrário ao ocorrido no método do ligando flexível. O previsto seria obter desvios de Stokes menores, quando na presença do ligando com os bromos uma vez que estes provocam efeitos estereoquímicos no sistema, aumentando a rigidez na estrutura. Tal não ocorreu devido provavelmente à dificuldade de síntese por este método em relação ao método do ligando flexível.

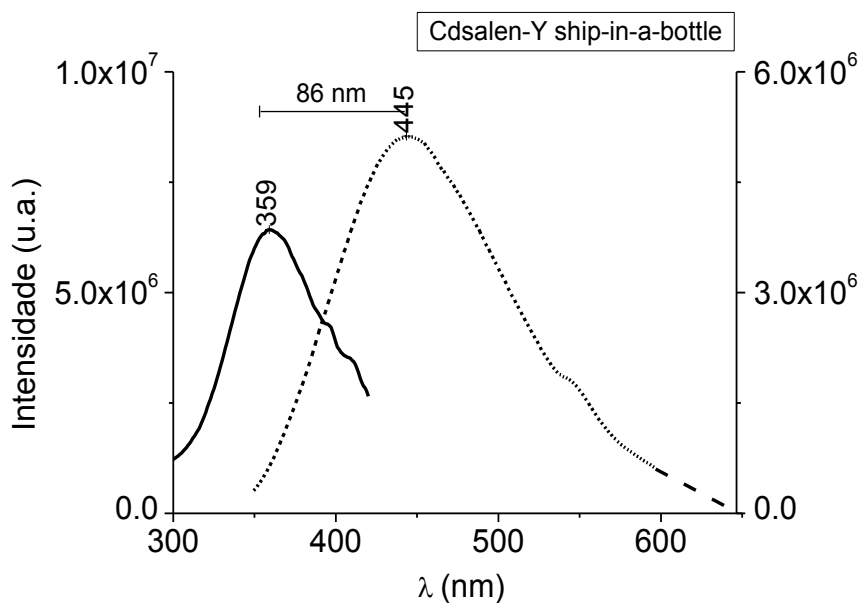


Figura 72- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo Cdsalen-Y pelo método *ship-in-a-bottle*, no intervalo de 300 a 650 nm. ($\lambda_{exc} = 330\text{nm}$ e $\lambda_{emi} = 480\text{ nm}$).

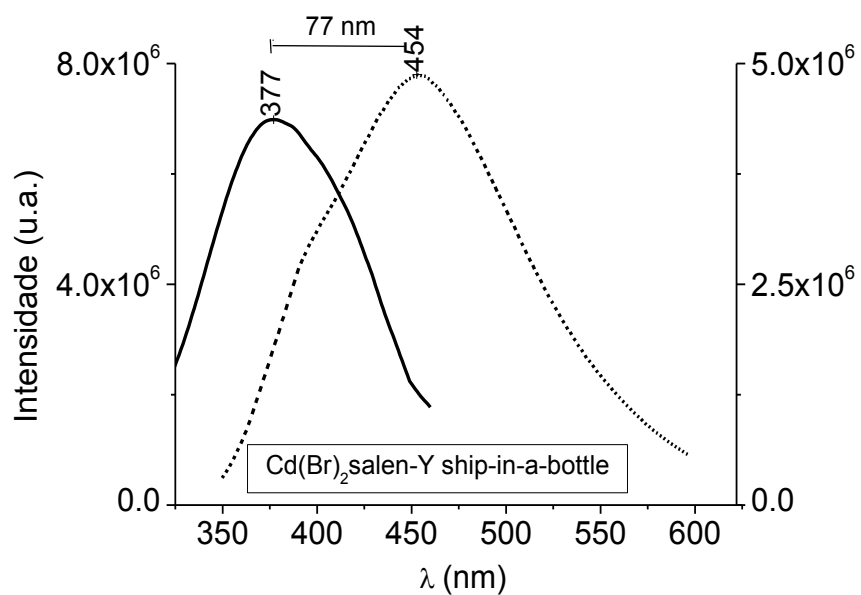


Figura 73- Espectros de emissão (----) e excitação (—) normalizados para o complexo Cd(Br)₂salen-Y encapsulado pelo método *ship-in-a-bottle*, no intervalo de 300 a 650nm. ($\lambda_{exc} = 330\text{nm}$ e $\lambda_{emi} = 450\text{nm}$).

Agora em relação ao Cd(II) com os ligandos salen e di-bromo salen para o mesmo método (Figura 70 e 71) verifica-se também o contrário do ocorrido com o Zn(II) (Figura 72 e 73). Ou seja, o desvio de Stokes é agora menor quando se tem o ligando com os substituintes volumosos, di-bromo salen em relação ao salen, com 77nm e 85nm respectivamente. O ocorrido era de esperar uma vez que o complexo Zn(Br)₂salen tem os átomos de bromo que são volumosos e estes vão

provocar mais rigidez na estrutura devido principalmente ao envolvimento de efeitos estereoquímicos.

7.1.2.5 Comparação do encapsulamento pelo método ligando flexível com *ship-in-a-bottle*

Comparando os dois métodos, do ligando flexível e o de *ship-in-a-bottle* para o sistema ZnSalen-Y (Figuras 66 e 70) observa-se um desvio de Stokes dos λ máximos de emissão e de excitação para ambos os métodos. O desvio de Stokes para o método do ligando flexível é de cerca de 85 nm e 68 nm para o método *ship-in-a-bottle*. Isto está de acordo com o previsto, uma vez que o método *ship-in-a-bottle* forma estruturas mais rígidas implicando assim desvios de Stokes mais pequenos.

Para o sistema Zn(Br)₂salen-Y, comparando os dois métodos (Figuras 67 e 71), tem-se que o desvio de Stokes para o método do ligando flexível é de 70nm e para o método de *ship-in-a-bottle* é 82nm. O previsto seria obter um maior desvio de Stokes para o método do ligando flexível em relação ao *ship-in-a-bottle*. Isto pode ter a ver com o facto de o ligando di-bromo não ter ficado totalmente nas cavidades do zeólito aquando da imobilização e ter ficado na superfície deste.

Para o sistema CdSalen-Y, comparando os dois métodos (Figuras 68 e 72), tem-se que o desvio de Stokes para o método do ligando flexível é de 85nm e para o método de *ship-in-a-bottle* é 86nm. Os desvios são muito próximos para os dois métodos, uma vez que o átomo de cádmio por ter um átomo com raio atómico grande, já vai implicitamente conferir mais rigidez à estrutura.

Para o sistema Cd(Br)₂salen-Y, comparando os dois métodos (Figuras 69 e 73), tem-se que o desvio de Stokes para o método do ligando flexível é de 123nm e para o método de *ship-in-a-bottle* é 87nm. Estes resultados vão ao encontro das conclusões tiradas para o sistema ZnSalen-Y para ambos os métodos. Ou seja, quando o desvio de Stokes é menor significa que o sistema é mais rígido e vice-versa.

A explicação dos diferentes desvios, passa pelos estados eletrónicos ou seja, o estado excitado pode ter uma conformação diferente do estado fundamental para ambos os métodos, sendo assim, o ligando pelo método do ligando flexível tem maior flexibilidade de conformação do que pelo método *ship-in-a-bottle*.

Quando o ligando está encapsulado pelo método *ship-in-a-bottle* a matriz é mais rígida, logo há menos movimento conformacional do ligando e portanto as estruturas no estado fundamental e no estado excitado são praticamente idênticas, daí o menor desvio para este método.

Quando o ligando está encapsulado pelo método do ligando flexível, a matriz é mais flexível e portanto há mais movimento conformacional do ligando implicando assim um maior desvio de Stokes.

7.1.3 Caracterização dos zeólitos por UV/Visível de refletância difusa

Na tabela seguinte, estão alguns dos comprimentos de onda de absorção máxima para as bandas características dos compostos obtidos.

<i>Amostras</i>	$\lambda(\text{nm})_{max}^{abs}$			
H ₂ salen	220	254(<i>sh</i>)	319	399
H ₂ (Br) ₂ salen	228	256 (<i>sh</i>)	341	429 (<i>sh</i>)
Znsalen	-	-	295	-
Zn(Br) ₂ salen	-	-	367	-
Cdsalen	-	-	358	-
Cd(Br) ₂ salen	-	-	409	-
ZnY	-	-	-	-
CdY	-	-	-	-
Zn(salen)-Y (<i>método flexível</i>)	233	264 (<i>sh</i>)	352	-
Cd(salen)-Y (<i>método flexível</i>)	219	264 (<i>sh</i>)	357	-
Zn(Br) ₂ salen-Y (<i>método flexível</i>)	236	268 (<i>sh</i>)	371	-
Cd(Br) ₂ salen-Y (<i>método flexível</i>)	226	-	350	-
Zn(salen)-Y (<i>ship-in-a-bottle</i>)	-	-	361	-
Cd(salen)-Y (<i>ship-in-a-bottle</i>)	-	288 (<i>sh</i>)	355	-
Zn(Br) ₂ salen-Y (<i>ship-in-a-bottle</i>)	-	-	363	-
Cd(Br) ₂ salen-Y (<i>ship-in-a-bottle</i>)	-	293 (<i>sh</i>)	354	-

Tabela 9- Comprimentos de onda de absorção máxima para as bandas características dos compostos obtidos.

7.1.4 Método do ligando flexível

Nas Figuras 74 e 75, estão representados os espectros eletrônicos dos complexos obtidos pelo método do ligando flexível.

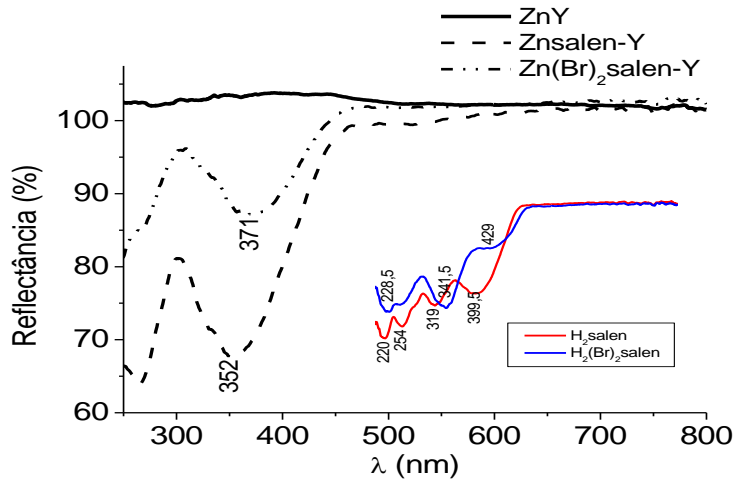


Figura 74-DRS-UV-Vis dos materiais obtidos pelo método do ligando flexível no sistema Zn (II).

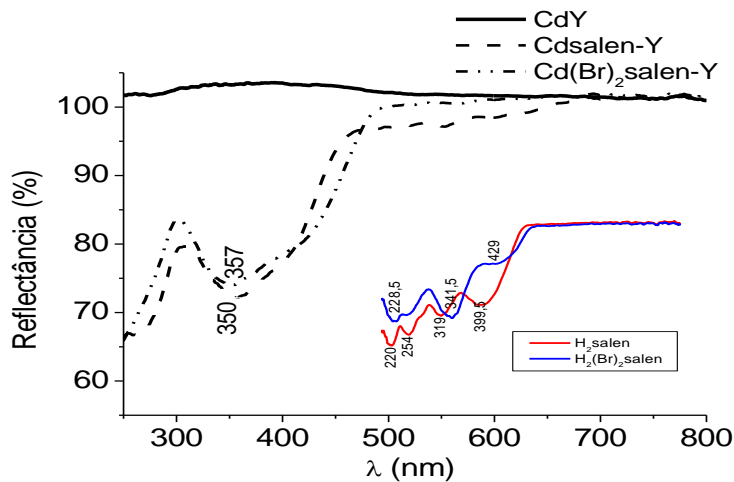


Figura 75- DRS-UV-Vis dos materiais obtidos pelo método do ligando flexível no sistema Cd (II).

Das Figuras 74 e 75 observam-se bandas para comprimentos de onda inferiores a 300 nm correspondentes às transições intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligando salen. Para os comprimentos de onda de 300 nm a 400 nm, observam-se as bandas interligando, ou seja $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$.

Os espectros de ambos os complexos apresentam uma banda intensa para 400 nm, devido à complexação metal-ligando.

Para ambos os complexos metálicos, por comparação com os ligandos H_2 salen e $H_2(Br)_2$ salen verifica-se deslocamento das bandas devido à complexação.

Outro resultado obtido, em relação aos metais Zn(II) e Cd(II) para o mesmo ligando, é que sempre que se está na presença do Cd(II) que tem maior peso atômico bem como maior raio

atômico em relação ao Zn(II), ocorre deslocamento das bandas para comprimentos de onda mais baixos.

7.1.5 Método *ship-in-a-bottle*

Nas Figuras 76 e 77, estão representados os espectros eletrônicos dos sólidos obtidos pelo método *ship-in-a-bottle* dos ligandos e dos complexos metálicos.

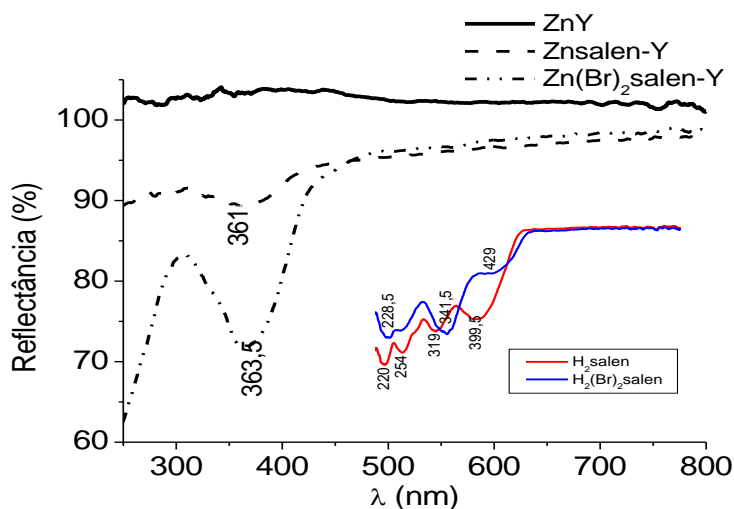


Figura 76- DRS-UV-Vis dos materiais obtidos pelo método *ship-in-a-bottle* no sistema Zn (II).

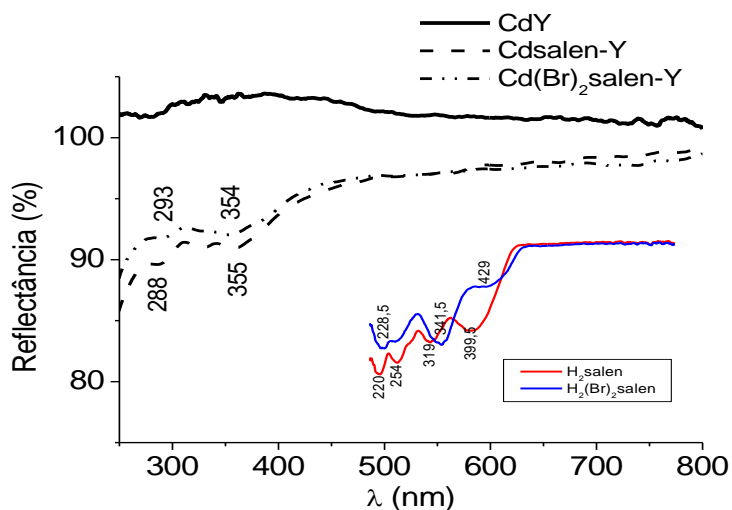


Figura 77- DRS-UV-Vis dos materiais obtidos pelo método *ship-in-a-bottle* no sistema Cd (II).

À semelhança dos resultados obtidos para o método do ligando flexível. Das Figuras 76 e 77 observam-se bandas para comprimentos de onda inferiores a 300 nm correspondentes às transições intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligando salen. Para os comprimentos de onda de 300 nm a 400 nm, observam-se as bandas interligando, ou seja $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $n \rightarrow \pi^*$.

Os espectros de ambos os complexos apresentam uma banda intensa para 400 nm, devido à complexação metal-ligando.

Para ambos os complexos metálicos, por comparação com os ligandos H_2salen e $H_2(Br)_2salen$ verifica-se deslocamento das bandas devido à complexação

Dos espectros (Figuras 76 e 77) retira-se um resultado semelhante ao do método do ligando flexível em relação ao Zn(II) e Cd(II) para o mesmo ligando. Que é, Sempre que se está na presença do Cd(II) que tem maior peso atômico bem como maior raio atômico em relação ao Zn(II), ocorre deslocamento das bandas para comprimentos de onda mais baixos.

7.2 ESTUDOS PRELIMINARES DE CARACTERIZAÇÃO DOS ZEÓLITOS POR TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria (TG) envolve o estudo de perda de massa no aquecimento de sistemas, e permite a caracterização e a identificação de processos de degradação.

Os resultados da análise termogravimétrica de $Znsalen-Y$ e $Cdsalen-Y$, pelo método do ligando flexível, retratam resultados preliminares, donde não se apresenta qualquer representação gráfica dos mesmos, dado ter elevado ruído no sistema. Contudo, com estes estudos podemos verificar que a perda de massa foi feita por etapas, o que significa diferentes estabilidades térmicas das moléculas presentes no sistema em análise.

A primeira etapa corresponderá à remoção da água adsorvida fisicamente; a segunda etapa à degradação da amina; e a terceira estará relacionada com a decomposição dos restantes grupos presentes na base de Schiff.

Devido a problemas técnicos não foi possível caracterizar todas as amostras por termogravimetria. Estudos futuros permitirão avaliar a diferença de estabilidade térmica entre os sistemas obtidos pelo método *ship-in-a-bottle* e do ligando flexível.

CAPÍTULO 8

8 CONCLUSÃO SOBRE ESTUDOS DE IMOBILIZAÇÃO

Atendendo à pouca estabilidade dos complexos organometálicos devido essencialmente à hidrólise, imobilizamos os complexos com o objetivo de futuras aplicações.

Os resultados vão ao encontro de uma das vantagens da utilização dos materiais imobilizados, que é, a degradação por ação de agentes externos (químicos, luz, físicos) é bastante reduzida.

Quando temos um material imobilizado no interior dos zeólitos, consegue-se isolar o material e portanto a sua estrutura pode ser alterada, ao contrário do que acontece em solução.

O método do ligando flexível é mais fácil de sintetizar mas tem a limitação de o ligando estar menos encapsulado; enquanto para o método *ship-in-a-bottle* o ligando fica mais rígido, logo não é possível a sua saída, tornando-se assim um sistema mais estável.

9 BIBLIOGRAFIA

- [1]. A.I. Shiklomanov, J. Rodda, Cambridge University Press UNESCO, **2003**.
- [2]. Agência Europeia do Ambiente. Water pollution — overview (Web), disponível em <http://www.eea.europa.eu/themes/water/water-pollution/overview>, página visitada em 3 de Abril de 2013.
- [3]. R. Beychok, Milton, John Wiley & Sons, New York, 1st ed, **1967**.
- [4]. G. Junxiang, *B: Chemical*, **2011**, 155, 639 -645.
- [5]. Y. Weng, Z. Chen, F. Wang, L. Xue and H. Jiang, *Anal. Chim. Acta*, **2009**, 647, 215-218.
- [6]. L. Neupane, P. Thirupathi, S. Jang, M. Jang, J. Kim, K. Lee, *Elsevier*, **2011**, 85(3), 1566-74.
- [7]. K. Songzi, N. Seong-won, S. Wahhida, L. Min, B. Se Won, K. Jomg, H. Jong, P. Xiaojun, Y. Juyoung and P. Sungsu, *Bull Korean Chem Soc.*, **2009**, 30, 1173-1776.
- [8]. I. Gogoasa, I. Gergen, M. Rada, D. Parvul, C. Ciobanu, D. Bordean, C. Marutoiu, D. Moigradean, *USAMV-CN*, **2006**, 62, 240.
- [9]. G. Hanrahan, D. Patila, J. Wang, *Environ. Monitor*, **2004**, 6, 657.
- [10]. W. Yantasee, Y. Lin, K. Hongsirikarn, G. Fryxell, R. Addleman, C. Timchalk, *Environ. Health. Perp.*, **2007**, 115, 1683.
- [11]. C. M. A. Brett, *Pure. Appl. Chem.*, **2001**, 73, 1969-1977.
- [12]. I. Oehme, O. S. Wolfbeis, *Mikrochim. Acta*, **1997**, 126, 177.
- [13]. B. Kuswandi, *Journal Ilmu Dasar*, **2000**, 1, 18.
- [14]. N. Verma, M. Singh, *Biometals*, **2005**, 18, 121.
- [15]. M.K Aroua, S.P.P., Leong, L.Y Teo, C.Y Yin, W.M.A.W. Daud, *Bioresource Technol.*, **2008**, 99 (13), 5786-5792.
- [16]. P.K Tewari, A.K Singh, *Talanta*, **2002**, 56, 735-744.
- [17]. J. Ahmad, O. Reza, M. Valiollah, *Phys. Chem.*, **2014**, 16, 2417-2424.
- [18]. C. Raymond, Química, Williams College, MC Graw Hill, 8ª ed., **2005**.
- [19]. M. Ryan-Harshman, W. Aldoori, *Can Fam Physician*, **2008**, 54, 536-41.
- [20]. P. Enghag, Wiley-VCH Verlag GmbH, **2004**, 571-667
- [21]. http://www.meta-synthesis.com/webbook/35_pt/pt_database.php?PT_id=128Abu-Shawish
H.M.; Saadeh S.M., *Sensor Lett.* 2007, 5, 729. (imagem retirada a 4/12/2013)
- [22]. Sung, Y.H.; Huang, S.D., *Chimica Acta*. **2003**, 49, 165.
- [23]. J. Silva, R. Williams, *Claredon Press*, Oxford, **1991**, p. 541.
- [24]. <http://www.johnbetts-fineminerals.com/jhbnyc/mineralmuseum/picshow.php?id=27601> (imagem retirada a 05/12/2013).
- [25]. [http://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_\(element\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Mercury_(element)). (imagem retirada a 05/12/2013).
- [26]. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Galena> (imagem retirada a 05/12/2013).
- [27]. L. Patrick, *Journal of Clinical Therapeutic*, **2006**, 11, 2-22.

- [28]. <http://pt.wikipedia.org/wiki/Mangan%C3%AAAs> (imagem retirada a 05/12/2013).
- [29]. A. Saad, A.Omar, *Research Journal of Environmental Sciences*, **2010**, 4, 400-406.
- [30]. A. Dabrowski, Z. Hubicki, P. Podkoscielny, E. Robens, **2004**, 56, 91-106.
- [31]. K. Kadirvelu, K. Thamaraiselvi, C. Namasivayam, *Bioresource Tech.* **2001**, 76 (1), 63-65.
- [32]. X. Yang, X. Shen, M. Jing, R. Liu, Y. Lu, *Nanoscience and Nanotechnology*, **2014**, 14, 5251-5257.
- [33]. T. T. Tidwell, *Chem. Int. Ed.*, **2008**, 47, 1016 – 1020.
- [34]. J. Fraser Stoddart, *Chem. Soc. Rev.*, **2009**, 38, 1802-1820.
- [35]. J. March, John Wiley, Nova Iorque, **1984**.
- [36]. A. Murray, *Chem. Rev.* **1940**, 26 (3), 297-338.
- [37]. J. Dimmock, K. M. Advikolanu, H. E., M. F. Scott, R. S. Duffy, J. W. Quail, Z. Jia, R. A. Hickie, J. M Allen, Tempest, M. L.; Oreski, A. B., *J. Pharm. Sci.*, **1992**, 81, 1147.
- [38]. C. Anadi, D. Bhaskar, P. Somnath, *J. Chem. Soc.* , **1981**, 10, 2063-2069.
- [39]. K. Virendra, A. Kumar, U. Diwan, K. Upadhyay., *ChemComm*, **2012**, 48, 9540-9542.
- [40]. P. Costa, R. Pilli, S. Pinheiro, Bookman; PortoAlegre, **2003**.
- [41]. S. Youssef, E. El-Zahany, A. El-Seidy, S. Caselli, *J. Mol. Catal*, **2009**, 308, 159.
- [42]. S. Bhunia, S. Koner, *Polyhedron*, **2011**, 30, 1857.
- [43]. F.A. Carey, R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*, New York: Plenum Press 4^a. Ed., **2000**.
- [44]. K.M. Khan, N. Ambreen, A. Karim, S. Saied, A. Aryn, A. Ahmed, Perveen, S., *Journal of Pharmacy Research*, **2012**, 5, 651.
- [45]. T. Aboul-Fadl; A. Radwan; M.I. Attia, A. Al-Dhfyhan, H.Abdel-Aziz, *Chem. Central J.*, **2012**, 6, 49.
- [46]. C. Barboiu, M. Luca, C. Pop, E. Brewster, M. Dinculescu. *Eur.J.Med.Chem.*, **1996**, 31, 597.
- [47]. J. Tisato, F. Refosco, F. Bandoli, *Coord.Chem. Rev.*, **1994**, 135, 325.
- [48]. P. Cozzi, , *Chem. Soc. Rev.*, **2004**, 33, 410.
- [49]. F.A. Cotton, G.Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry*. John Wiley & Sons, Chichester, 5^aEd, **1988**.
- [50]. <http://www.wou.edu/las/physci/ch412/hydrolysis.htm> (imagem retirada em 9 junho de 2012).
- [51]. D.C. Eaton, *Laboratory Investigations in Organic chemistry*, Mcgraw-Hill Book Company, **1989**.
- [52]. M.S. Meaney; V.L. MCGuffin, *Anal. Bioanal. Chem.*, **2008**, 391, 2557.
- [53]. W. Shichao, M. Guangwen, W. Ying, Z. Liyan, H. Qiufei and J. Shimei, *Sensors Journal*, **2011**, 11, 137-141.
- [54]. G. Lacroix, S. Bella, I. Ledoux, *Chemistry of Materials*, **1996**, 8(2), 541-545.
- [55]. J. Gradinaru, A. Forni, V. Druta, F. Tessore, S. Zecchin, S. Quici, N. Garbalau. *Inorg.Chem.*, **2007**, 46, 884.
- [56]. A. Kamal, P. Razieh, H. Payman, R. Behrooz, R. Mohammad, *Journal of Hazardous Materials*, **2011**, 186, 1794-1800.

- [57]. E. Serra, D. Murtinho, G. Albertino, A. Gonçalves, P. Abreu, A. Pais., *Chirality*, **2010**, 22(4), 425-431.
- [58]. T. Owen, *Fundamentals of UV-visible spectroscopy*. Hewlett-Packard, New York, **1996**.
- [59]. M.L. Gonçalves, *Métodos Instrumentais para análise de Soluções*, 4ª edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, **2001**.
- [60]. D.A. Skoog, West D.M., F. J.Holler, S.R. Crouch *Fundamentos de Química Analítica*. Pioneira, São Paulo, **2006**.
- [61]. http://en.wikipedia.org/wiki/Franck-Condon_principle (Imagem retirada em: 10 junho de 2012).
- [62]. B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley VCH, Weinheim, **2001**.
- [63]. Lakowicz J.R., *Principles of fluorescence spectroscopy*. 3rd ed. Springer, New York, **2006**.
- [64]. <http://www.photobiology.info/Photochem.html> (imagem retirada em: 25 de Janeiro de 2014).
- [65]. R. Schöllhorn, *Chem. Mater*, **1996**, 8, 1747-1757.
- [66]. Mori K., Watanabe K.m Terai Y., Fujiwara Y, and Yamashita H., *Chem. Eur. J.*, **2012**, 18, 11371 – 11378.
- [67]. D. Vos, F. Thibault-Starzyk, P. Knops-Gerrits, R. Parton, P. Jacobs, *Macromol. Chem.*, **1994**, 50, 157-184.
- [68]. A. Cronstedt, *Akad. Handl. Stockholm*, **1756**, 17, 20.
- [69]. P. Maher, F. Hunter, J. Scherzer, *Adv. Chem. Ser.* **1971**, 101, 266.
- [70]. W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **1954**, 39, 92.
- [71]. J. Smith, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 149.
- [72]. P. Gianneto, *Editorial Innovación Tecnológica*, Fac. de Ingeniería, Universidad Central de Venezuela, **1990**
- [73]. G. Appel, V Seminário Ibero Americano de Catálise para a Proteção Ambiental, Maringá, **2000**.
- [74]. G. Clericuzi, C. Barbosa, E. Aguiar, N. Medina, II Congresso Brasileiro em P&D de Petróleo e Gás, **2003**, 204.
- [75]. C. Adams, A. Araya, S. Carr, et al. *Progress in Zeolites and Mesoporous*, **1997**, 105, 1667.
- [76]. J. Luna, U.Schuhardt, *Química Nova*, **2001**, 24 (6), 885-892.
- [77]. A. Atualpa, H. Nelson, *Química Nova*, **2007**, 30 (1), 178-188.
- [78]. M. R. Maurya, S. Titinchi, S. Chand, I. Mishra, *J. Mol.Catal. A: Chem.*, **2002**, 180, 201.
- [79]. B. Tula, Mandolesi M., *Quim. Nova*, **2007**, 30, 106-115
- [80]. R. Gounder, E. Iglesia, *Journal of Catalysis*, **2011**, 277, 36-45
- [81]. K. Rukhsana, S. Surendra, K. Noor, A. Sayed, S. Eringathodi, J.Raksh, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **2007**, 264, 162-169.
- [82]. G. Sundarababu, G. Leibovitch, M. Corbin, D. Scheffer, J. Ramamurthy, *Journal Article*, **1996**, 18, 2159-2160.
- [83]. T. Reza, H. Mohammad, S. Mohammad, A. Mozghan, *Journal of Sulfur Chemistry*, **2010**, 31, 415-

126.

- [84]. H. Zhang, P. Zhang, K. Ye, Y. Sun, J. Shimeci, Y. Wang, W. Pang, *Journal of Luminescence*, **2006**, 117, 68-74.
- [85]. S. Wang, G. Men, Y. Wang, L. Zhao, Q. Hou, S. Jiang, *IEEE Sensors Journal*, **2011**, 11, 137-141.
- [86]. K. Sarkar, K. Dhara, M. Nandi, P. Roy, A. Bhaumik, and P. Banerjee, *Adv. Funct. Mater.*, **2009**, 19, 223–234.
- [87]. Taulor & Francis, *Catalysis Reviews: Science and Engineering*, **2004**, 46, 419-492.
- [88]. I. Arends, R. Sheldon, M. Wallau, U. Schuchardt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1144.
- [89]. V. Suni , M. Prathapachandra, M. Nethaji, *Polyhedron* , **2007**, 26, 5203–5209.

10 ANEXOS

10.1 HIDRÓLISE DAS BASES DE SCHIFF EM SOLUÇÃO

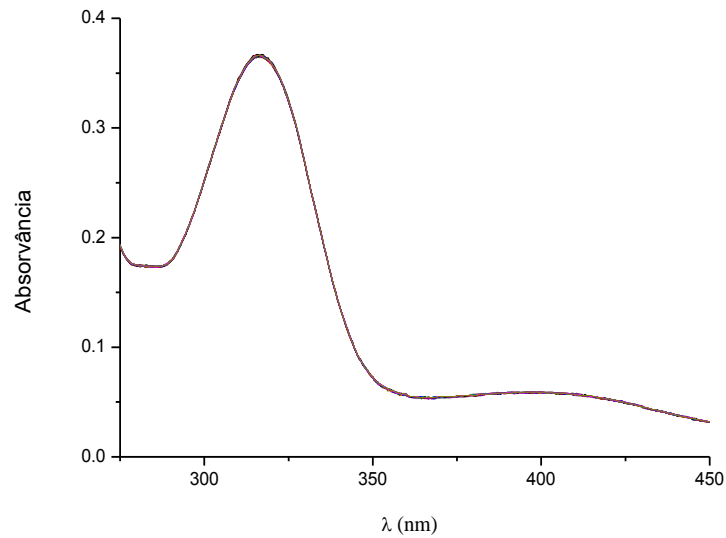


Figura 78 - Espectros de absorção de uma solução de salen diaminobutano ($8,50 \times 10^{-5} \text{M}$) em 100% de isopropanol sem adição de metal obtidos 5 em 5 minutos ($t_{\text{total}}=100 \text{ min}$). Com diluição 1:10.

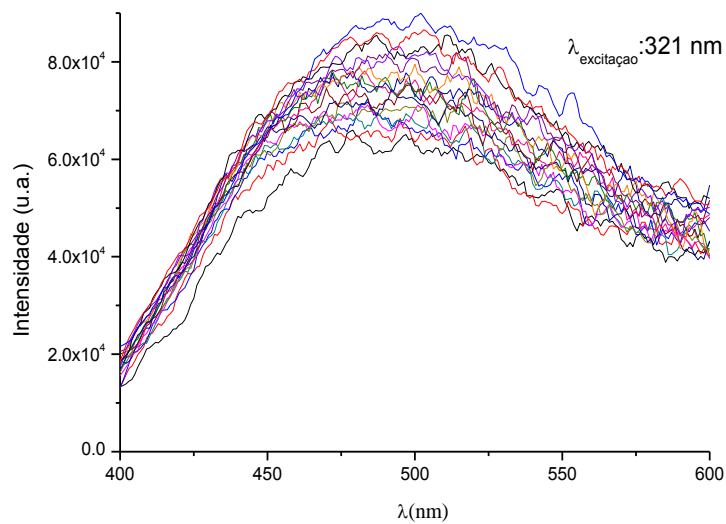


Figura 79 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen diaminopropano ($7 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol sem adição de metal obtidos 5 em 5 minutos ($t_{\text{total}}=85 \text{ min}$).

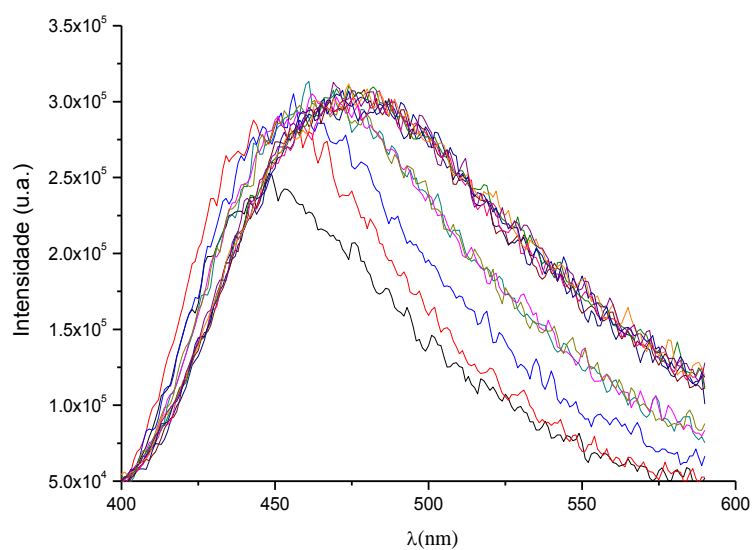


Figura 80 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321\text{nm}$) de uma solução de salen diaminobutano ($7.0 \times 10^{-5}\text{ M}$) em 95% de isopropanol sem adição de metal obtidos 5 em 5 minutos ($t_{\text{total}}=120\text{ min}$).

10.2 DETEÇÃO DE METAIS PESADOS COM AS BASES DE SCHIFF

10.2.1 Zinco (II) com as cinco bases de Schiff estudadas

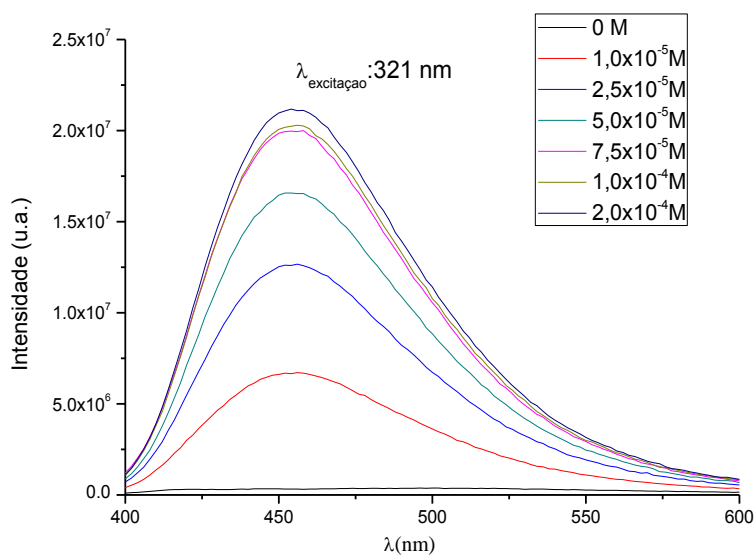


Figura 81 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321\text{ nm}$) de uma solução de S1 ou salen ($7.84 \times 10^{-5}\text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Zn(II).

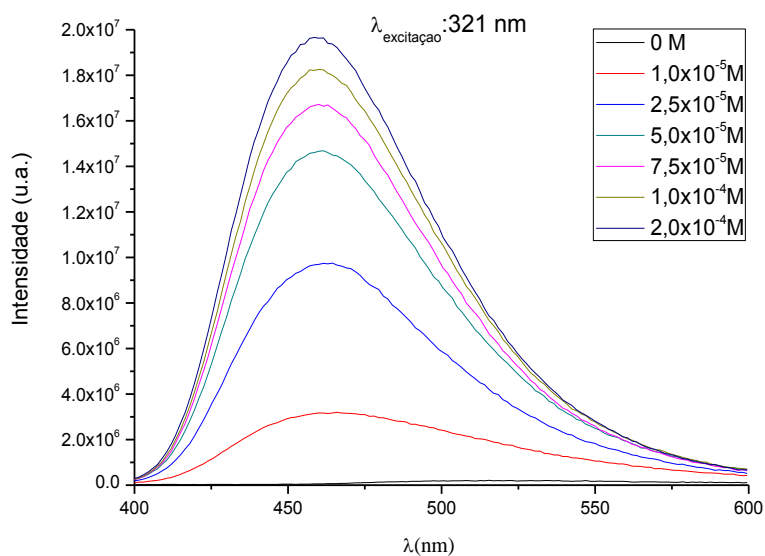


Figura 82 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de S2 de N,N' – [5-bromosalicilideno]-1,2-diaminoetano ($5.62 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Zn(II).

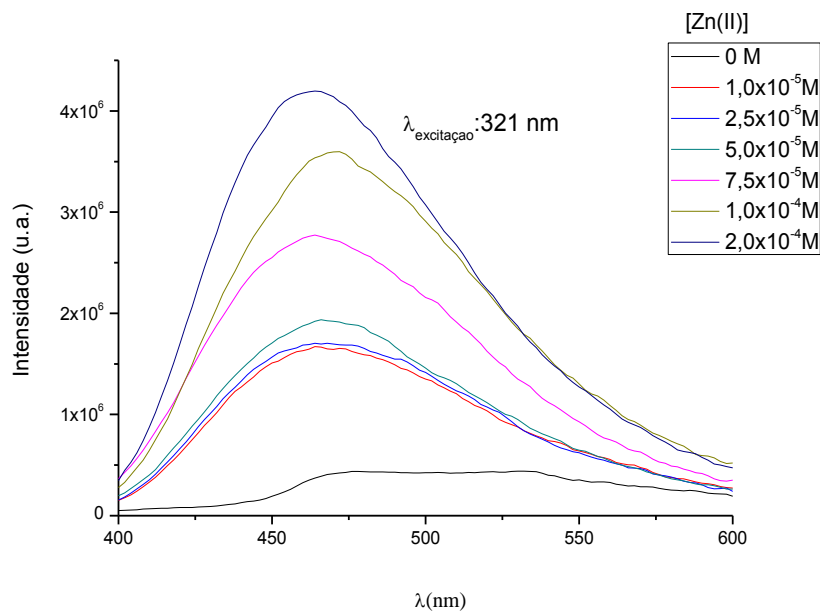


Figura 83 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S3 ($7.97 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Zn(II).

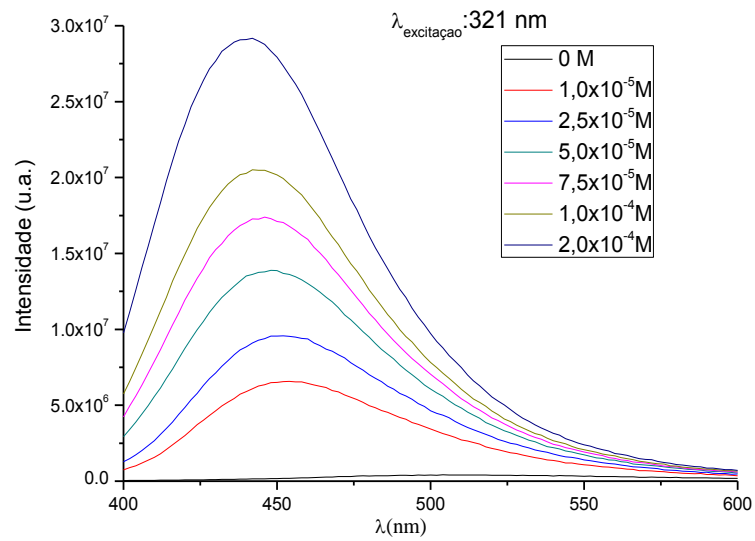


Figura 84 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S4 ($8.36 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Zn(II).

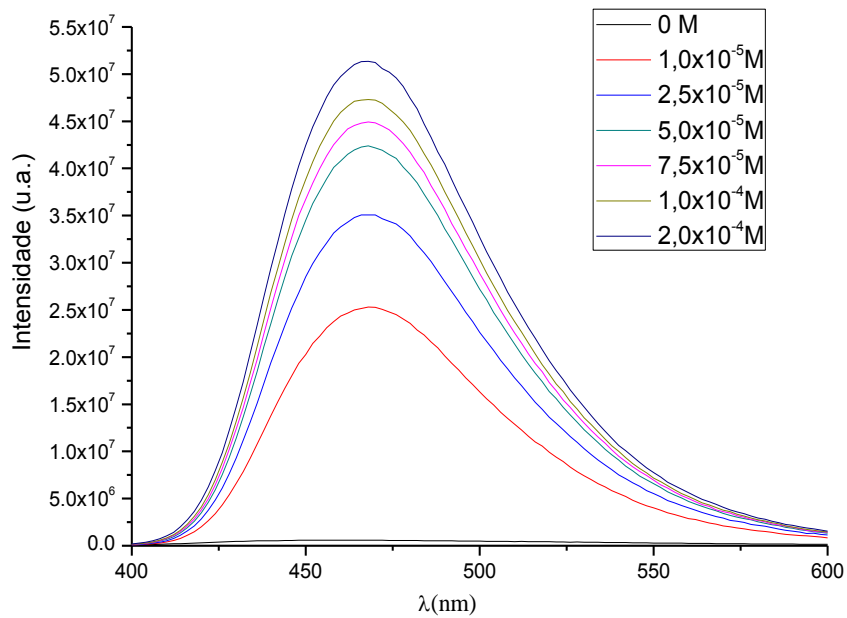


Figura 85 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S5 ($7.56 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Zn(II).

10.2.2 Cádmi (II) com as cinco bases de Schiff estudadas

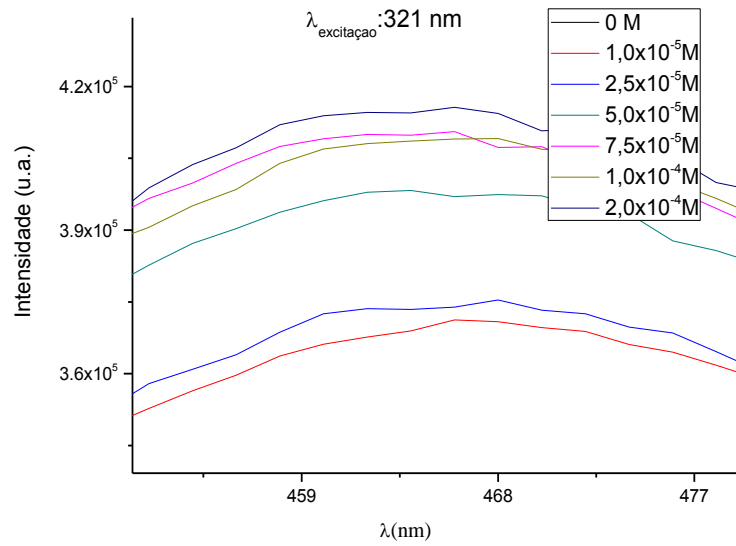


Figura 86 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}} = 321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S1 ($8,96 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Cd(II).

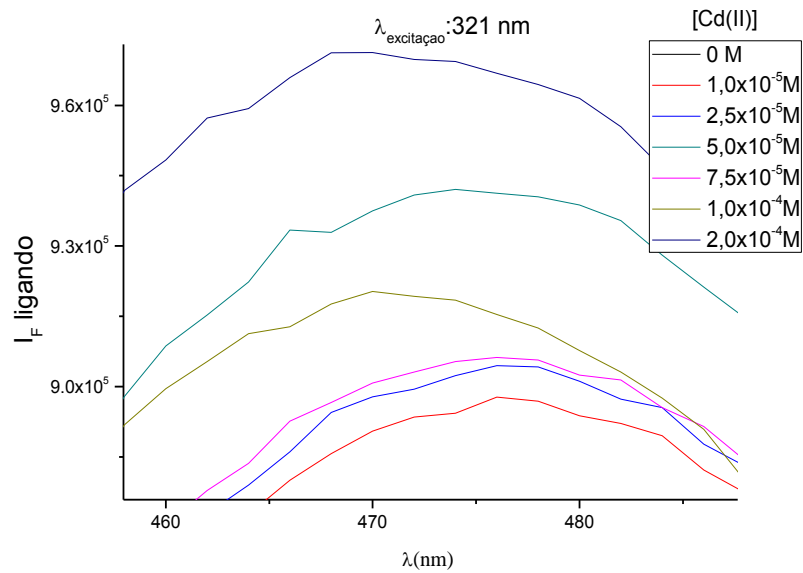


Figura 87 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}} = 321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S2 ($7,68 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Cd(II).

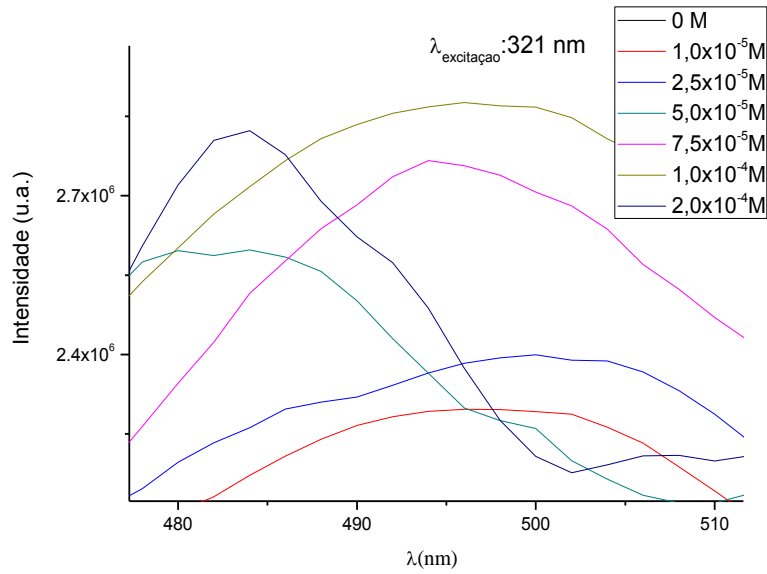


Figura 88 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S3 ($7.42 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Cd(II).

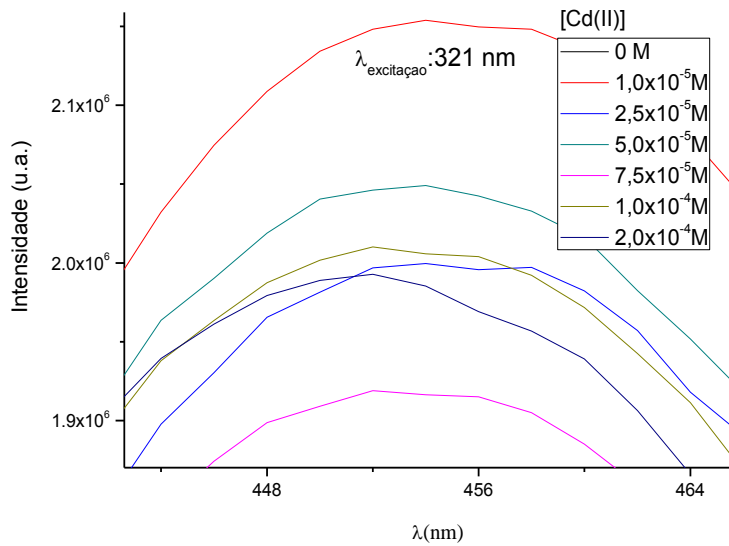


Figura 89 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S4 ($8.2 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Cd(II).

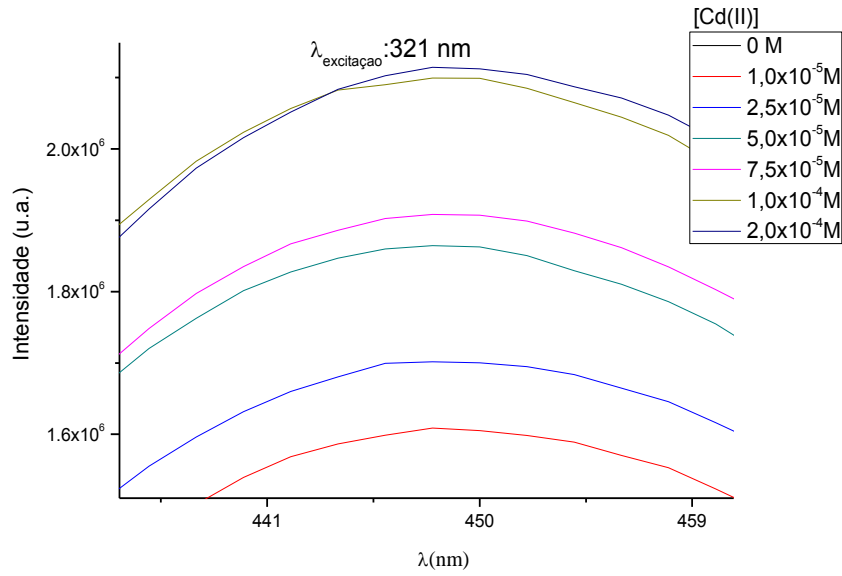


Figura 90 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S5 ($7.08 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Cd(II).

10.2.3 Mercúrio (II) com as cinco bases de Schiff estudadas

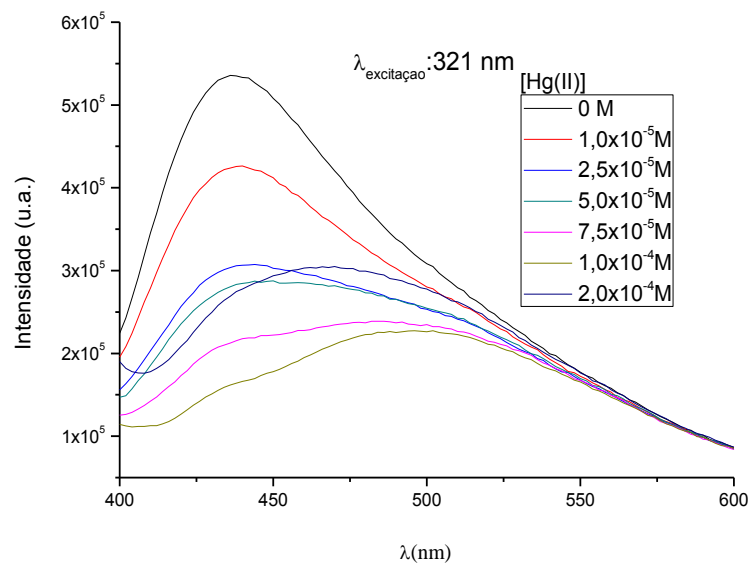


Figura 91 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S1 ($8.8 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Hg(II).

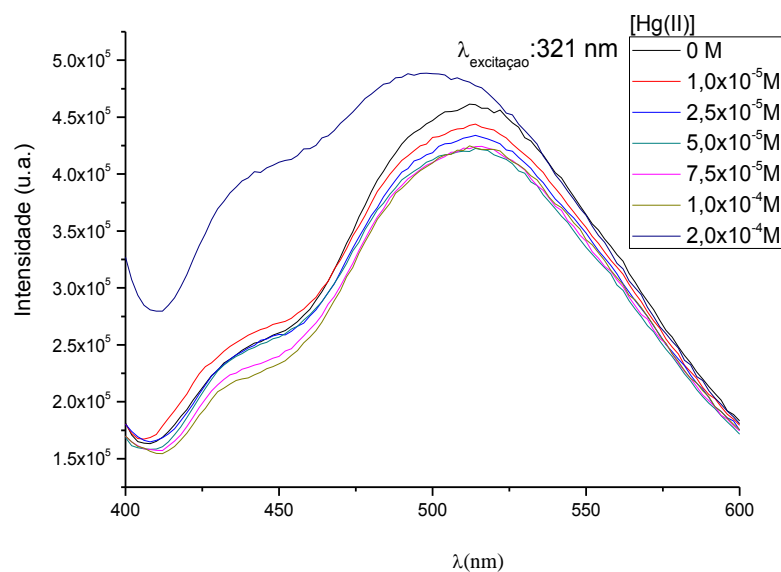


Figura 92 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321$ nm) de uma solução de salen S2 (5.4×10^{-5} M) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Hg(II).

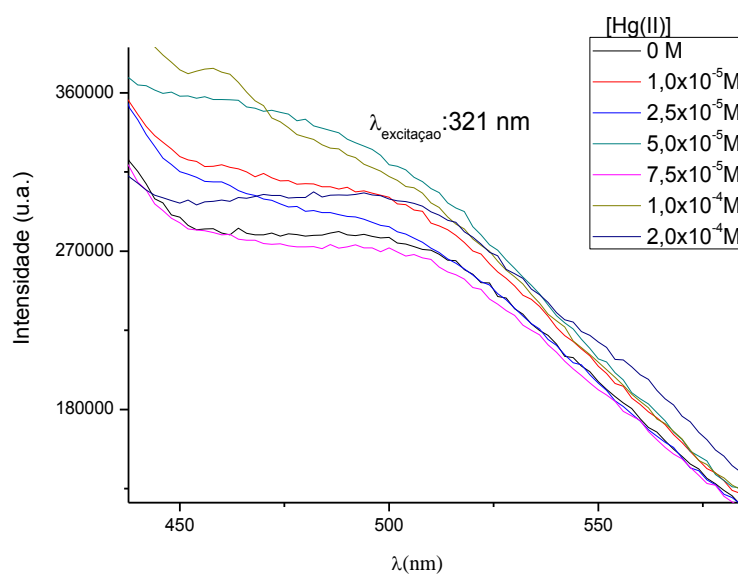


Figura 93 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321$ nm) de uma solução de dimetil salen (5.4×10^{-5} M) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Hg(II).

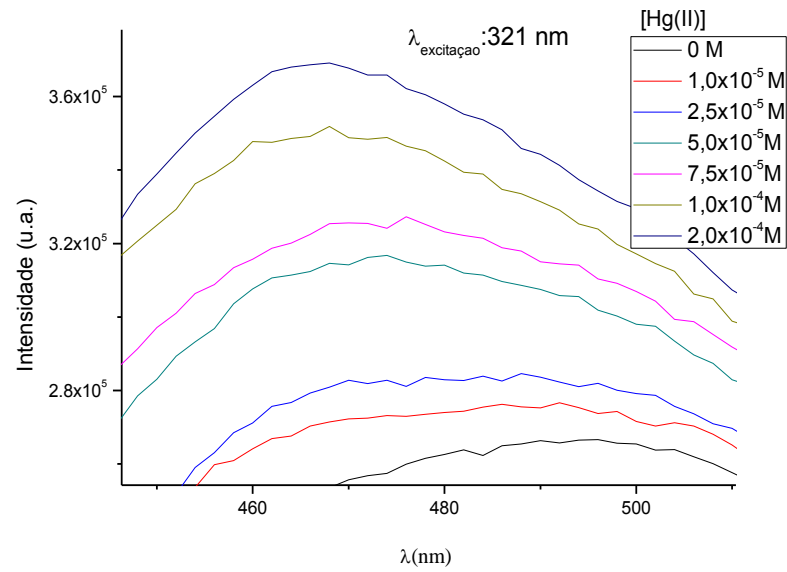


Figura 94 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S4 ($9.22 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Hg(II).

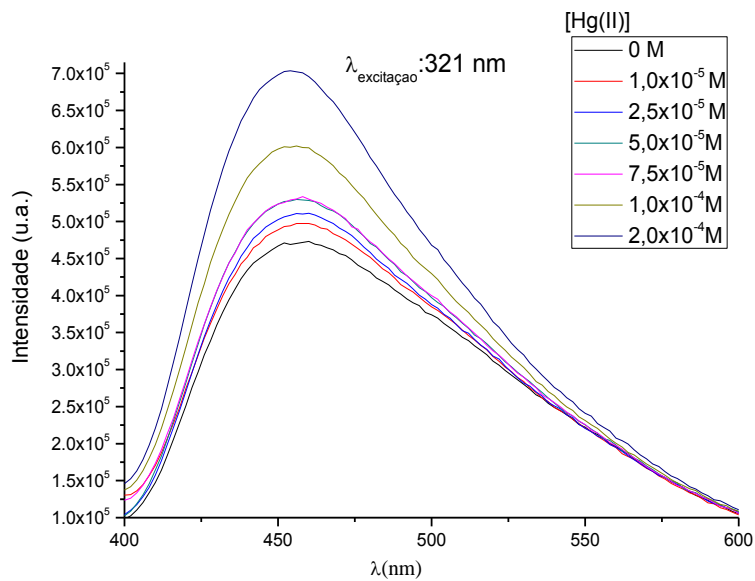


Figura 95 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S5 ($9.46 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Hg(II).

10.2.4 Chumbo (II) com as cinco bases de Schiff estudadas

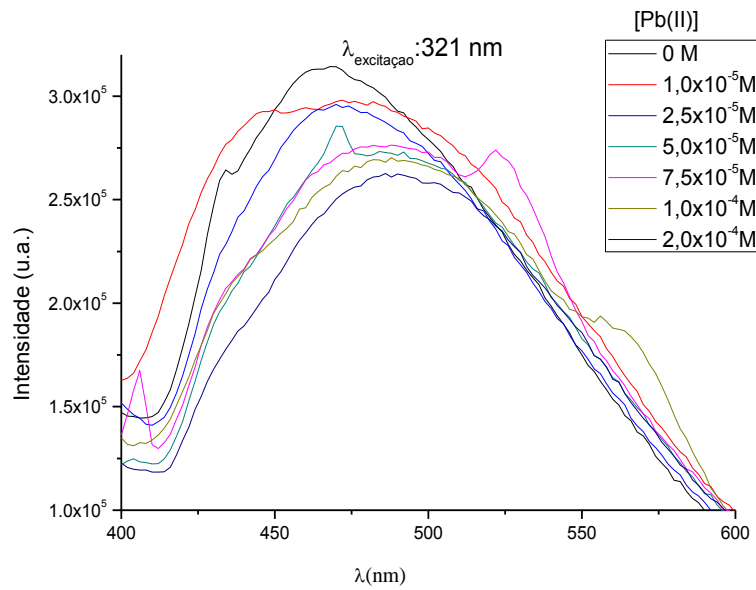


Figura 96 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S1 ($8.58 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Pb(II) .

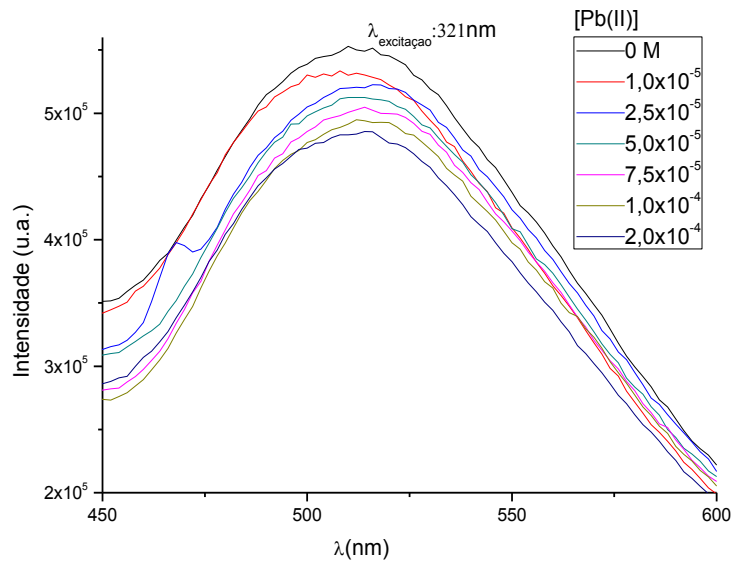


Figura 97 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S2 ($5.16 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Pb(II) .

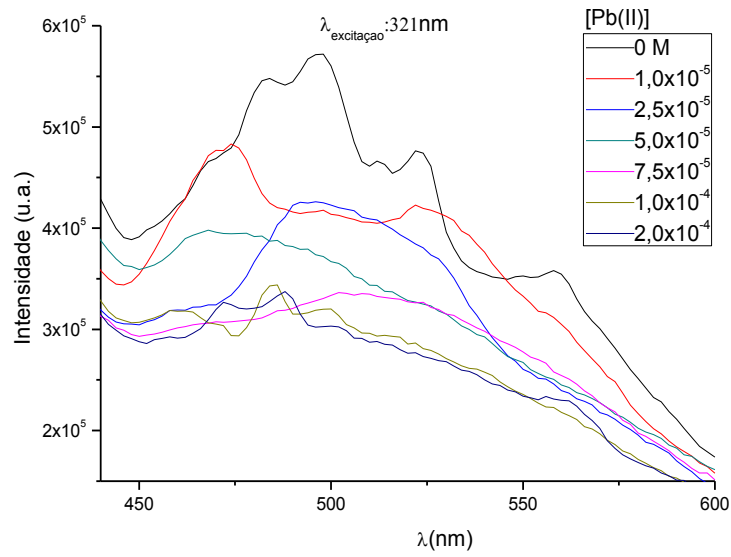


Figura 98 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S3 ($7.8 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Pb(II).

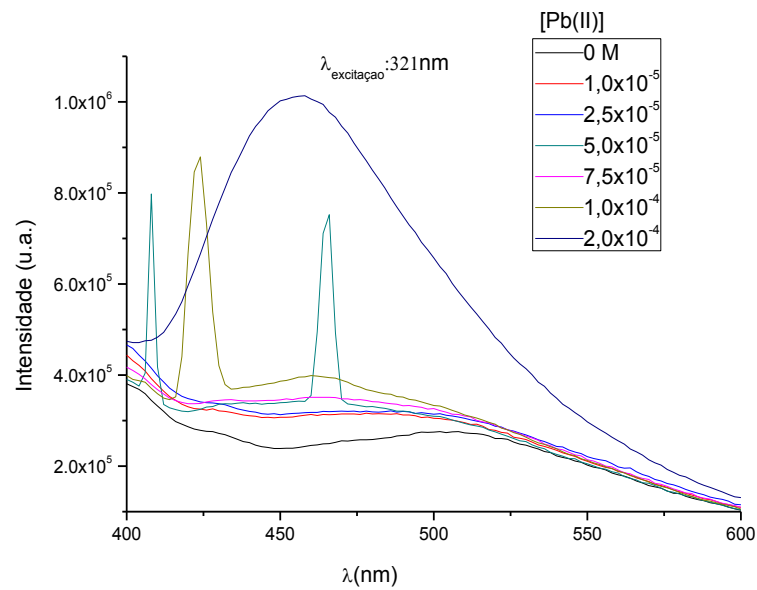


Figura 99 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S4 ($8.02 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Pb(II).

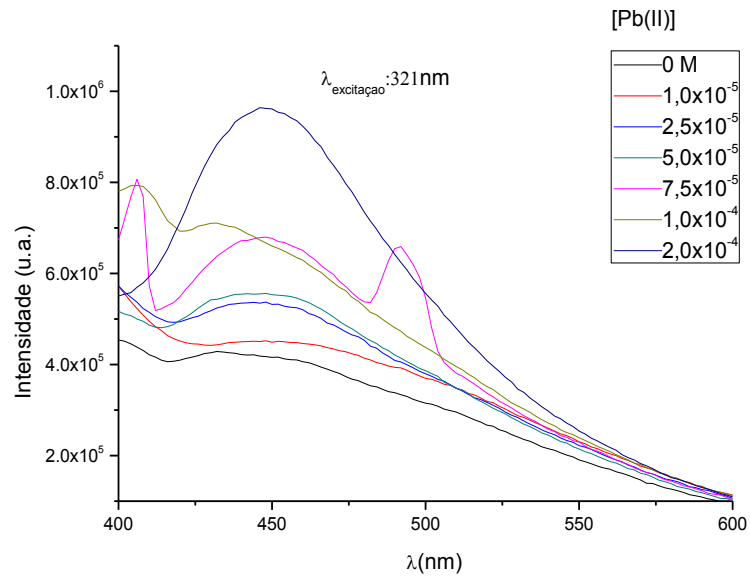


Figura 100 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321$ nm) de uma solução de salen S5 (3.61×10^{-4} M) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Pb(II).

10.2.5 Manganês (II) com as cinco bases de Schiff estudadas

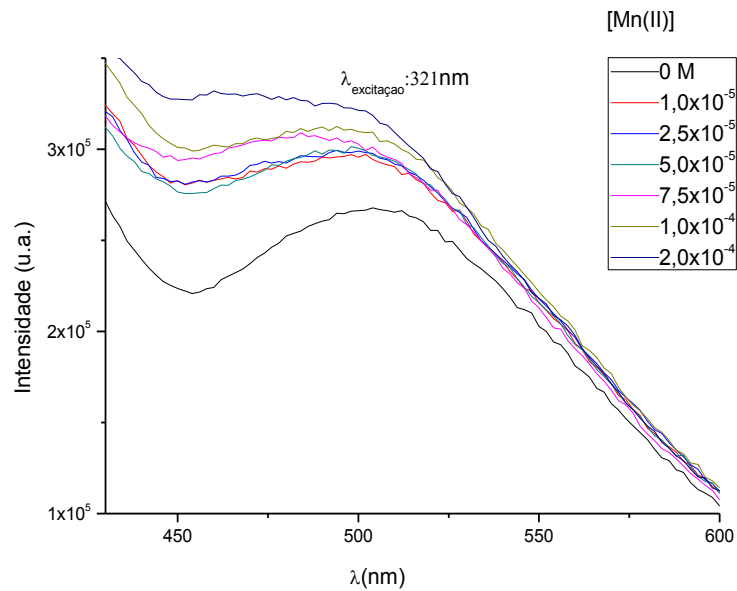


Figura 101 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321$ nm) de uma solução de salen S1 (8.2×10^{-5} M) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Mn(II).

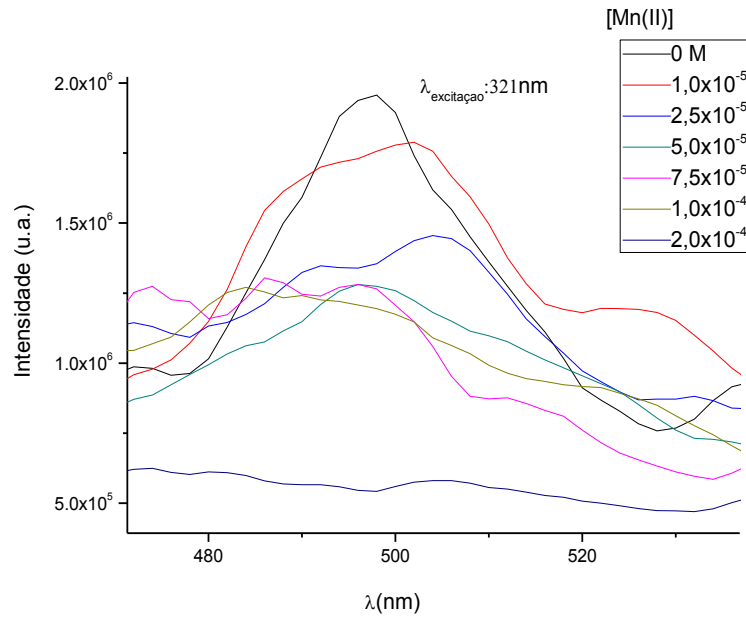


Figura 102 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S2 ($5.58 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Mn(II).

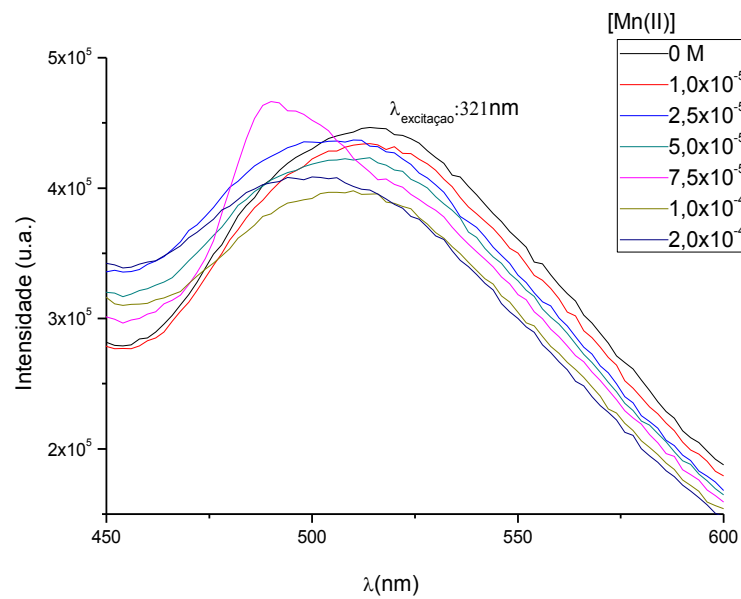


Figura 103 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S3 ($8.04 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Mn(II).

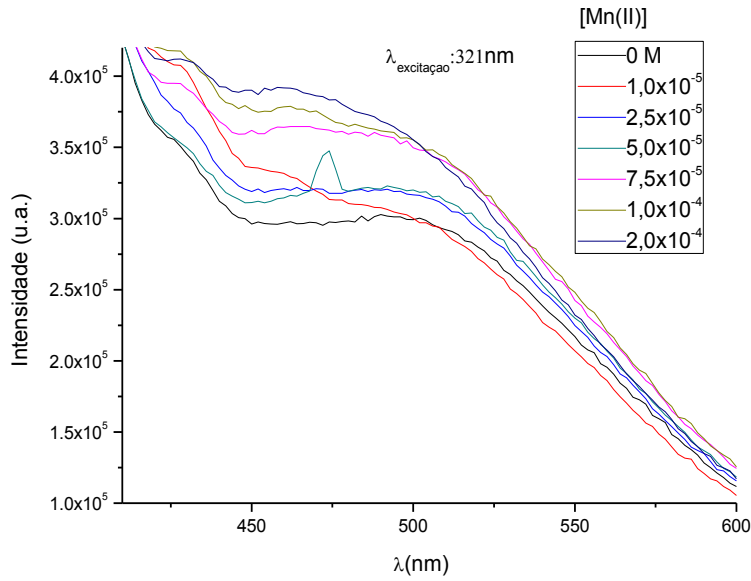


Figura 104 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S4 ($7.94 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Mn(II).

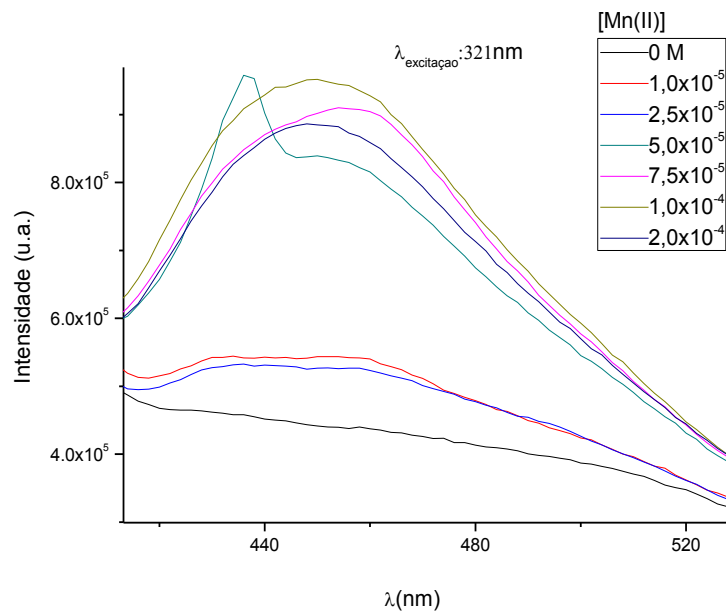


Figura 105 - Espectros de emissão ($\lambda_{\text{excitação}}=321 \text{ nm}$) de uma solução de salen S5 ($7.56 \times 10^{-5} \text{ M}$) em 95% de isopropanol e as várias concentrações de Mn(II).

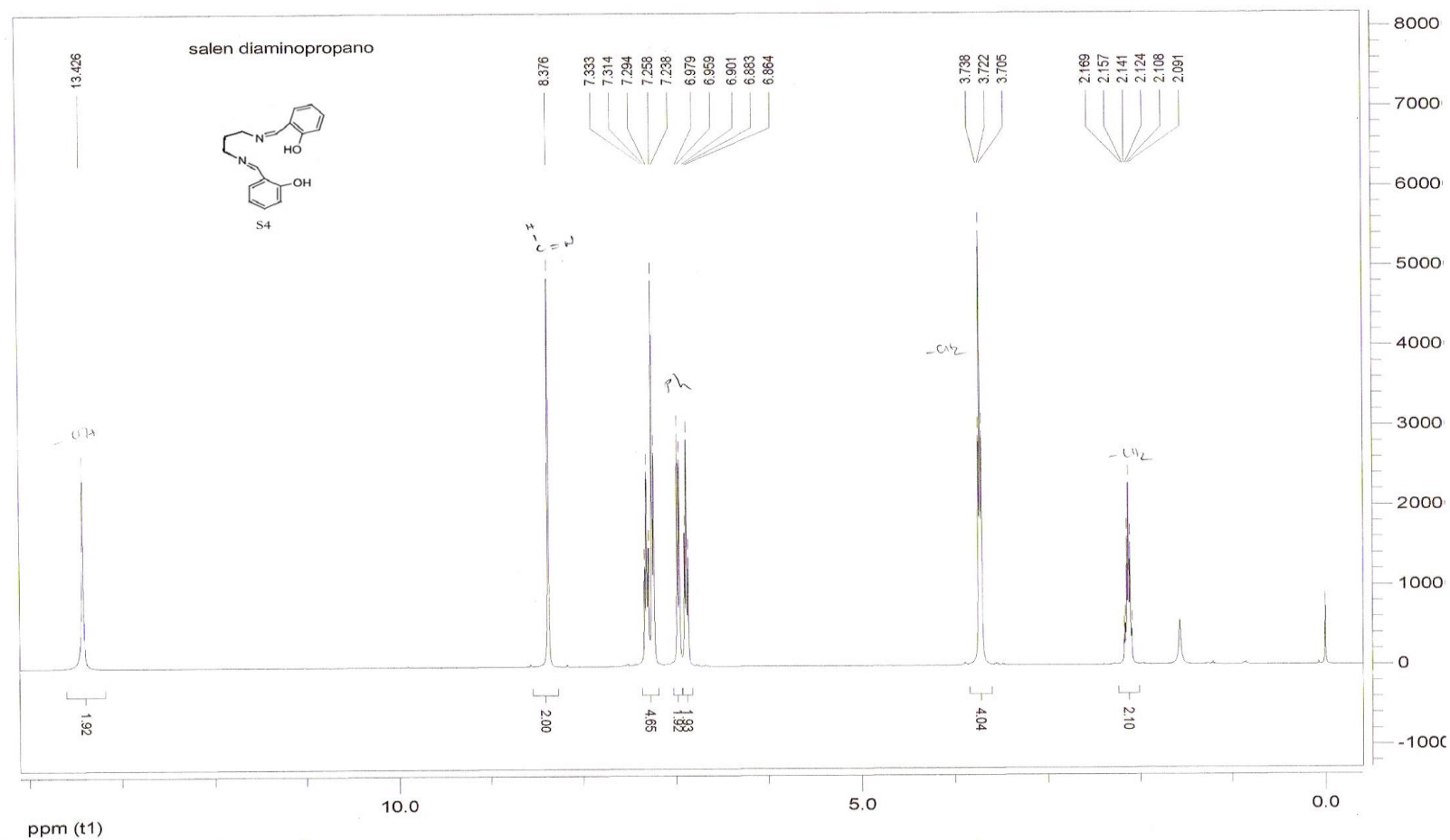
10.2.6 *Espectros de RMN ¹H das bases de Schiff*

Figura 106 - Espectros de RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) de N,N'-bis [salicilideno]-1,2-diaminopropano ou salen diaminopropano.

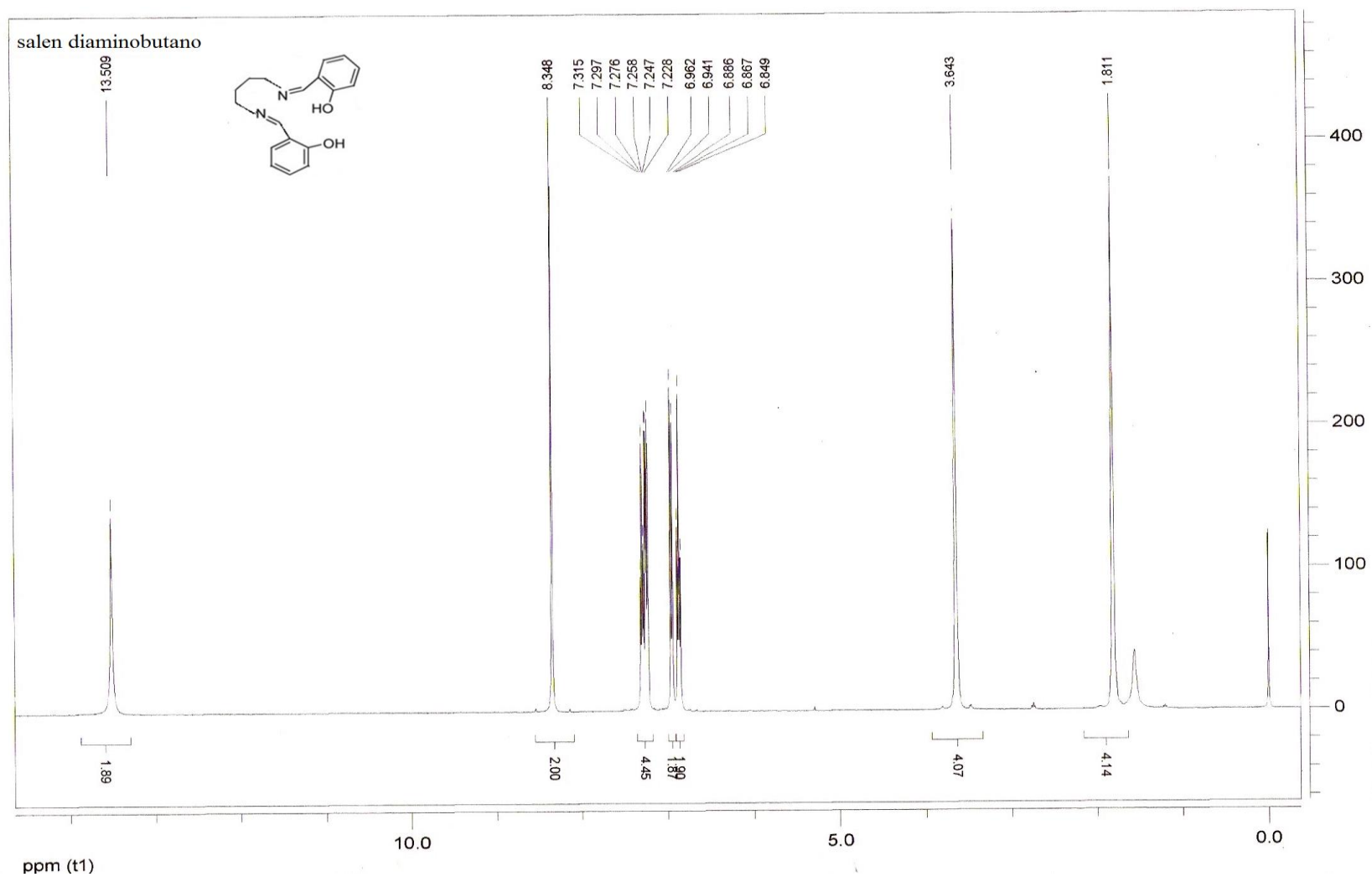


Figura 107 - Espectros de RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) de $\text{N,N}'$ -bis [salicilideno]-1,2-diaminobutano ou salen diaminobutano.