



Universidade Federal de Ouro Preto - UFOP
Escola de Minas
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Campus Morro do Cruzeiro
Ouro Preto – Minas Gerais – Brasil



PROPOSTA DE MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO
EM ENGENHARIA METALÚRGICA

**“Estudo das propriedades fotofísicas do complexo de *bis*- β -
dicetona com íons metálicos para a aplicação como sensor fluorescente”**

Natália Lopes Zinato

Ouro Preto, 22 de novembro de 2021

NATÁLIA LOPES ZINATO

**“ESTUDO DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS DO COMPLEXO DE
BIS-B-DICETONA COM ÍONS METÁLICOS PARA A APLICAÇÃO COMO
SENSOR FLUORESCENTE”**

Proposta de monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto, como parte dos requisitos para a obtenção do Grau de Engenheiro Metalurgista.

Orientador: Prof. Dr. Thiago Cazati

OURO PRETO
2021



FOLHA DE APROVAÇÃO

Natália Lopes Zinato

Estudo das propriedades fotofísicas do complexo de bis- β -dicetona com íons metálicos para a aplicação como sensor fluorescente

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia Metalúrgica da Escola de Minas da Universidade Federal de Ouro Preto como requisito parcial para obtenção do título de Engenheiro Metalurgista

Aprovada em 06 de dezembro de 2021

Membros da banca

prof. Dr- Thiago Cazati - Orientador(a) (Universidade Federal de Ouro Preto)
profa. Dra- Bruna Bueno Postacchini - (Universidade Federal de Ouro Preto)
profa. Dra - Taise Matte Manhobosco - (Universidade Federal de Ouro Preto)

Thiago Cazati, orientador do trabalho, aprovou a versão final e autorizou seu depósito na Biblioteca Digital de Trabalhos de Conclusão de Curso da UFOP em 13/03/2024



Documento assinado eletronicamente por **Thiago Cazati, PROFESSOR DE MAGISTERIO SUPERIOR**, em 13/03/2024, às 15:30, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site http://sei.ufop.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **0683591** e o código CRC **8CC69FE4**.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por ter me dado saúde e perseverança para concluir este trabalho, mesmo diante de tantos desafios.

Ao meu orientador Thiago Cazati pelos valiosos ensinamentos, por ter me dado a oportunidade de ingressar neste projeto, por estar sempre presente quando necessitei, pela paciência com a qual me conduziu ao longo de toda o trabalho, por ser compreensivo diante das dificuldades que enfrentei e de sempre me incentivar a continuar, mesmo quando eu pensava que não conseguiria mais concluir meu principal objetivo.

Agradeço aos professores Jason Guy Taylor e Rodrigo de Souza Corrêa pelo valioso suporte à pesquisa, contribuindo ativamente em diversas etapas da preparação de amostras, análises, tratamento e interpretação de dados.

Ao LAMOE por ter aberto suas portas e me acolhido tão bem, em especial aos colegas Jonathan e Sérgio Curcio e a profa. Bruna Postacchini por me auxiliarem em diversos momentos.

Às professoras Taíse Manhobosco e Bruna Postacchini por atenderem tão prontamente meu convite para avaliar este trabalho.

Aos meus pais Zilda e Severino e irmão Brendow, por sempre me incentivarem e apoiarem na minha decisão de ingressar em uma segunda graduação, por acreditarem que eu seria capaz de chegar sempre mais longe, por nunca medirem esforços para garantir meu acesso aos estudos, por entenderem a importância da educação na minha formação como cidadã.

Ao meu marido Raul pela enorme paciência, mesmo nos momentos mais difíceis, por me apoiar e muitas assumir as totais responsabilidades nos cuidados com a nossa filha em diversos momentos em que precisei me dedicar exclusivamente aos estudos. Por entender a importância do desenvolvimento acadêmico na minha realização profissional e sempre me incentivar a seguir em frente.

Às minhas filhas Catarina e Izabel, que indiretamente participaram de todo o trabalho, peço desculpas todas as vezes em que precisei me ausentar, e por todas as outras que eu ainda me ausentarei. Este trabalho é dedicado a vocês.

Obrigada a UFOP por sempre estar de portas abertas e oferecer acesso à educação gratuita e de qualidade com igualdade de oportunidades para todos.

RESUMO

O presente trabalho tem como objetivo analisar o comportamento optoeletrônico de uma molécula da família das β -dicetonas, utilizadas como extratantes em processos hidrometalúrgicos, quando complexada com diferentes íons metálicos. As mudanças no espectro de fluorescência, como aumento e supressão de intensidade, alterações no aspecto como deslocamento de bandas e surgimento de ombros, são indícios da formação de complexos da bis- β -dicetona com os íons metálicos em estudo. Foram realizadas análises de absorção e de fotoluminescência da bis- β -dicetona em diferentes concentrações em solução metálica, na faixa da luz visível à ultravioleta. Em seguida, foram adicionados nestas soluções diferentes sais metálicos, sendo eles: nitrato de alumínio, cloreto de bário, cloreto de cádmio, cloreto de mercúrio, cloreto de estanho e sulfato de zinco. Para as análises foram utilizadas as técnicas de espectroscopia de absorção óptica na região UV-Vis, espectroscopia de fluorescência estacionária e espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo. Foi observado que a resposta ao estímulo de radiação eletromagnética da bis- β -dicetona em solução com nitrato de alumínio e sulfato de zinco se difere das demais soluções metálicas. O deslocamento das curvas de absorção e o aumento da intensidade de fluorescência em relação à solução pura evidenciaram a formação de complexos entre a bis- β -dicetona e os íons de alumínio e zinco, indicando que ela atua seletivamente na associação com estes metais, comportando como uma espécie de sensor fluorescente. Esta associação seletiva também pode favorecer a sua utilização como extratante de alumínio e zinco no processo hidrometalúrgico de extração por solvente. Além disso, as propriedades de fluorescência do sólido de bis- β -dicetona e nitrato de alumínio sintetizado a partir do ligante foram analisadas e comparadas com as propriedades da bis- β -dicetona na presença de íons de alumínio em solução.

Palavras chaves: β -dicetona, análises de absorção e de fotoluminescência, complexação com íons metálicos, extração por solvente, sensor fluorescente.

ABSTRACT

The present work aims to analyze the optoelectronic behavior of a molecule of the β -diketone family, used as extractants in hydrometallurgical processes, when complexed with different metallic ions. Changes in the fluorescence spectrum, such as increase and suppression of intensity, changes in appearance such as band shifts and the appearance of shoulders, are indications of complexation of *bis*- β -dicetona with the analyzed metal ions. Absorption and photoluminescence analyzes of *bis*- β -dicetona were carried out in different concentrations in a solution of methanol, in the range of ultraviolet/visible light. Then, different metal salts were added in these solutions, being: aluminum nitrate, barium chloride, cadmium chloride, mercury chloride, tin chloride and zinc sulfate. For analyzes were used techniques of optical absorption spectroscopy in the UV-Vis region, stationary fluorescence spectroscopy and time-resolved fluorescence spectroscopy. It was observed that the response to the electromagnetic radiation stimulus of β -diketone in solution with aluminum nitrate and zinc sulfate differs from other metallic solutions. The displacement of the absorption curves and the increase in fluorescence intensity compared to the pure solution show evidence of the formation of complexes between β -diketone and aluminum and zinc ions, indicating that it acts selectively in association with these metals, behaving as a kind of fluorescent sensor. This selective association can also favor its use as an aluminum and zinc extractant in the hydrometallurgical solvent extraction process. Moreover, the solid fluorescence properties of *bis*- β -diketone and aluminum nitrate synthesized from the binder were analyzed and compared with the properties of *bis*- β -diketone in the presence of aluminum ions in solution,

Key words: β -diketone, absorption and photoluminescence analysis, complexation with metal ions, solvent extraction, fluorescence chemosensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1: Fluxograma do processo hidrometalúrgico de extração	17
Figura 3. 2: Etapas da extração por solvente	19
Figura 3. 3: Fórmula química do LIX 54	22
Figura 3. 4: Fórmula Química do Hostarex DK- 16.....	22
Figura 3. 5: Representação dos orbitais HOMO e LUMO	24
Figura 3. 6: Transições eletrônicas e seus respectivos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência	25
Figura 4. 1: Espectrofotômetro Genesys 10S UV-Vis, Thermo Scientific.	28
Figura 4. 2: Espectrofluorímetro RF-5301 PC – Shimadzu.	29
Figura 4. 3: Espectrômetro de fluorescência com resolução temporal – Picoquant.....	30
Figura 4. 4: (a) Decaimento da intensidade de fluorescência em relação ao tempo e Logaritmo da intensidade de fluorescência em relação ao tempo para comportamento (b) monoexponencial e (c) multiexponencial.....	31
Figura 5. 1: Fórmula química da bis- β -dicetona	32
Figura 5.2: Representação para complexos com bis- β -dicetona contendo metais divalentes (a) e trivalente (b).	36
Figura 5.3: Estrutura proposta para o complexo de alumínio formado a partir do ligante derivado de bis- β -dicetona	37
Figura 6.1: Espectros de absorção e de fluorescência ($\lambda_{exc}=365$ nm) da bis- β -dicetona em solução de metanol na concentração 0,06g/L ~ 0,15 mmol/L (BDC0).	38
Figura 6.2: Comparação entre os espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=375$ nm) das soluções com diferentes concentrações de base	39
Figura 6.3: Curva de decaimento de fluorescência das soluções desprotonadas com acetato de sódio, (BDC9 e DDC10) coletadas nos máximos de emissão.....	40
Figura 6.4: Espectros de absorção normalizados das soluções de bis- β -dicetona com cloreto de bário em diferentes concentrações	42
Figura 6.5: Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=375$ nm) das soluções de bis- β -dicetona com cloreto de bário em diferentes concentrações	42
Figura 6.6: Espectros de absorção normalizados das soluções de bis- β -dicetona com cloreto de estanho em diferentes concentrações	43
Figura 6.7: Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=375$ nm) das soluções de bis- β -dicetona com cloreto de estanho em diferentes concentrações	44

Figura 6.8: Espectros de absorção normalizados das soluções de bis- β -dicetona com cloreto de mercúrio em diferentes concentrações	45
Figura 6.9: Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=375$ nm) das soluções de bis- β -dicetona com cloreto de mercúrio em diferentes concentrações	45
Figura 6.10: Espectros de absorção normalizados das soluções de bis- β -dicetona com cloreto de cádmio em diferentes concentrações.....	466
Figura 6.11: Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=375$ nm) das soluções de bis- β -dicetona com cloreto de cádmio em diferentes concentrações.....	47
Figura 6.12: Intensidades máximas de emissão das soluções de bis- β -dicetona com cloreto de cádmio em diferentes concentrações	477
Figura 6.13: Espectros de absorção normalizados das soluções de bis- β -dicetona com sulfato de zinco em diferentes concentrações	488
Figura 6.14: Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=375$ nm) das soluções de bis- β -dicetona com sulfato de zinco em diferentes concentrações.	49
Figura 6.15: Intensidades máximas de emissão das soluções de bis- β -dicetona com sulfato de zinco em diferentes concentrações.	49
Figura 6.16: Espectros de absorção normalizados das soluções de bis- β -dicetona com nitrito de alumínio em diferentes concentrações	500
Figura 6.17: Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=375$ nm) das soluções de bis- β -dicetona com nitrito de alumínio em diferentes concentrações.	511
Figura 6.18: Intensidades máximas de emissão das soluções de bis- β -dicetona com diferentes concentrações de nitrito de alumínio	511
Figura 6.19: Curva de decaimento de fluorescência das soluções de bis- β -dicetona com nitrito de alumínio nas concentrações 2,6 mg/L, 5,0 mg/L, 7,9 mg/L, 10,5 mg/L e 14,0 mg/L	533
Figura 6.20: Espectro de emissão do complexo sólido de bis- β -dicetona com nitrito de alumínio.....	544
Figura 6.21: Curva de decaimento de fluorescência do complexo sólido de bis- β -dicetona com nitrito de alumínio.....	555

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1: Exemplos de Extratantes Utilizados na Extração por Solvente.....	21
Tabela 5.1: Solução Ligante de bis- β -dicetona (0,04 g/L ~ 0,1 mmol/L) com diferentes quantidades de base.	33
Tabela 5.2: Concentrações dos sais metálicos em metanol na solução estoque.....	33
Tabela 5.3: Proporções de sal e BDC nas soluções.....	34
Tabela 5.4: Código das soluções de BDC fixo 0,5 mmol/L com diferente concentração para cada sal metálico ~1 mmol/L (Alta Concentração).....	34
Tabela 5.5: Código das soluções de BDC fixo 0,05 mmol/L com diferente concentração para cada sal metálico 0,1mmol/L (Baixa concentração).....	35
Tabela 6.1: Tempo de vida do estado excitado da bis- β -dicetona nas soluções BDC9, BDC10.....	40
Tabela 6.2: Tempo de vida do estado excitado das soluções de bis- β -dicetona com nitrato de alumínio nas concentrações 0,0 mg/L, 2,6 mg/L, 5,0 mg/L, 7,9 mg/L, 10,5 mg/L e 14 mg/L	522
Tabela 6.3: Tempo de vida do complexo sólido de bis- β -dicetona com nitrato de alumínio, com excitação em 401 nm	544

LISTA DE SÍMBOLOS

A - absorção

T - transmitância

I_0 - intensidade luminosa incidente

I - intensidade luminosa transmitida

α - coeficiente de absorção da substância

l - distância percorrida pela luz (caminho óptico)

c - concentração da substância absorvente

τ - tempo de vida médio (ns)

λ_{exc} - comprimento de onda de excitação

λ_{emi} - é o comprimento de onda de emissão

$I_0(\lambda_{exc})$ - intensidade do feixe incidente sobre a solução

$\epsilon(\lambda)$ - coeficiente de absorção molar no comprimento de onda

$F(\lambda_{exc})$ - variação da intensidade de fluorescência por comprimento de onda com condição normalizada ($\int_0^{\infty} F(\lambda F) d\lambda F = \Phi F$)

k - fator instrumental relacionado aos parâmetros do equipamento

$A(\lambda_{exc})$ - intensidade de absorção no comprimento de onda de excitação

LISTA DE SIGLAS

CI – Conversão Interna

CIS – Cruzamento Inter-sistema

DMF – Dimetilformamida

DNPM – Departamento Nacional de Produção Mineral

LAMOe – Laboratório de Materiais Optoeletrônicos

LIX 54 – Extratante a base de β -dicetona

OLED – *Organic Light-Emitting Diode*

PPM – Partes por milhão

ROM – *Run Of Mine*

UV-Vis – Ultravioleta-Visível

UVA – Classificação de Raios Ultravioletas

UVC – Classificação de Raios Ultravioletas

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	13
2.	OBJETIVOS	15
1.1.	Objetivo Geral.....	15
1.2.	Objetivos específicos	15
3.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
1.3.	Mineração de Substâncias Metálicas	16
1.4.	Processos Hidrometalúrgicos.....	17
1.4.1.	Lixiviação.....	18
1.4.2.	Extração por solvente.....	18
1.4.3.	Extratantes.....	19
1.4.4.	β -Dicetonas.....	22
1.5.	Sensores Fluorescentes, ou Quimiosensores Fluorescentes	23
1.6.	Propriedades Fotofísicas de Moléculas Orgânicas	23
1.6.1.	Princípio da absorção e emissão intramolecular.....	24
4.	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICAS	28
1.7.	Espectroscopia de absorção óptica na região UV-Vis	28
1.8.	Espectroscopia de fluorescência estacionária	29
1.9.	Fluorescência resolvida no tempo.....	30
5.	MATERIAIS	32
1.10.	Preparo da diluição da bis- β -dicetona em metanol e adição de acetato de sódio (base)	32
1.11.	Preparação das soluções de bis- β -dicetona com sal metálico.....	33
1.12.	Preparo do complexo sólido de alumínio formado a partir do ligante derivado de bis- β -dicetona	35
6.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	38
1.13.	Fotofísica da Solução de bis- β -dicetona em Metanol.....	38

1.14. Caracterização das Solução de <i>bis</i> - β -dicetona com Adição de Acetato de Sódio (Base)	39
1.15. Fotofísica da <i>bis</i> - β -dicetona Complexadas com Sais Metálicos em solução	41
1.15.1. Cloreto de bário (BaCl_2).....	41
1.15.2. Cloreto de estanho (SnCl_2).....	42
1.15.3. Cloreto de mercúrio (HgCl_2).....	44
1.15.4. Cloreto de cádmio (CdCl_2).....	46
1.15.5. Sulfato de zinco (ZnSO_4).....	47
1.15.6. Nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$).....	49
1.16. Fotofísica do complexo sólido de <i>bis</i> - β -dicetona e nitrato de alumínio .	53
7. CONCLUSÃO	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1. INTRODUÇÃO

Os materiais orgânicos conjugados têm sido foco de diversos estudos na atualidade, com o objetivo de substituir materiais inorgânicos nas mais variadas aplicações (RIVEIRA, TEIXEIRA, 2014). O mercado de materiais eletrônicos é um dos maiores impulsionadores dessas pesquisas, sobretudo no desenvolvimento de novos materiais orgânicos semicondutores, muitos deles para serem utilizados na fabricação de monitores cada vez mais finos, leves, flexíveis e de alta resistência e eficiência. Os OLEDs (*Organic Light-Emitting Diode*), têm ganhado espaço no mercado à medida em que sua durabilidade tem aumentado progressivamente e o valor de mercado tem diminuído (GLOGAUER, 2004). Os sólidos moleculares e materiais conjugados semicondutores também são aplicados na fabricação de armazenadores de informação, lasers e ótica não-linear, mostrando-se atraentes devido às suas características únicas, como a capacidade de formação de filmes extremamente finos, o que os difere de qualquer outro material eletro-óptico. Por isso, essas aplicações requerem o conhecimento das propriedades optoeletrônicas destes materiais (SIMAS, 2005).

Os materiais orgânicos conjugados e emissores de luz apresentam propriedades óticas e eletrônicas similares às dos emissores inorgânicos. (SILVA *et al.*, 2016). Os semicondutores em geral, são compostos de carbono e hidrogênio, porém podem aparecer outros átomos como oxigênio e nitrogênio ligados à cadeia principal. As características eletrônicas dessas moléculas se devem à conjugação: alternância de ligações simples (σ) e duplas (σ e π) entre os átomos de carbono, sendo que a ligação π é responsável pelas propriedades que tornam esses materiais candidatos a aplicações optoeletrônicas. (CASTRO, 2007). Quando o material conjugado apresenta uma cadeia bastante longa (tipo polímero conjugado), os orbitais π (ligante) π^* (anti-ligante) dão origem a bandas de energia, sendo que a primeira (banda de valência), possui todos os estados eletrônicos ocupados, e a segunda (banda de condução) possui todos os estados eletrônicos desocupados. A diferença de energia entre os dois níveis é chamada de “gap” de energia e em semicondutores é significativamente menor do que em materiais isolantes. No caso de muitos materiais orgânicos conjugados, essa diferença de energia corresponde a fótons de luz visível, conferindo a estes materiais a capacidade de absorver ou emitir luz visível (HÜMMELGEN *et al.*, 1998).

Os derivados de isoxazol, possíveis candidatos a aplicações em dispositivos orgânicos e sensores fluorescentes (YANG *et al.*, 2011 e JIN *et al.*, 2012), são sintetizados

a partir da reação da molécula de *bis*- β -dicetona com a hidroxilamina A *bis*- β -dicetona é obtida a partir do éster em reação com hidróxido de potássio (KOH) e ácido acético (CH₃COOH) e também apresentam propriedades fotofísicas bastante interessantes, como alto coeficiente de absorção molar na região do UV, e também potencial para aplicação como camada ativa em célula solares (BRITO, 2017). Além disso, moléculas da família da β -dicetona também são utilizadas em operações hidrometalúrgicas. Devido a sua capacidade de formar complexos com íons metálicos, elas são capazes de extrair seletivamente metais de um licor de lixiviação. No mercado existe um extratante a base de β -dicetona (LIX 54) utilizado na extração de Cobre de soluções amoniacaais. O desafio é descobrir se outra molécula da mesma família é capaz de complexar com outros metais para que seja possivelmente utilizada na mesma aplicação. As mudanças no comportamento fotofísicos da molécula em resposta à sua interação com os diferentes íons metálicos são de extrema importância para a compreensão da natureza dessa interação e para possíveis aplicações tecnológicas. Por exemplo, uma vez observado o aumento da resposta emissiva da molécula na presença de algum íon metálico, existe a possibilidade dela ser utilizada como sensor fotoluminescente para determinados íons metálicos.

O **capítulo 2** expõe os principais objetivos deste trabalho. O **capítulo 3** mostrará um panorama da extração de substâncias metálicas presentes em baixo teor na natureza, por meio de operações hidrometalúrgicas, e a importância das moléculas orgânicas, como a β -dicetona, nesse processo. Além disso, o capítulo trata sobre sensores fluorescentes e sobre as possíveis respostas de uma molécula orgânica conjugada aos estímulos de radiação incidente. Por fim, trata-se de como estas mudanças nas propriedades podem caracterizar as prováveis associações com os íons metálicos. O **capítulo 4** tratará sobre os procedimentos experimentais adotados para analisar a capacidade de complexação da *bis*- β -dicetona com diversos íons metálicos. O **capítulo 5** apresentará os resultados das análises de absorção e fluorescência das soluções na presença dos íons metálicos e discussões a respeito das principais alterações sofridas nas características iniciais apresentadas pela molécula de *bis*- β -dicetona. O **capítulo 6** conclui a pesquisa discutindo os resultados mais relevantes, suas possíveis causas e possibilidades de aplicações práticas.

2. OBJETIVOS

1.1. Objetivo Geral

Este trabalho teve como objetivo investigar as propriedades fotofísicas, a capacidade de complexação da molécula 3,3'- (1,3-fenileno) bis(1- (2- hidroxifenil) propano - 1,3 – diona), da família das β -dicetonas com diferentes íons metálicos em solução metálica, e analisar o seu potencial de aplicação como sensores químicos fluorescentes de íons metálicos e como extratante em operação hidrometalúrgica de extração por solvente.

1.2. Objetivos específicos

São considerados objetivos específicos deste trabalho:

- Caracterizar a molécula de *bis*- β -dicetona sob o aspecto fotofísico, investigando suas propriedades de absorção e emissão.
- Examinar as mudanças geradas nos padrões de absorção e nas propriedades de fluorescência da molécula de *bis*- β -dicetona no estado líquido antes e após a adição de íons metálicos em solução metálica.
- Caracterizar a absorção, emissão e tempo de vida no estado excitado sob efeito de radiação na faixa do UV-VIS do complexo *bis*- β -dicetona no estado sólido.
- Avaliação do potencial de complexação dos derivados de β -dicetona com íons metálicos acessíveis, esperando-se uma resposta analítica seletiva para alguma espécie metálica.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será discutido o panorama da mineração de substâncias metálicas por métodos hidrometalúrgicos, a utilização de moléculas orgânicas na operação unitária de extração por solvente, aspectos gerais das moléculas conjugadas da família das β -dicetonas e de que forma suas características optoeletrônicas podem indicar sua associação com íons metálicos em solução.

3.1 Mineração de Substâncias Metálicas

A extração de substâncias metálicas é de extrema importância no setor minerário e ocupa posição de destaque na economia do Brasil. De acordo com o relatório do Departamento Nacional de Produção Mineral (DNPM, 2020), 80% da produção mineral brasileira comercializada corresponde a substâncias metálicas e dentre elas, 99,7% corresponde à comercialização de alumínio, cobre, cromo, estanho, ferro, manganês, nióbio, níquel, ouro, vanádio e zinco. A produção comercializada dessas 11 substâncias foi responsável por movimentar 129 bilhões de reais, sendo grande parte, 72,8%, devido à comercialização do ferro. O setor conta com 229 minas em produção, das quais, 31,8% com produção ROM >1.000.000 t/ano. Os principais países compradores destas substâncias são a China, Estados Unidos, Malásia e Japão, seja em produtos básicos, semimanufaturados ou manufaturados.

Os metais de uso essencial na indústria são encontrados na natureza na sua forma bruta, em forma de óxidos, hidróxidos, sulfetos, ou associados a outros minerais indesejáveis, além de apresentarem granulometria indesejada ou baixo teor para utilização direta, tornando fundamental o seu processamento. O beneficiamento do minério implica na sua preparação com o objetivo de elevar o teor do mineral concentrado, separando das impurezas (ganga). A extração e refino dos metais pode ser feita por meio de processos hidrometalúrgicos, eletrometalúrgicos ou pirometalúrgicos, de acordo com suas características químicas. Os processos hidrometalúrgicos são realizados por métodos aquosos e baixas temperaturas, já os pirometalúrgicos são feitos a seco e em altas temperaturas, enquanto os eletrometalúrgicos são feitos por métodos que envolvem o uso de eletricidade.

3.2 Processos Hidrometalúrgicos

Segundo Souza (2015), hidrometalurgia é o termo utilizado para denominar o conjunto de processos de extração de metais, nos quais a principal etapa de separação metal-ganga envolve reações de dissolução do mineral-minério em meio aquoso. As operações unitárias envolvem lixiviação, preparação de compostos, troca iônica, extração por solventes (líquido-líquido), cementação, eletrorecuperação e eletrorefino. A hidrometalurgia é comumente utilizada na extração de cobre de minérios oxidados de baixo teor e também na produção de alumina, ouro, urânio, zinco, níquel, titânio, terras-raras, etc. De acordo com Lopes (2015), o uso desse procedimento para minérios sulfetados é devido a existência de uma etapa prévia de beneficiamento para a obtenção do concentrado sulfetado, que ainda deverá ser submetido a um processo de ustulação, de modo a transformá-lo em um elemento intermediário e oxidado. No caso do ouro, por ser extraído de um minério de baixa concentração, deve passar pelo processo de lixiviação. Como não é solúvel em água, é necessário o uso de cianeto, um complexante, que promove a sua dissolução e estabilização. A Figura 3.1 mostra um fluxograma genérico de extração mineral por processos hidrometalúrgicos.

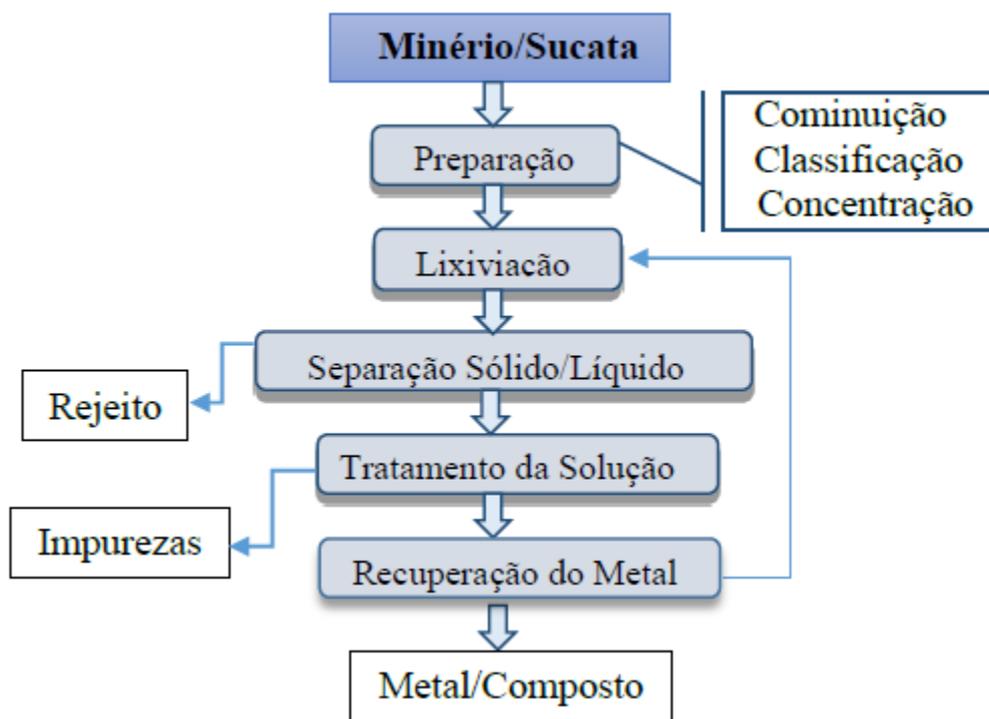


Figura 3.1: Fluxograma do processo hidrometalúrgico de extração (adaptado de SOUZA, 2015)

3.2.1 Lixiviação

A lixiviação é um processo de dissolução de uma substância, a qual se deseja separar de uma determinada mistura. A dissolução se dá através do contato da água ou uma solução aquosa do agente lixiviante com o minério, reagindo seletivamente sobre a substância que se deseja separar. A solução é composta por ácidos, bases e agentes complexantes. O princípio de utilização do método está associado à solubilidade da substância, que em contato com o solvente dissolve até o limite de sua saturação, caracterizando um estado de equilíbrio dinâmico, no qual a velocidade de formação de íons na solução pela dissolução da substância é igual a re-precipitação pela combinação iônica (LEITE *et al*, 2007 b apud LEITE, *et al*, 2007 a). O licor resultante da lixiviação é encaminhado para posteriores etapas de purificação para a remoção de impurezas.

3.2.2 Extração por solvente

A extração por solvente é um método utilizado para purificar o licor da lixiviação, promovendo a separação do metal de interesse dos demais elementos presentes, considerados como impureza. O método consiste na mistura do licor da lixiviação com uma fase líquida (fase orgânica) total ou parcialmente imiscível, contendo um ou mais extratantes, o diluente um modificador. A mistura é agitada formando-se uma emulsão. O extratante é um composto orgânico que reage de forma altamente seletiva com o licor, formando complexo apenas com o metal específico de interesse (extrato). Mantendo determinadas condições de pH, temperatura e relação volumétrica entre as fases, o íon metálico pode ser transferido do licor para a fase orgânica, restando no licor apenas impurezas (refinado). O licor será retirado posteriormente pela separação das fases e encaminhado para a recuperação do solvente. A fase aquosa restante é descartada como rejeito. Na etapa seguinte, a reextração, o metal de interesse é transferido do extrato para uma solução de reciclo formando o reextrato. O reextrato é uma solução aquosa concentrada do metal de interesse, que é encaminhada a um tratamento para recuperação deste metal, por exemplo, por eletrodeposição. Tanto o solvente pobre em metal quanto a fase orgânica resultante da reextração são regenerados e colocados novamente no ciclo de extração, formando assim um circuito fechado, o que garante viabilidade econômica da técnica, uma vez que reduz o custo na aquisição dos extratantes, que são o maior custo do processo (SOUZA, 2015). No caso em que a etapa de extração não é altamente seletiva, são extraídos além do metal de interesse, demais componentes, e por isso é

necessária a adição de uma etapa intermediária de lavagem, que consiste na adição de uma solução de lavagem aquosa capaz de remover estes componentes. O grau de seletividade da fase orgânica é o fator determinante da necessidade de adição da etapa de lavagem. A figura 3.2 mostra um desenho esquemático das etapas envolvidas no processo de extração por solvente.

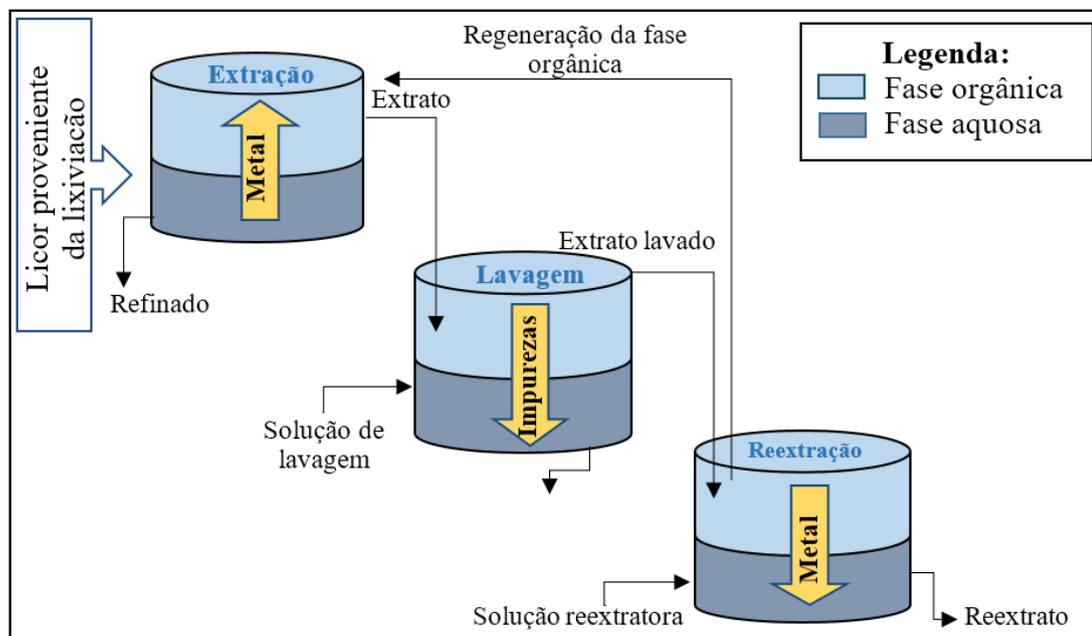


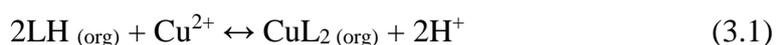
Figura 3.2: Etapas da extração por solvente (adaptado de ALIPRANDINI, 2017)

3.2.3 Extratantes

De acordo com Aliprandini (2017), na separação por solvente, a fase orgânica é composta pela mistura de um extratante, do diluente e em alguns casos um modificador. O diluente tem o papel de melhorar a densidade e a viscosidade da solução, o modificador atua melhorando a solubilidade do soluto no extratante e a separação das fases aquosa e orgânica. O extratante é o componente principal da fase orgânica, pois é o responsável por promover ligações com o metal de interesse, presente na fase aquosa. Segundo Gouvea (2008), o extratante é o componente ativo do solvente, responsável pela extração do soluto. Possuem massa molecular entre 200 - 450g e são praticamente insolúveis em água (5 -50 ppm). O requisito essencial que ele deve atender é alta seletividade, de modo que seja capaz de se ligar apenas ao metal de interesse a ser extraído. Deve ser solúvel em diluentes alifáticos e aromáticos. Além disso, deve ser susceptível à reextração, uma vez que o metal deve retornar à solução aquosa na última etapa do processo. Deve apresentar facilidade de regeneração e baixo custo de produção. A fase orgânica deve ser

imiscível com a fase aquosa e de fácil coalescência, para que seja possível a separação de fases depois de feita a extração. Por fim, esta deve ser quimicamente estável nas condições de processo, para que não sofra degradação ao entrar em contato com a solução aquosa, normalmente ácida.

Os extratantes podem ser classificados como catiônicos, aniônicos ou de solvatação, de acordo com a carga da espécie extraída (RYDBERG *et al.*, 2004 apud SOUZA, 2015). O mecanismo da reação dos extratantes catiônicos baseia-se na troca catiônica em que o cátion metálico é capturado da fase aquosa para a fase orgânica e um contra-cátion, normalmente H^+ é liberado pelo extratante na solução aquosa. Fazem parte da classe de extratantes catiônicos os extratantes ácidos e quelantes, derivados de oxinas e dicetonas. Os extratantes ácidos extraem os cátions metálicos da solução aquosa por substituição dos prótons de suas moléculas, formando complexos com a espécie a ser extraída. Os extratantes quelantes se ligam ao metal através de dois sítios de coordenação, formando um complexo com anel quelato neutro que se dissolve na fase orgânica. Após desprotonado, extratante se coordena ao metal, resultando em um complexo neutro solúvel na fase orgânica (SOUZA, 2015). Os extratantes quelantes são indicados principalmente na extração de cobre. Segundo Deep, *et al.*(2010) apud Aliprandini (2017), a reação que representa a extração do cobre com extratantes quelantes é representada pela equação 3.1, onde L representa o extratante:



Existem no mercado uma infinidade de extratantes disponíveis, sendo que cada um deve atender às características específicas exigidas para a extração de cada metal que se deseja obter. A Tabela 3.1(GARDUCCI, 2006 apud GOUVEA, 2008) apresenta exemplos de alguns de extratantes de uso comercial de acordo com a sua classe, tipo e utilização.

Tabela 3.1: Exemplos de Extratantes Utilizados na Extração por Solvente

Classe de Extratantes	Tipo	Exemplos	Uso comercial
Extratantes Ácidos	Ácidos Carboxílicos	Ácido Naftalênico e Ácido Versático	Separação Cu/Ni
			Extração de Ni
			Recuperação de Y
	Ácidos Fosfóricos	M2EHPA, D2EHPA, OPPA	Extração de U
			Extração de Terras Raras
			Separação Co/Ni
Ácidos Fosfônicos	PC-88A	Extração de Zn, etc.	
Ácidos Fosfínicos	CYANEX 272, CYANEX 301 E 302, P-229	Separação de Co/Ni	
Ácidos Sulfônicos	DNNSA	Separação de Terras Raras	
Extratantes Quelantes	Hidroxioximas	LIX 63	Extração de Mg
			Extração de Cu
	β -dicetonas	LIX 54 Hostarex DK- 16	Extração de Ni
			Extração de Cu de soluções amoniacaais
Ácidos Hidroxâmicos	LIX 1104	Extração de Zn de soluções amoniacaais (RAO <i>et al</i> ,1992)	
Extratantes de Associação Iônica	Aminas Primárias	Primene JMT, Primene 81R	Reprocessamento de combustível nuclear
	Aminas Secundária	Amberlite LA-1 e LA-2	Extração de Fe
	Aminas Terciárias	Várias alaminas, em particular a Alamina 336	Extração de V
			Extração de Cu em meio clorídrico
Aminas Quaternárias	Aliquat 336	Extração de W, etc.	
Extratantes de Solvatação	Ésteres Fosfóricos, Fosfônicos e Fosfínicos	TBP, DBBP, TOPO, CYANEX 921, CYANEX 923, CYANEX 471X	Extração de V
			Extração de Ni
			Extração de U
			Extração de Co em meio clorídrico
			Extração de W, etc.
	Álcoois, Cetonas, Ésteres e Éteres, etc.	MIBK, etc	Extração de Fe
		Refino de U ₃ O ₈	
		Reprocessamento de combustível nuclear	
		Extração de Fe	
		Separação de Zr/ Hf	
		Separação Nb/ Ta	
		Separação de Terras Raras	
		Extração de Au	
		Separação de Nb/ Ta	
		Separação de Zr/ Hf	

Fonte: Adaptado de GOUVEA (2008)

A tabela mostra que já existem no mercado, β -dicetonas sendo utilizadas na extração de cobre e zinco de soluções amoniacaais, conhecidas respectivamente como LIX 54 (1-(4-alkilfenil)-4,4,4-trifluoro-1,3-dioxibutano), Figura 3.3 e Hostarex DK- 16 (1-(diisopropilfenil)-1,3-dioxibutano, Figura 3.4.

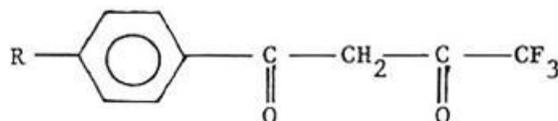


Figura 3.3: Fórmula química do LIX 54 (ZEEUW, 1983)

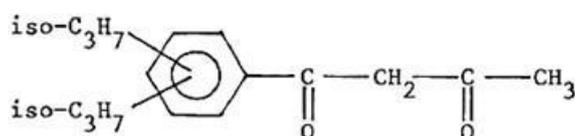


Figura 3.4: Fórmula Química do Hostarex DK- 16 (ZEEUW, 1983)

3.2.4 β -Dicetonas

As β -dicetonas, também conhecidas como 1,3-dicetonas, são moléculas orgânicas que apresentam duas carbonilas separadas por um grupo metileno substituído ou não. Nas β -dicetonas mais simples, que contém o grupo metileno ($pK_a = 8,9$), a estrutura da molécula tem predominantemente a forma enólica do equilíbrio ceto-enólico (BATISTA, 2011). As β -dicetonas possuem uma coloração amarela típica, são excelentes centros de coordenação para íons metálicos e têm sido utilizadas como intermediárias em sínteses orgânicas, como no caso de isoxazóis, moléculas com aplicação em células fotovoltaicas, OLEDs e semicondutores orgânicos. Os principais métodos de obtenção de β -dicetonas são acilação de cetonas utilizando haletos de acila (LINN e HAUSER, 1956 apud BATISTA, 2011), e acilação de acetilcetona e seus derivados através da reação com haletos de acila seguida da clivagem do grupo carbonila promovido pelo ataque de bases (BEREND e HEYMANN, 1902 apud BATISTA, 2011).

3.3 Sensores Fluorescentes, ou Quimiossensores Fluorescentes

Os sensores fluorescentes, ou quimiossensores fluorescentes, são sistemas moleculares cujas propriedades fotofísicas são modificadas a partir da interação com um analito, provocando uma resposta analítica detectável tal como a variação da intensidade de fluorescência ou o deslocamento do comprimento de onda de emissão (NOGUEIRA, 2019). Os íons metálicos podem ser detectados por métodos analíticos como espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, espectroscopia de absorção atômica, ressonância paramagnética eletrônica e análises eletroquímicas (He, G. *et al*, apud NOGUEIRA, 2019). A detecção de íons metálicos por métodos fluorimétricos surgiu com a utilização de derivados fluorescentes na síntese de moléculas capazes de agir como sensores para determinados espécies metálicas. A utilização de quimiossensores ganhou destaque por apresentarem algumas vantagens em relação aos métodos analíticos tradicionais em termos de sensibilidade, seletividade e boa resolução espacial e temporal, viabilizando a determinação da acumulação, tráfico e função ou toxicidade de determinados analitos em tempo real e em sistemas vivos (DOMAILLE *et al*; HE *et al*; apud NOGUEIRA, 2019). De acordo com Nogueira (2019), os sensores de íons metálicos com aplicação em sistemas biológicos têm como requisito principal a seletividade para íons metálicos específicos na presença de cátions biologicamente abundantes como Na^+ , K^+ , Mg^{2+} e Ca^{2+} , para evitar interferências na detecção do analito-alvo. O sensor que apresenta aumento de intensidade de emissão ou deslocamento no perfil de excitação/emissão possui melhor resolução para métodos analíticos e esta é uma vantagem em relação aos sensores que apresentam resposta de supressão.

3.4 Propriedades Fotofísicas de Moléculas Orgânicas

A fotofísica estuda efeitos e mecanismos envolvidos no processo de excitação e desativação de moléculas em interação com radiação eletromagnética na faixa ultravioleta/visível. Propriedades como coeficiente de absorção, eficiência quântica de fluorescência e tempo de vida do estado excitado são definidas pela energia dos estados excitados. As estruturas químicas das moléculas, no entanto, podem sofrer alterações ao interagirem com o meio. Quando a molécula se encontra no estado fundamental (S_0), os elétrons ocupam orbitais σ , π ou n , onde o último orbital ocupado é chamado de HOMO (no português, Orbital Molecular Ocupado de Maior Energia). Após a absorção de fótons,

a molécula alcança o estado excitado ($S_1, S_2 \dots S_n$), e os elétrons são promovidos para os orbitais σ^* , π^* ou n^* , dos quais, o primeiro a ser preenchido corresponde ao LUMO (no português, Orbital Molecular Desocupado de Menor Energia), conforme representação da Figura 3.5. O retorno da molécula ao estado fundamental (relaxação) ocorre por meio de processos radiativos (com emissão de fótons), e não radiativos (sem emissão de fótons). Os processos fotofísicos podem ocorrer a nível intramolecular (no interior da molécula) e intermolecular (entre moléculas).

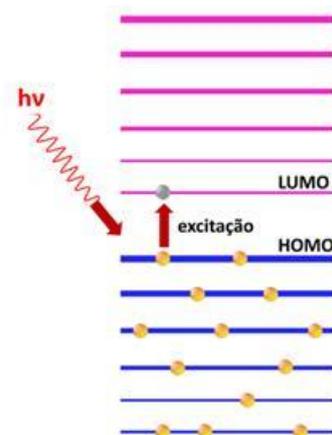


Figura 3.5: Representação dos orbitais HOMO e LUMO

3.4.1 Princípio da absorção e emissão intramolecular

A absorção da radiação eletromagnética pela molécula consiste no processo ultrarrápido (femtosegundos) em que os elétrons no estado de mais baixa energia (estado fundamental - S_0) são excitados para estados de maior energia (estados excitados - S_n), apresentando transições eletrônicas características, dando origem ao espectro de absorção (ver Figura 3.5). No estado excitado, a molécula tende a retornar ao estado fundamental por processos radiativos (com emissão de fóton) e não radiativos (sem emissão de fóton). Os processos de decaimento não radiativo entre os níveis eletrônicos de mesma multiplicidade são conhecidos como conversão interna (CI), enquanto os decaimentos radiativos (com emissão de luz) para o estado fundamental são denominados fluorescência. A Figura 3.6 é um desenho esquemático de como ocorrem as transições eletrônicas entre os níveis de energia e seus respectivos espectros gerados.

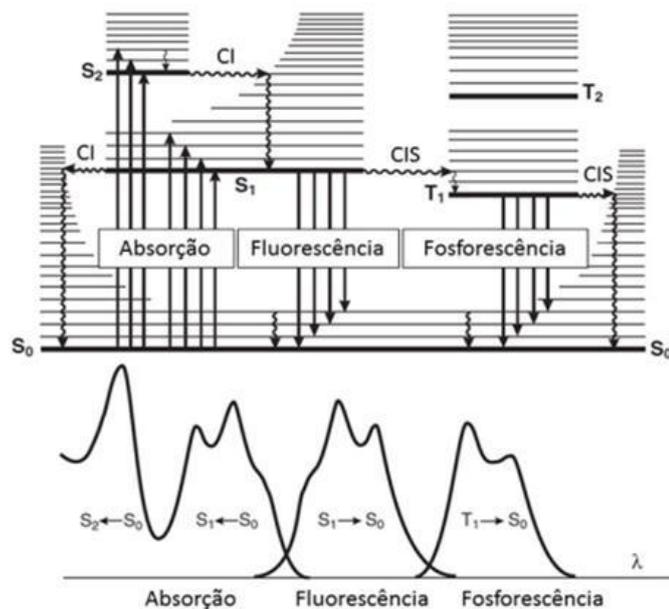


Figura 3.6: Transições eletrônicas e seus respectivos espectros de absorção, fluorescência e fosforescência (VALEUR, 2002)

Existe ainda outra possibilidade de transição, na qual, após a transição por conversão interna, ocorre um cruzamento inter-sistema (CIS), o que permite os elétrons ocuparem os estados tripleto da molécula. O decaimento radiativo a partir de um estado tripleto excitado (T_1) para o estado fundamental (S_0) é denominado fosforescência. Como a orientação do spin do elétron no estado excitado tripleto sofre uma inversão (mudança de multiplicidade do estado excitado de singlete para tripleto), a emissão de radiação via processo fosforescente ocorre com um tempo significativamente mais longo que o tempo de fluorescência (VALEUR, 2002).

Portanto, a fluorescência é a emissão de fótons acompanhada de relaxação no decaimento do primeiro nível vibracional (S_1) do primeiro estado excitado para o estado fundamental (S_0), no qual o elétron no estado singlete preserva a multiplicidade de spin que tinha no estado fundamental, permitindo seu retorno ao estado fundamental com emissão na ordem de 10^{-10} a 10^{-7} segundos. Poucas moléculas têm capacidade de fluorescer, porque o fenômeno requer características estruturais que diminuam a taxa dos processos de relaxação não-radiativos. A maioria das moléculas não possuem essas características e sofrem relaxação não-radiativa a uma taxa que é significativamente maior que a taxa de relaxação radiativa; portanto, a fluorescência não ocorre (SKOOG, 2008).

Na fosforescência, a emissão do fóton ocorre a partir de um estado tripleto excitado (T_1) para o estado fundamental (S_0), mantendo a mesma multiplicidade de spin do elétron excitado em relação ao elétron no estado fundamental. O retorno do elétron ao estado fundamental a partir do estado excitado tripleto é considerado uma transição proibida, o que resulta numa emissão de baixa intensidade. A emissão por fosforescência pode se estender por segundos ou mesmo por minutos após a irradiação.

Tempo de vida do estado excitado

O tempo de vida do estado excitado de uma molécula representa o tempo total em que a molécula permanece no estado excitado, desde a absorção até retornar ao estado fundamental.

O tempo de vida do estado excitado é suscetível às interações intermoleculares, como interações com agentes supressores, transferência de energia e pode indicar possíveis alterações estruturais ou conformacionais moleculares, sendo útil na verificação da possível complexação da *bis*- β -dicetona com os íons metálicos analisados.

Espectro de Absorção

O espectro de absorção de uma substância, está relacionado à fração de radiação luminosa que ela é capaz de absorver, em frequências ou comprimentos de ondas específicos. Ao incidir luz em um determinado material, fótons de determinados comprimentos de onda serão absorvidos se possuírem energia correspondente à diferença entre os níveis energéticos dos átomos ou moléculas do material em que incidem. A energia é transferida para o material e o feixe incidente sofre diminuição de intensidade, sendo atenuado. O espectro de absorção de uma solução está relacionada com a sua transmitância de forma logarítmica, como mostra a equação 3.3. De acordo com Skoog (2008), o aumento da intensidade de absorção causa a diminuição da transmitância da solução.

$$A = -\log T = \log \frac{I_0}{I} \quad (3.2)$$

Onde A é a absorção, T é a transmitância, I_0 é a intensidade luminosa incidente, I é a intensidade luminosa transmitida.

A absorção da luz por um material pode ser relacionada com suas propriedades por meio da lei de Beer-Lambert. Ela demonstra que a concentração e a distância

perpendicular que a luz percorre ao atravessar o material afetam a quantidade de luz que por ele será absorvida segundo a relação da equação 3.4 a seguir:

$$A = \alpha lc \quad (3.3)$$

Onde α é o coeficiente de absorção da substância, l é a distância percorrida pela luz (caminho óptico), c é a concentração da substância absorvente. É possível calcular as absorvidades molares das espécies se a concentração for conhecida. Por outro lado, também é possível utilizar o valor medido do espectro de absorção para obter a concentração se a intensidade de absorção e o caminho óptico forem conhecidos.

Espectro de Emissão

O espectro de emissão gerado por uma espécie fluorescentes é representado por um gráfico de intensidade de radiação emitida em função do comprimento de onda. Os espectros podem ser de três tipos: contínuos, de bandas e de linhas. As linhas espectrais ocorrem quando a radiação é emitida por elementos constituídos de partículas atômicas isoladas e dispersas como em um gás. O espectro de linhas é caracterizado por uma série de picos agudos e bem definidos. As bandas se originam de numerosos níveis vibracionais quantizados que sobrepõem ao nível energético do estado fundamental da molécula. O espectro de bandas apresenta picos tão próximos que não podem ser resolvidos, ele é resultante da emissão de moléculas e radicais presentes no material. Por fim, o espectro contínuo é resultado de diversos espectros de linhas sobrepostos, eles derivam de sólidos que são aquecidos à incandescência e emitem radiação térmica de um corpo negro (SKOOG, 2008).

4. TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO FOTOFÍSICAS

Para a caracterização das propriedades de absorção e emissão dos materiais estudados, utilizou as técnicas de espectroscopia de absorção UV-Vis e de fluorescência no estado estacionário e resolvida no tempo, conforme descrito a seguir.

4.1 Espectroscopia de absorção óptica na região UV-Vis

O espectro de absorção é representado pelo gráfico da absorção versus comprimento de onda. A absorção também pode ser apresentada em função do número de onda ou a frequência. Os espectrofotômetros de varredura são capazes de produzir gráficos de transmitância diretamente (T ou %T), e os espectros de absorção são fornecidos pelo próprio software ao se aplicar a relação descrita pela equação 3.3.

Para caracterização óptica foram registrados os espectros de absorção dos compostos em solução, na região do UV-Vis, utilizando-se o espectrofotômetro Thermo Scientific modelo Genesys 10S UV-Vis Spectrophotometer (Figura 4.1). O equipamento está localizado no Laboratório de Química Estrutural e Inorgânica do departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto.



Figura 4.1: Espectrofotômetro Genesys 10S UV-Vis, Thermo Scientific. Laboratório de Química Estrutural e Inorgânica - Universidade Federal de Ouro Preto - Departamento de Química

4.2 Espectroscopia de fluorescência estacionária

O espectrofluorímetro, modelo Spectro Fluorophotometer Shimadzu RF-5301 PC (Figura 4.2) equipado com uma lâmpada de Xenônio foi usado para medir os espectros de emissão das soluções e do pó. O equipamento está localizado no Laboratório de Materiais Optoeletrônicos (LAMOe), no Departamento de Física da Universidade Federal de Ouro Preto.



Figura 4.2: Espectrofluorímetro RF-5301 PC – Shimadzu. Laboratório de Materiais Optoeletrônicos (LAMOe) - Universidade Federal de Ouro Preto – Departamento de Física

Segundo Valeur (2009), existe uma relação de proporcionalidade entre a intensidade de fluorescência (I_F) de uma molécula fluorescente e sua concentração na solução, descrita pela equação 4.1:

$$I_F(\lambda_{exc}, \lambda_{emi}) = kF(\lambda_{emi})I_0(\lambda_{exc})\{1 - \exp[-2,3\varepsilon(\lambda)lc]\} \quad (4.1)$$

onde:

λ_{exc} é o comprimento de onda de excitação

λ_{emi} é o comprimento de onda de emissão

$I_0(\lambda_{exc})$ é a intensidade do feixe incidente sobre a solução

$\varepsilon(\lambda)$ é o coeficiente de absorção molar no comprimento de onda

$F(\lambda_{exc})$ é a variação da intensidade de fluorescência por comprimento de onda com condição normalizada ($\int_0^\infty F(\lambda F) d\lambda F = \Phi F$)

k é um fator instrumental relacionado aos parâmetros do equipamento

A relação também pode ser dada em função da intensidade de absorção do composto de acordo com a equação 4.2:

$$I_F(\lambda_{exc}, \lambda_{emi}) = kF(\lambda_{emi})I_0(\lambda_{exc})\{1 - 10^{-A(\lambda_{exc})}\} \quad (4.2)$$

Onde $A(\lambda_{exc})$ é a intensidade de absorção no comprimento de onda de excitação.

O aumento da intensidade de fluorescência pode ocorrer de forma linear em função da concentração, ou da intensidade de absorção (para valores menores que 0,05 u.a.), de forma não linear, ou ainda tender a saturação. Porém a intensidade da fluorescência é proporcional à concentração apenas para baixas intensidades de absorção. O desvio da variação linear aumenta com o aumento da intensidade de absorção. Para grandes concentrações, fatores como a interação de moléculas excitadas com moléculas supressoras pode resultar na diminuição da intensidade de fluorescência das moléculas.

4.3 Fluorescência resolvida no tempo

O tempo de vida de estado excitado das soluções foi calculado a partir das curva de decaimento de fluorescência obtidas em um espectrômetro de fluorescência com resolução temporal, modelo Fluotime 200 Picoquant, situado no laboratório LAMOE (Figura 4.3).

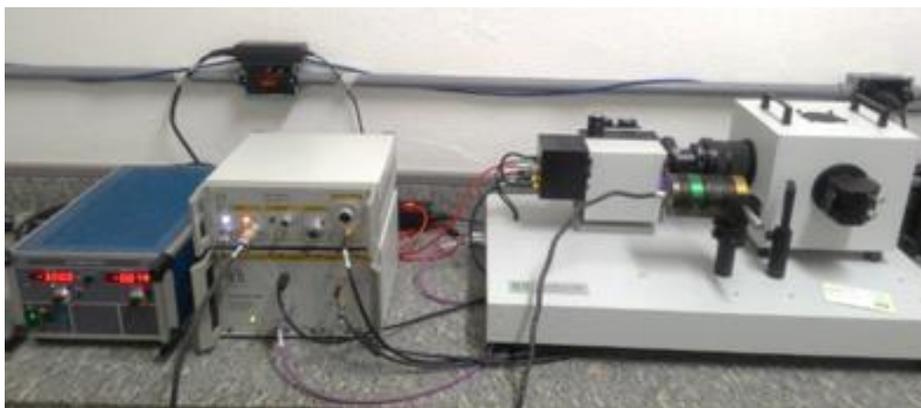


Figura 4.3: Espectrômetro de fluorescência com resolução temporal – Picoquant. Laboratório de Materiais Optoeletrônicos (LAMOE) - Universidade Federal de Ouro Preto – Departamento de Física.

A técnica é utilizada para determinar o tempo de permanência da molécula no estado excitado singlete (τ), por meio da contagem de fótons únicos emitidos durante um intervalo de tempo. O tempo de vida da molécula no estado excitado é medido por meio da diferença de tempo decorrido entre a absorção do pulso incidido e a emissão. Para determinar o tempo de vida das moléculas fluorescentes foi utilizado um laser pulsado de 401 nm como fonte de excitação.

5. MATERIAIS

A molécula utilizada neste trabalho é a 3,3'-(1,3-fenileno)bis(1-(2-hidroxifenil)propano-1,3-(diona), aqui denominada *bis-β*-dicetona, tem características de um sólido de coloração amarelo intenso. Essa molécula foi sintetizada a partir do éster em reação com hidróxido de potássio (KOH) e ácido acético (CH₃COOH), conforme procedimentos experimentais descritos por Brito (2017) desenvolvidos anteriormente neste grupo de pesquisa vinculado ao Laboratório de Materiais Optoeletrônicos (LAMOe). A faixa de temperatura de fusão está entre 174,0 e 175,0°C. A massa molar é de 401,4 g/mol. A Figura 5.1 a seguir representa a fórmula química da molécula de *bis-β*-dicetona.

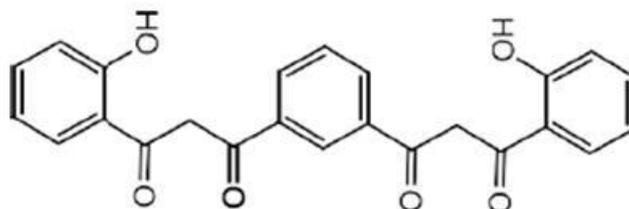


Figura 5.1: Fórmula química da *bis-β*-dicetona (adaptado de BRITO, 2017)

5.1 Preparo da diluição da *bis-β*-dicetona em metanol e adição de acetato de sódio (base)

A *bis-β*-dicetona foi solubilizada em metanol na concentração 0,06 g/L, esta solução foi chamada de Ligante. A fim de desprotonar a *bis-β*-dicetona, facilitando a ligação da molécula a íons metálicos de carga positiva, foi utilizada a base acetato de sódio (C₂H₃NaO₂). Foram preparadas três soluções com a mesma concentração de *bis-β*-dicetona (0,04 g/L ~ 0,1 mmol/L) variando a proporção de base (acetato de sódio na concentração 8,2 g/L ~ 0,1 mol/L), como mostrado na Tabela 5.1.

Tabela 5.1: Solução Ligante de bis- β -dicetona (0,04 g/L ~ 0,1 mmol/L) com diferentes quantidades de base.

Soluções	Ligante	Base	Solvente	Concentração do Ligante	Concentração da base
BDC0	2,0 ml	0 ml	1,0 ml	0,04 g/L	0,0 g/L
BDC9	2,0 ml	0,50 ml	0,50 ml	0,04 g/L	1,37 g/L
BDC10	2,0 ml	1,0 ml	0 ml	0,04 g/L	2,73 g/L

O grau de desprotonação do Ligante devido à adição de acetato de sódio foi estudado com a técnica de espectroscopia de fluorescência estacionária. Em adiantos aos resultados obtidos, a desprotonação aumenta a intensidade de fluorescência do ligante. Em seguida foram preparadas soluções de bis- β -dicetona desprotonada em adição a diferentes íons metálicos com a finalidade de analisar os efeitos dos íons sobre a intensidade de fluorescência, conforme será apresentado no capítulo de resultados.

5.2 Preparação das soluções de bis- β -dicetona com sal metálico

Os sais metálicos utilizados no trabalho estão apresentados na Tabela 5.2 e foram previamente dissolvidos em metanol, produzindo a solução estoque de sal metálico com cerca de 1 mmol/L.

Tabela 5.2: Concentrações dos sais metálicos em metanol na solução estoque

Al(NO ₃) ₃	BaCl ₂	CdCl ₂	SnCl ₂	HgCl ₂	ZnSO ₄
0,21 g/L	0,20 g/L	0,18 g/L	0,19 g/L	0,27 g/L	0,16 g/L
0,99 mmol/L	0,82 mmol/L	0,98 mmol/L	1,06 mmol/L	0,99 mmol/L	0,99 mmol/L

Foi preparada uma solução padrão, identificada com a sigla BDC, a partir de uma solução de bis- β -dicetona em metanol à concentração de 0,4 g/L com acetato de sódio (proporção molar 1:10 de bis- β -dicetona:C₂H₃NaO₂). A esta solução (BDC) foi adicionado o sal metálico em diferentes concentrações. Utilizou-se 1 mL de solução padrão de BDC, variadas proporções de solução metálica e um adicional de metanol, garantindo uma

concentração fixa de bis- β -dicetona de 0,4 g/L (\sim 1 mmol/L). Ao todo foram preparadas 5 soluções para cada sal metálico conforme a Tabela 5.3.

A tabela 5.4 representa o código das soluções de BDC fixo 0,5 mmol/L com diferente concentração para cada sal metálico (Alta Concentração).

Tabela 5.3: Proporções de sal e BDC nas soluções

Solução	Sol. Metálica	Metanol	BDC
1	0,25 ml	0,75 ml	1,0 ml
2	0,50 ml	0,50 ml	1,0 ml
3	0,75 ml	0,25 ml	1,0 ml
4	1,0 ml	0 ml	1,0 ml
5	2,0 ml	0 ml	1,0 ml

Tabela 5.4: Código das soluções de BDC fixo 0,5 mmol/L com diferente concentração para cada sal metálico \sim 1 mmol/L (Alta Concentração).

Solução	Al(NO ₃) ₃	BaCl ₂	CdCl ₂	SnCl ₂	HgCl ₂	ZnSO ₄
1	AIBDC1	BaBDC1	CdBDC1	SnBDC1	HgBDC1	ZnBDC1
	26 mg/L	25 mg/L	23 mg/L	24 mg/L	34 mg/L	20 mg/L
2	AIBDC2	BaBDC2	CdBDC2	SnBDC2	HgBDC2	ZnBDC2
	50 mg/L	50 mg/L	45 mg/L	48 mg/L	68 mg/L	40 mg/L
3	AIBDC3	BaBDC3	CdBDC3	SnBDC3	HgBDC3	ZnBDC3
	79 mg/L	75 mg/L	68 mg/L	71 mg/L	101 mg/L	60 mg/L
4	AIBDC4	BaBDC4	CdBDC4	SnBDC4	HgBDC4	ZnBDC4
	105 mg/L	100 mg/L	90 mg/L	95 mg/L	135 mg/L	80 mg/L
5	AIBDC5	BaBDC5	CdBDC5	SnBDC5	HgBDC5	ZnBDC5
	140 mg/L	133 mg/L	120 mg/L	127 mg/L	180 mg/L	107 mg/L

Após o preparo das soluções de 1 a 5, estas seguiram para a análise por espectroscopia de absorção e emissão. Considerando a elevada densidade ótica dessas soluções foi necessário fazer a diluição das mesmas. Foi adicionado o solvente 10 μL DMF (Dimetilformamida) o qual favorece a solubilidade e 1790 μL do solvente metanol em 200 μL das Solução (de 1 a 5) resultando nas concentrações descritas na .

Tabela 5.5.

Tabela 5.5: Código das soluções de BDC fixo 0,05 mmol/L com diferente concentração para cada sal metálico 0,1mmol/L (**Baixa concentração**)

Solução	Al(NO ₃) ₃	BaCl ₂	CdCl ₂	SnCl ₂	HgCl ₂	ZnSO ₄
1	AlDMF1	BaDMF1	CdDMF1	SnDMF1	HgDMF1	ZnDMF1
	2,6 mg/L	2,5 mg/L	2,3 mg/L	2,4 mg/L	3,4 mg/L	2,0 mg/L
2	AlDMF2	BaDMF2	CdDMF2	SnDMF2	HgDMF2	ZnDMF2
	5,0 mg/L	5,0 mg/L	4,5 mg/L	4,8 mg/L	6,8 mg/L	4,0 mg/L
3	AlDMF3	BaDMF3	CdDMF3	SnDMF3	HgDMF3	ZnDMF3
	7,9 mg/L	7,5 mg/L	6,8 mg/L	7,1 mg/L	10,1 mg/L	6,0 mg/L
4	AlDMF4	BaDMF4	CdDMF4	SnDMF4	HgDMF4	ZnDMF4
	10,5 mg/L	10,0 mg/L	9,0 mg/L	9,5 mg/L	13,5 mg/L	8,0 mg/L
5	AlDMF5	BaDMF5	CdDMF5	SnDMF5	HgDMF5	ZnDMF5
	14,0 mg/L	13,3 mg/L	12,0 mg/L	12,7 mg/L	18,0 mg/L	10,7 mg/L

5.3 Preparo do complexo sólido de alumínio formado a partir do ligante derivado de *bis*- β -dicetona

Para analisar a interação entre a *bis*- β -dicetona e o nitrato de alumínio em elevadas concentrações, foi necessário realizar uma síntese a partir do ligante derivado da *bis*- β -

dicetona. A síntese foi realizada pelo professor Dr. Rodrigo de Souza Correa, no Laboratório de Química Estrutural e Inorgânica do departamento de Química da Universidade Federal de Ouro Preto. Considerando que o íon alumínio é trivalente (Al^{3+}), a síntese foi baseada em relatos da literatura para complexos trivalentes de ferro com ligantes bis- β -dicetona (MATSUSHITA et. al, 2000). Tem se observado que os derivados bis- β -dicetona quando reagem com metais divalentes (M^{2+}) resultam em complexos do tipo M_2L_2 , onde M é metal e L é bis- β -dicetona, como mostra a Figura 5.2 (a), enquanto no caso de reações que envolvem metais trivalentes (M^{3+}), o complexo formado apresenta fórmula geral M_2L_3 (ver Figura 5.2 (b)).

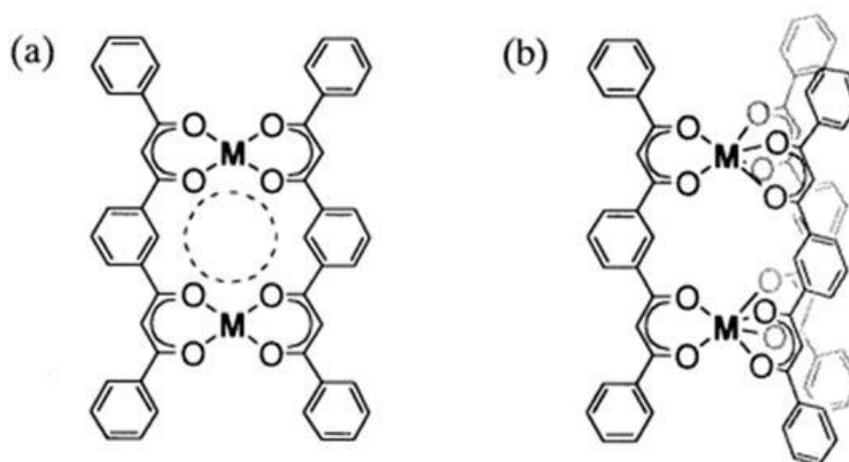


Figura 5.2: Representação adaptada de MATSUSHITA et. al, 2000 para complexos com bis- β -dicetona contendo metais divalentes (a) e trivalente (b).

Dessa forma, para a síntese utilizou-se uma relação estequiométrica ligante/metal de 3:2. Pesou-se 0,30 mmol (121 mg) do ligante bis- β -dicetona e solubilizou-se em 10 mL de uma solução metanólica de concentração 0,1 mol/L de acetato de sódio. Adicionou-se a esta solução, 0,20 mmol (75 mg) de nitrato de alumínio nonaidratado $\{\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}\}$, e a solução resultante foi mantida sob agitação a temperatura ambiente por 3 h. Ocorreu a formação de um precipitado de coloração amarela e este foi filtrado, lavado com metanol e água a quente. O material sólido obtido foi mantido no dessecador sob vácuo para a sua completa secagem. O rendimento foi de 178 mg (48%).

Com essa análise elementar foi possível determinar valores experimentais e teóricos (%) para a composição $[\text{M}_2\text{L}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Al}_2\text{H}_{46}\text{C}_{72}\text{O}]_{18} \cdot \text{H}_2\text{O}$ sendo C 67,50 (67,93) e H 4,12 (3,96). Os dados são compatíveis com a formação de um complexo monoidratado de fórmula $\text{M}_2\text{L}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. O complexo formado é termicamente estável e

apresenta temperatura de decomposição superior à 300 °C. Observou-se ainda que o material sólido obtido na síntese é insolúvel em água e pouco solúvel em solventes orgânicos.

A estrutura química proposta para o complexo obtido está representada na Figura 5.3, a seguir.

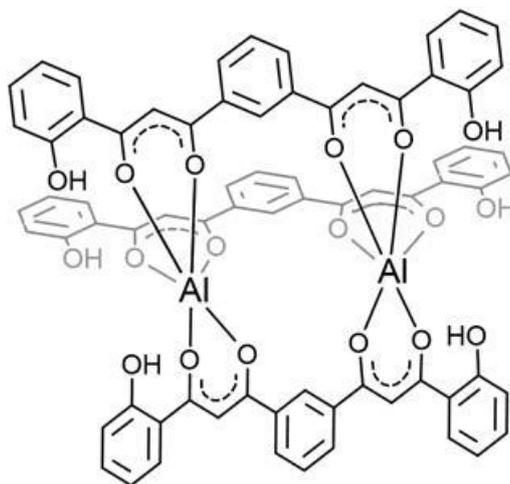


Figura 5.3: Estrutura proposta para o complexo de alumínio formado a partir do ligante derivado de bis- β -dicetona

6. RESULTADOS E DISCUSSÕES

6.1 Fotofísica da Solução de *bis*- β -dicetona em Metanol

A Figura 6.1 mostra os espectros de emissão e absorção de uma solução de *bis*- β -dicetona em metanol na concentração 0,06 g/L ~ 0,15 mmol/L.

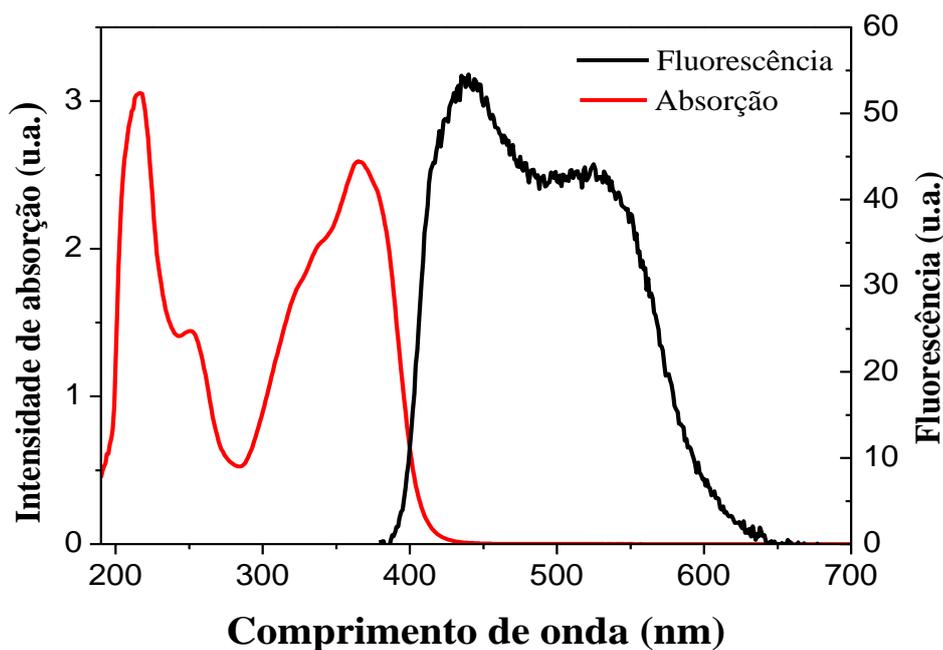


Figura 6.1: Espectros de absorção e de fluorescência ($\lambda_{exc}=365$ nm) da *bis*- β -dicetona em solução de metanol na concentração 0,06g/L ~ 0,15 mmol/L (BDC0).

A solução em de *bis*- β -dicetona metanol na concentração 0,06 g/L apresenta duas bandas de absorção, sendo a primeira com pico em 217 nm e um ombro em 252 nm e a segunda banda com um pico em 365 nm. A emissão da solução de *bis*- β -dicetona, quando excitada com radiação de 365 nm, ocorre em 440 nm com ombro em 522 nm. Os espectros de absorção e de fluorescência representam a identidade da molécula, pois revela a distribuição eletrônica característica.

6.2 Caracterização das Solução de *bis*- β -dicetona com Adição de Acetato de Sódio (Base)

A Figura 6.2 mostra a comparação entre os espectros de fluorescência das soluções de *bis*- β -dicetona em metanol com excitação em 375 nm para diferentes concentrações de base (BDC0, BDC9 e BDC10).

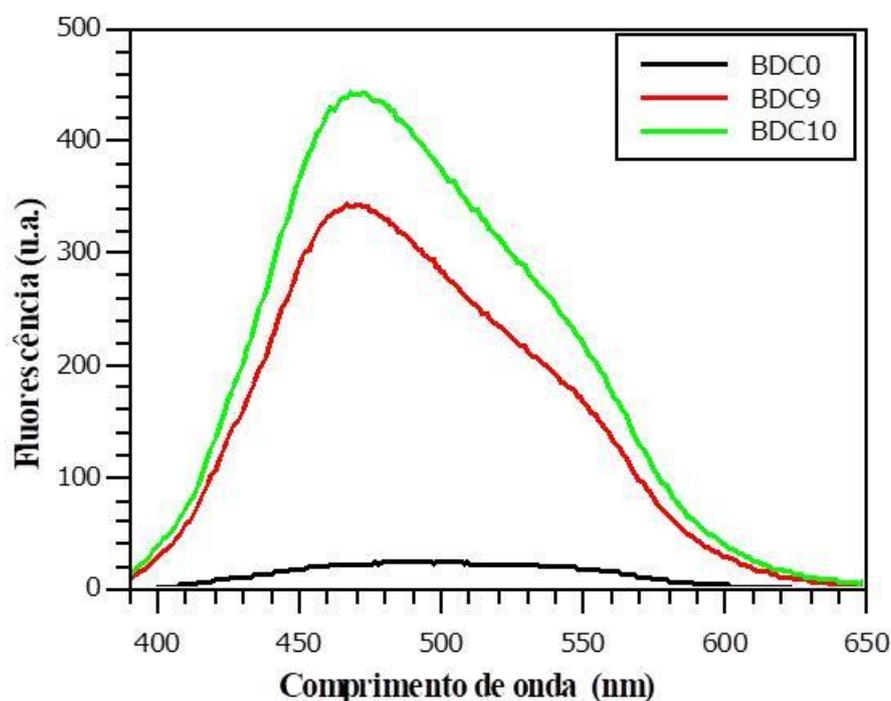


Figura 6.2: Comparação entre os espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=375$ nm) das soluções com diferentes concentrações de base

Observa-se que na presença do acetato de sódio (base) ocorreu um aumento de quase 20 vezes na intensidade de fluorescência da *bis*- β -dicetona em metanol. Quanto maior a quantidade de base, maior a intensidade de emissão, indicando que o processo de desprotonação favorece essa desativação radiativa. Com excitação em 375 nm as soluções BDC9 e BDC10 apresentaram um pico de intensidade de fluorescência ~ 470 nm com ombro em 550 nm.

Foram medidos os tempos de vida do estado excitado da *bis*- β -dicetona em solução contendo o acetato de sódio, BDC9 e BDC10 em dois comprimentos de onda de emissão, acerca do máximo de fluorescência ~ 470 nm e no ombro 550 nm. Os resultados estão dispostos na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Tempo de vida do estado excitado da bis- β -dicetona nas soluções BDC9, BDC10

	λ_{em} (nm)	τ_1 (ns)	A ₁ (%)	τ_2 (ps)	A ₂ (%)	$\langle\tau\rangle$ (ns)	χ^2
BDC9	469,0	2,1 \pm 0,1	0,65	53 \pm 1	99,35	0,48	0,984
BDC9	550,0	1,8 \pm 0,1	0,40	47 \pm 1	99,60	0,27	0,904
BDC10	475,0	1,8 \pm 0,1	1,28	56 \pm 1	98,72	0,57	0,994
BDC10	550,0	1,4 \pm 0,1	0,60	46 \pm 2	99,40	0,26	0,961

$\langle\tau\rangle = \sum \tau_i^2 A_i / \sum \tau_i A_i$, perfil multi-exponencial

As soluções apresentaram dois tempos de vida, um em nanosegundo (τ_1) e outro mais curto, na ordem de picosegundos (τ_2), para os dois comprimentos de fluorescência estudados. De acordo com os valores obtidos, observou-se que a contribuição é muito maior para os tempos de vida mais curtos de emissão nos dois comprimentos de onda de fluorescência estudados. Além disso, observou-se que o tempo de vida médio ($\langle\tau\rangle$) é mais curto para excitação com comprimento de onda maior. A Figura 6.3 mostra as curvas de decaimento de fluorescência das soluções de bis- β -dicetona desprotonadas.

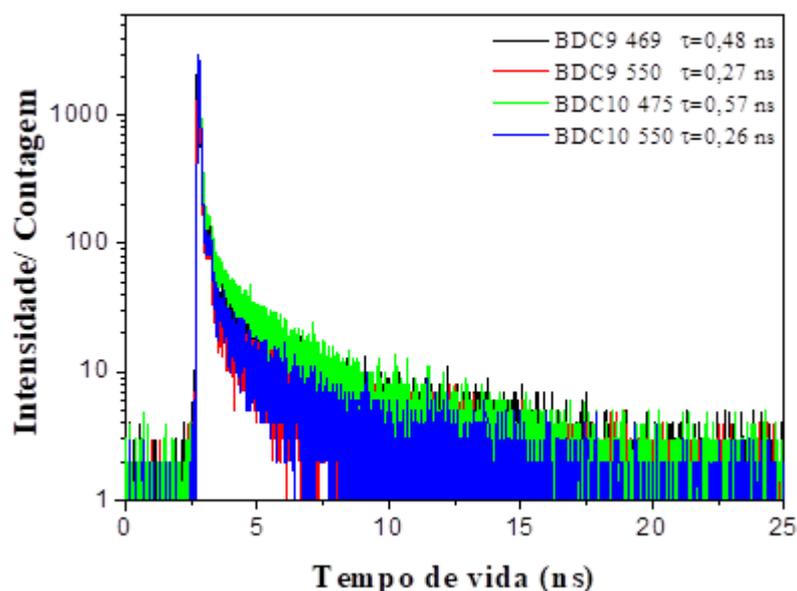


Figura 6.3: Curva de decaimento de fluorescência das soluções desprotonadas com acetato de sódio, (BDC9 e DDC10) coletadas nos máximos de emissão.

6.3 Fotofísica da *bis-β*-dicetona Complexadas com Sais Metálicos em solução

Nessa seção serão apresentados os resultados de absorção ótica e fluorescência estacionária para as soluções de *bis-β*-dicetona na presença dos íons metálicos Cloreto de bário (BaCl_2), Cloreto de estanho (SnCl_2) e Cloreto de mercúrio (HgCl_2) os quais não interagem de maneira significativa com as propriedades fotofísicas das *bis-β*-dicetona. Também serão apresentados os resultados de absorção ótica e fluorescência estacionária para as soluções de *bis-β*-dicetona na presença dos íons metálicos Cloreto de cádmio (CdCl_2), Sulfato de zinco (ZnSO_4) e Nitrato de alumínio ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) sendo o primeiro supressor (causa a diminuição) de fluorescência e os dois seguintes sensibilizadores (causam o aumento) da fluorescência. Finalmente, será apresentado o estudo da fluorescência resolvida no tempo para interação da *bis-β*-dicetona com o Nitrato de alumínio, considerado o mais promissor agente de interação.

6.3.1 Cloreto de bário (BaCl_2)

A Figura 6.4 mostra o espectro de absorção normalizado das soluções de BDC com **cloreto de bário** em diferentes concentrações, como demonstrado na Tabela 5.5. Foi observada redução do ombro esquerdo do pico principal na medida em que se aumentou a concentração de cloreto de bário na solução. Também foi possível notar um pequeno deslocamento dos picos para a direita, de 366 nm na solução com 0,0 mg/L de cloreto de bário para 369 nm na solução de maior concentração.

A Figura 6.5 mostra uma comparação entre os espectros de fluorescência das soluções de BDC com cloreto de bário em diferentes concentrações.

Observa-se que as menores concentrações de cloreto de bário, a emissão se manteve constante e para a concentração 13,3 mg/L há um aumento de emissão e mudança no aspecto da curva, com deslocamento do pico para a esquerda. O pico de emissão das soluções antes da adição de cloreto de bário tinha intensidade de 110 u.a. e comprimento de onda de 469 nm, já o pico da solução de concentração 13,3 mg/L apresentou intensidade de 151 u.a. e comprimento de onda de 439 nm. Observou-se que houve uma pequena diminuição de 17% na intensidade máxima de emissão, e que para a concentração de 13,3 mg/L houve um aumento de 36% em relação à emissão máxima da solução sem o cloreto de bário.

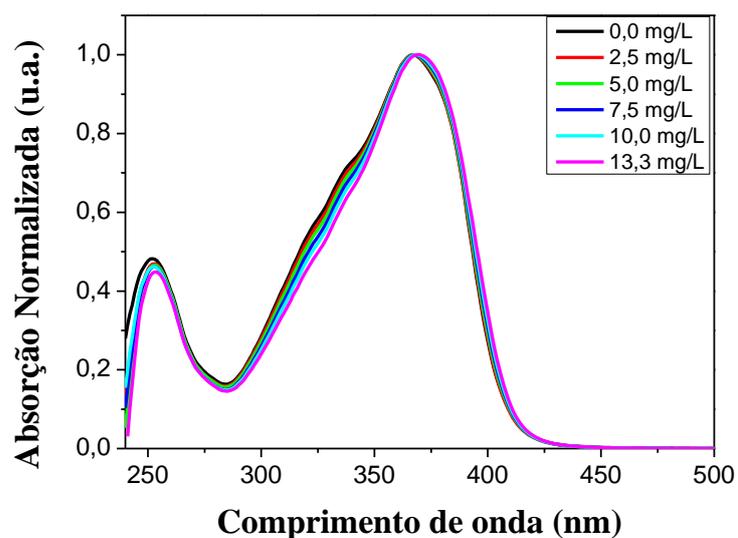


Figura 6.4: Espectros de absorção normalizados das soluções de bis- β -dicetona com cloreto de bário em diferentes concentrações

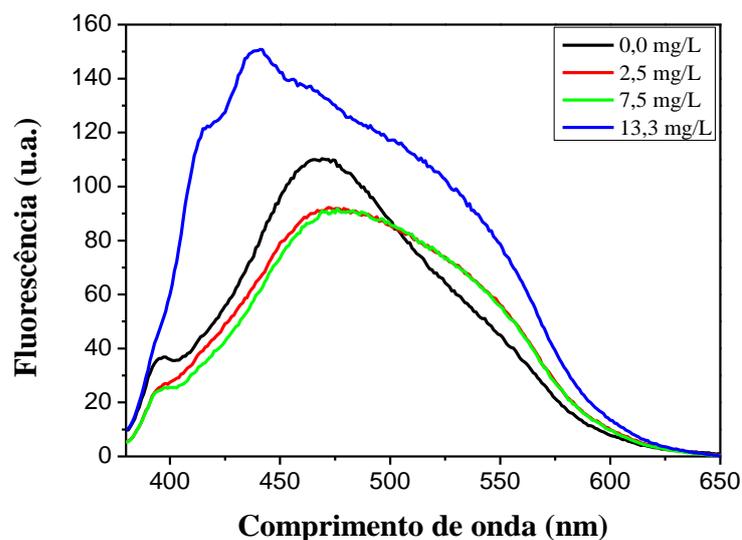


Figura 6.5: Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=375$ nm) das soluções de bis- β -dicetona com cloreto de bário em diferentes concentrações

6.3.2 Cloreto de estanho ($SnCl_2$)

A Figura 6.6 mostra o espectro de absorção normalizado das soluções de BDC com cloreto de bário ($SnCl_2$), em diferentes concentrações, como demonstrado na Tabela 5.5. Foi possível observar um pequeno aumento de intensidade no ombro esquerdo do

pico de absorção principal, para todas as soluções após a adição de cloreto de estanho. Não houve nenhum deslocamento significativo do pico em relação ao comprimento de onda de absorção, para nenhuma das soluções após a adição de cloreto de estanho.

A Figura 6.7 mostra uma comparação entre os espectros de fluorescência das soluções de BDC com cloreto de estanho em diferentes concentrações. Observa-se uma supressão da emissão das soluções de concentrações 2,4 mg/L, 7,1 mg/L e 12,7 mg/L em relação a emissão da solução de concentração 0,0 mg/L, ou seja, o cloreto de estanho atuou como agente supressor da emissão da *bis*- β -dicetona. Observou-se que ocorreu uma supressão de 39% da fluorescência da solução logo na adição da primeira concentração de cloreto de estanho, e logo após um aumento da intensidade máxima de emissão, resultando numa supressão final de 22% em relação a solução sem a presença do íon metálico.

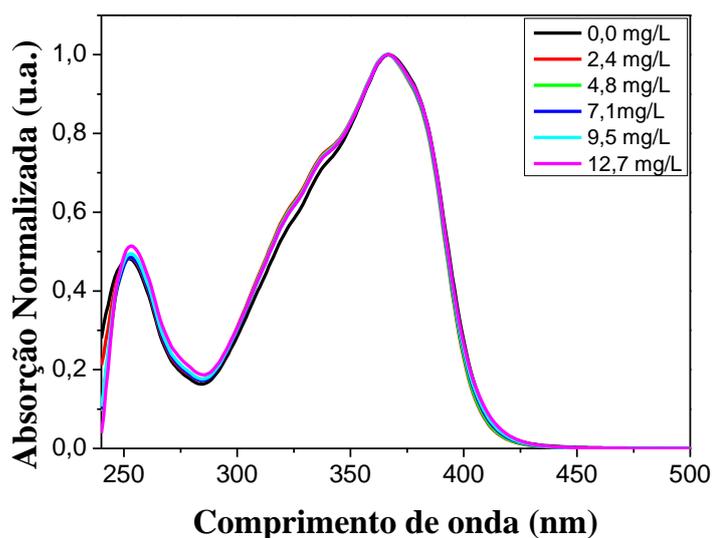


Figura 6.6: Espectros de absorção normalizados das soluções de *bis*- β -dicetona com **cloreto de estanho** em diferentes concentrações

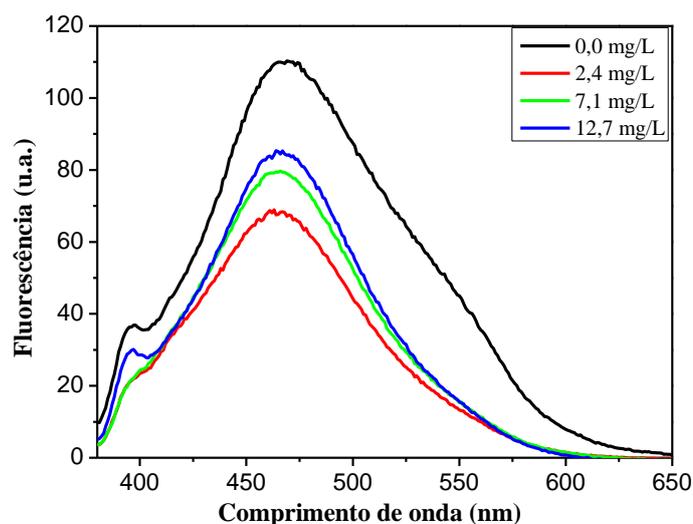


Figura 6.7: Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=375$ nm) das soluções de bis- β -dicetona com cloreto de estanho em diferentes concentrações (comprimento de onda de excitação)

6.3.3 Cloreto de mercúrio ($HgCl_2$)

A Figura 6.8 mostra o espectro de absorção normalizado das soluções de BDC com cloreto de mercúrio, em diferentes concentrações, como demonstrado na Tabela 5.5. Observou-se que com o aumento da concentração de cloreto de mercúrio na solução não afeta o máximo de absorção da bis- β -dicetona. No entanto observou-se um aumento da intensidade do primeiro pico a 252 nm, provavelmente indicando a presença do cloreto de mercúrio, já observada em um trabalho publicado no 53º Congresso Brasileiro de Química por Barcelos, Barros e Tolote (2017), em um complexo de curcumina com cloreto de mercúrio.

Na Figura 6.9 observa-se que há uma supressão na intensidade de emissão na solução de concentração 3,4 mg/L em relação à solução de concentração 0,0 mg/L, depois um aumento da emissão na concentração 10,1 mg/L e novamente uma supressão da emissão na concentração 18,0 mg/L. Observou-se que ocorreu uma supressão de 7% da fluorescência na adição da primeira concentração de cloreto de mercúrio, seguida por um aumento de 24% na emissão da solução de concentração 10,1 mg/L em comparação à solução sem o cloreto de mercúrio, e por fim uma supressão, na concentração de 18 mg/L, resultando em uma diferença positiva de 16% na intensidade máxima de emissão em relação a solução sem a presença do íon metálico.

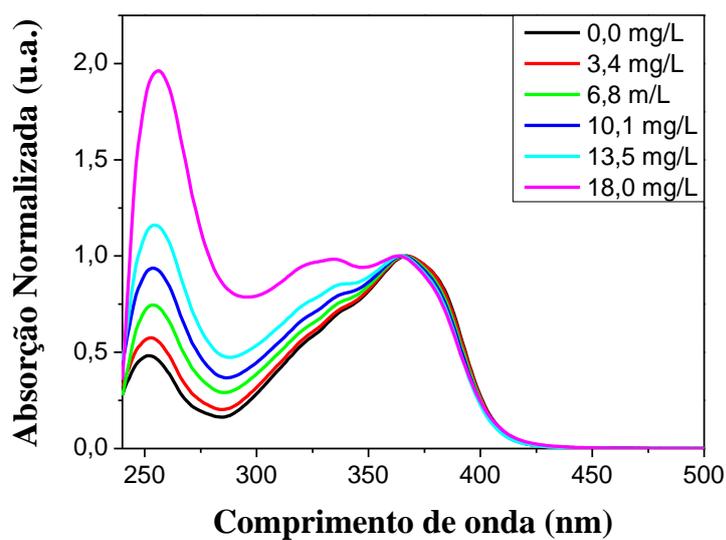


Figura 6.8: Espectros de absorção normalizados das soluções de bis- β -dicetona com **cloro de mercúrio** em diferentes concentrações

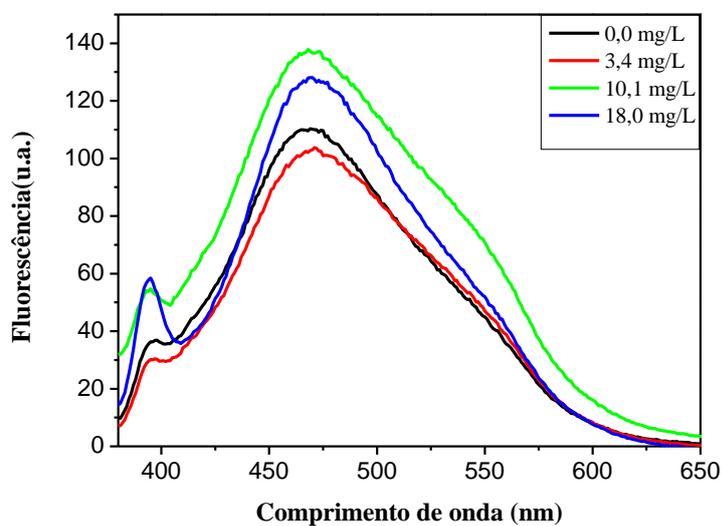


Figura 6.9: Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=375$ nm) das soluções de bis- β -dicetona com **cloro de mercúrio** em diferentes concentrações (comprimento de onda de excitação)

6.3.4 Cloreto de cádmio ($CdCl_2$)

A Figura 6.10 mostra o espectro de absorção normalizado das soluções de BDC com cloreto de cádmio, em diferentes concentrações, como demonstrado na Tabela 5.5.

Foi observado um pequeno aumento da intensidade de absorção no ombro à esquerda do pico principal para as soluções com concentração 2,3 mg/L e 4,5 mg/L de cloreto de cádmio, porém para as concentrações 6,8 mg/L e 9,0 mg/L notou-se uma diminuição na intensidade neste mesmo ombro. Não foi observado nenhum deslocamento significativo entre os picos de absorção da solução de concentração 0,0 mg/L e 12 mg/L de cloreto de cádmio. A Figura 6.11 mostra uma comparação entre os espectros de fluorescência das soluções de BDC com cloreto de cádmio em diferentes concentrações.

Observa-se que há uma supressão na emissão das soluções de concentrações 2,3 mg/L, 6,8 mg/L e 12, mg/L em relação à solução de concentração 0,0 mg/L, além de uma mudança no aspecto da curva de concentração 6,8 mg/L, com o aparecimento de um ombro à direita do pico. O pico de emissão da solução de concentração 0,0 mg/L tinha intensidade de 110,2 u.a. e comprimento de onda de 468,6 nm, já o pico da solução de concentração 6,8 mg/L possui intensidade de 96,4 u.a. e comprimento de onda de 472,4 nm. A Figura 6.6 mostra uma comparação entre as intensidades máximas de emissão das soluções de BDC com cloreto de cádmio em diferentes concentrações. O aumento da concentração do íon metálico na solução suprime cerca de 32% da intensidade de emissão na solução de concentração 12 mg/L em relação a solução sem a presença do íon metálico.

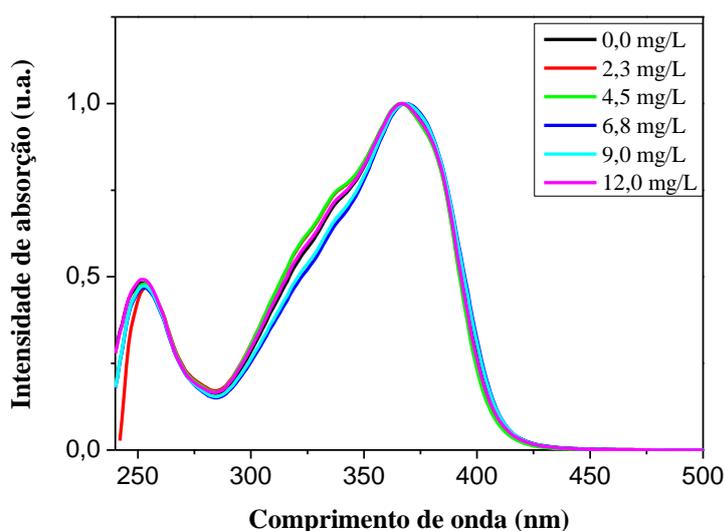


Figura 6.10: Espectros de absorção normalizados das soluções de bis- β -dicetona com **cloreto de cádmio** em diferentes concentrações

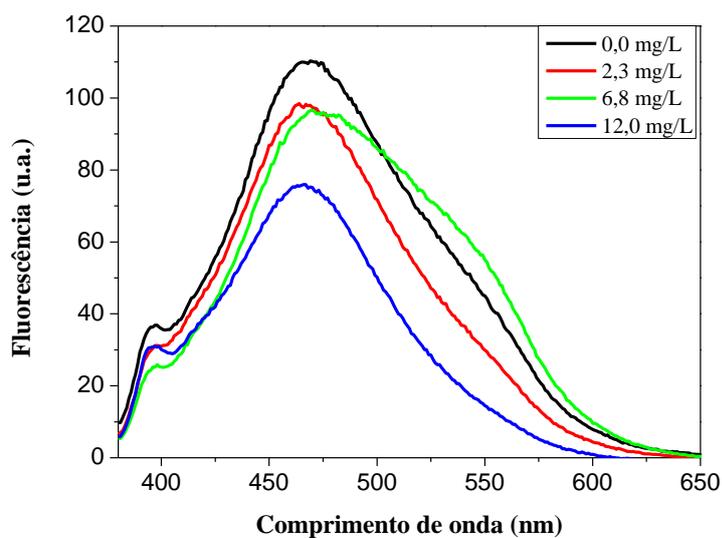


Figura 6.11: Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=375$ nm) das soluções de bis- β -dicetona com cloreto de cádmio em diferentes concentrações

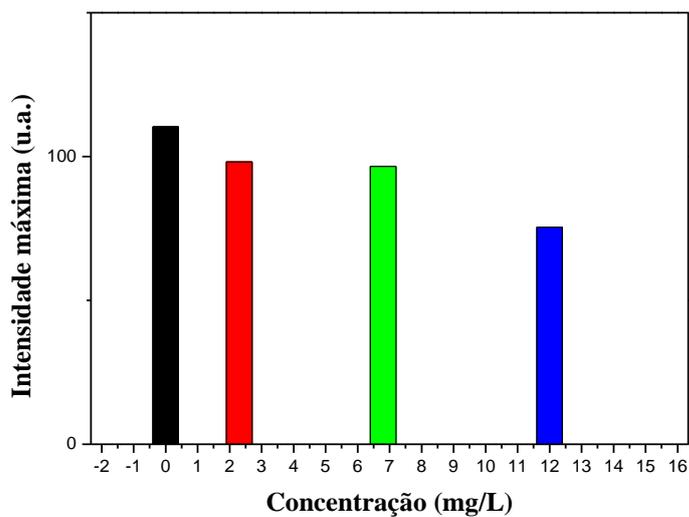


Figura 6.12: Intensidades máximas de emissão das soluções de bis- β -dicetona com cloreto de cádmio em diferentes concentrações

6.3.5 Sulfato de zinco ($ZnSO_4$)

A Figura 6.13 mostra o espectro de absorção normalizado das soluções de BDC com cloreto de bário ($ZnSO_4$), em diferentes concentrações, como demonstrado na Tabela

5.5. Não foi observada nenhuma mudança significativa no aspecto das curvas ou na posição dos picos após a adição do sulfato de zinco.

A Figura 6.14 mostra uma comparação entre os espectros de fluorescência das soluções de BDC com sulfato de zinco em diferentes concentrações.

Observa-se que houve um aumento da emissão da solução com o aumento da concentração de sulfato de zinco, além da mudança de aspecto da curva da solução de concentração 6,0 mg/L, com o aparecimento de um ombro à direita do pico, em 541,7 nm. Figura 6.15 mostra uma comparação entre as intensidades máximas de emissão das soluções de BDC com sulfato de zinco em diferentes concentrações. Observou-se um aumento de 190% na fluorescência da solução com o aumento da concentração de sulfato de zinco.

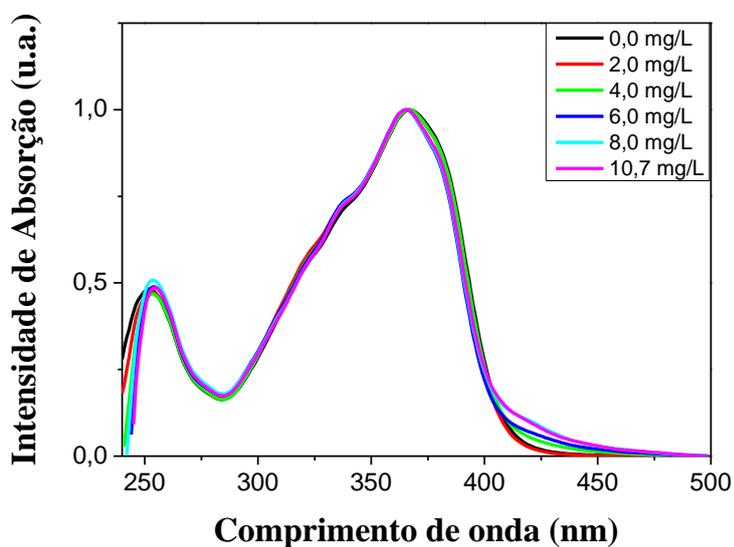


Figura 6.13: Espectros de absorção normalizados das soluções de bis- β -dicetona com *sulfato de zinco* em diferentes concentrações

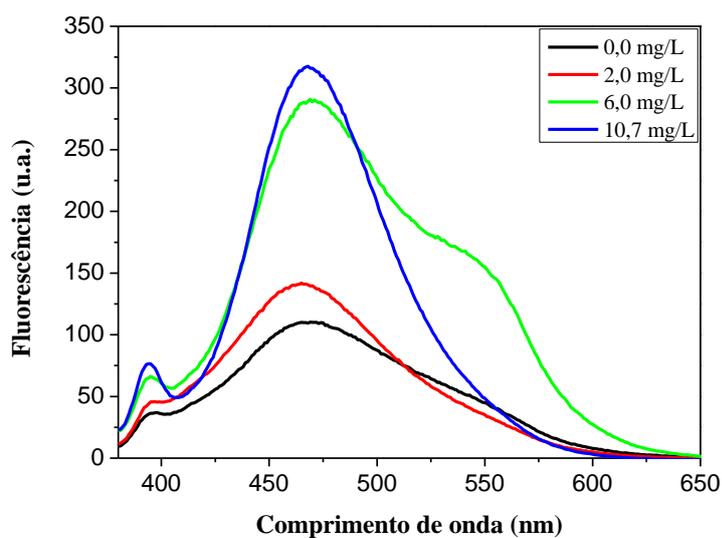


Figura 6.14: Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=375$ nm) das soluções de bis- β -dicetona com sulfato de zinco em diferentes concentrações.

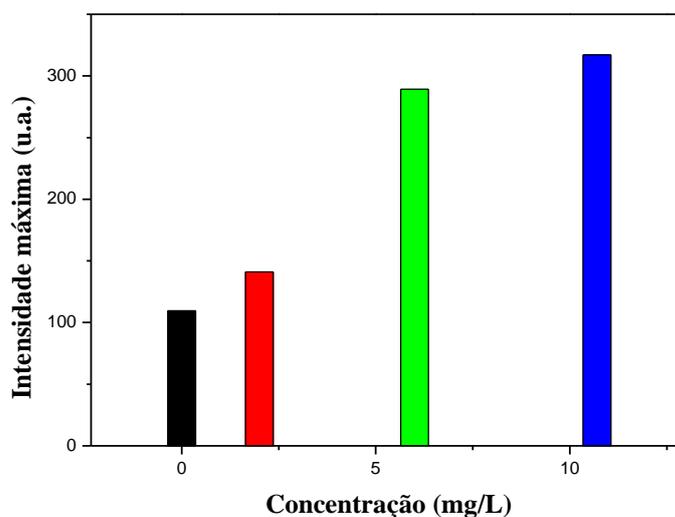


Figura 6.15: Intensidades máximas de emissão das soluções de bis- β -dicetona com sulfato de zinco em diferentes concentrações.

6.3.6 Nitrato de alumínio ($Al(NO_3)_3$)

A Figura 6.16 mostra o espectro de absorção normalizado das soluções de BDC com diferentes concentrações de nitrato de alumínio, como demonstrado na Tabela 5.5. A normalização dos espectros é feita para facilitar a comparação na forma e posição do

espectro em função do aumento na concentração do sal nas soluções em relação à solução inicial de *bis*- β -dicetona. Foi observado leve deslocamento dos espectros de absorção para a região espectral correspondente ao vermelho (para a direita) em função do aumento da concentração do nitrato de alumínio na solução. Ocorre um deslocamento do pico em 366 nm, da solução inicial com 0,0 mg/L de nitrato de alumínio para 372 nm na solução de concentração 14 mg/L. Este deslocamento pode ser um indício de complexação.

A Figura 6.17 mostra os espectros de fluorescência das soluções de *bis*- β -dicetona contendo **nitrato de alumínio** em diferentes concentrações. Observa-se o aumento da intensidade de emissão em função da adição de nitrato de alumínio, além disso há mudança significativa na forma do espectro com deslocamento do pico de para a direita. O máximo de emissão da solução sem nitrato de alumínio (0,0 mg/L) apresentou comprimento de onda de emissão em 469 nm, e para concentração 14,0 mg/L o comprimento de onda de emissão ocorreu em 522 nm. Estas alterações sugerem a complexação do nitrato de alumínio com BDC o qual estaria alterando a distribuição eletrônica original da *bis*- β -dicetona.

A Figura 6.18 mostra uma comparação entre as intensidades máximas de emissão das soluções de BDC com nitrato de alumínio em diferentes concentrações. Observou-se que o aumento da concentração de nitrato de alumínio ocasionou no aumento na intensidade máxima de emissão, ou seja, a solução se tornou 286% mais fluorescente após a adição do íon metálico.

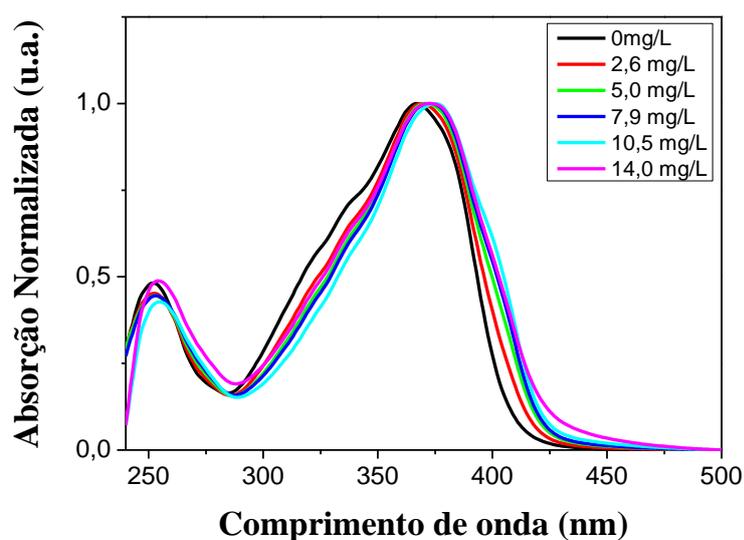


Figura 6.16: Espectros de absorção normalizados das soluções de *bis*- β -dicetona com **nitrato de alumínio** em diferentes concentrações

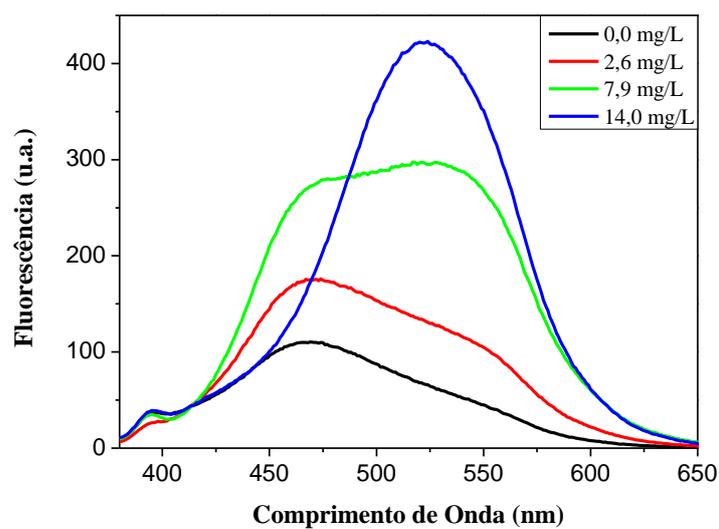


Figura 6.17: Espectros de fluorescência ($\lambda_{exc}=375$ nm) das soluções de bis- β -dicetona com nitrato de alumínio em diferentes concentrações.

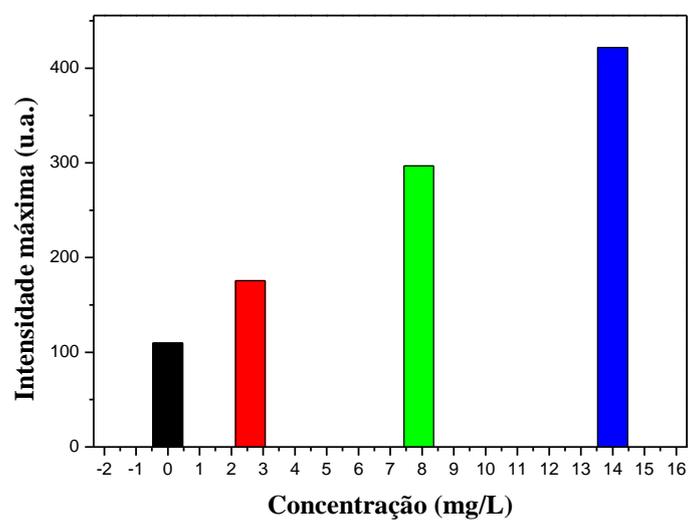


Figura 6.18: Intensidades máximas de emissão das soluções de bis- β -dicetona com diferentes concentrações de nitrato de alumínio

Conforme apresentado nesse t3pico, a intera3o3o da *bis*- β -dicetona com o nitrato de alum3nio causa significativo aumento da intensidade de fluoresc3ncia. Por esse motivo decidiu-se ampliar o estudo do Complexo de Bis- β -dicetona com Nitrato de Alum3nio realizando o estudo dos tempos de vida.

Medida do tempo de vida das solu3o3es de *bis*- β -dicetona com nitrato de alum3nio

Foram realizadas medidas do tempo de vida das solu3o3es BDC com nitrato de alum3nio nas concentra3o3es de 0,0 mg/L, 2,6 mg/L, 5,0 mg/L, 7,9 mg/L, 10,5 mg/L e 14 mg/L. A escolha dessas solu3o3es se deu devido 3s respostas de emiss3o e absor3o3o do nitrato de prata, que diferentemente dos demais sais, sugere uma maior complexa3o3o. As solu3o3es foram excitadas com um comprimento de onda de 401 nm. Os resultados est3o dispostos na Tabela 6.2.

Tabela 6.2: Tempo de vida do estado excitado das solu3o3es de *bis*- β -dicetona com nitrato de alum3nio nas concentra3o3es 0,0 mg/L, 2,6 mg/L, 5,0 mg/L, 7,9 mg/L, 10,5 mg/L e 14 mg/L

	λ_{em} (nm)	τ_1 (ns)	A ₁ (%)	τ_2 (ns)	A ₂ (%)	τ_3 (ps)	A ₃ (%)	$\langle\tau\rangle$ (ns)	χ^2
0,0 mg/L	485	1,6 \pm 0,1	0,43	---	---	52 \pm 1	99,57	0,24	0,93
2,6 mg/L	485	1,4 \pm 0,1	0,27	0,47 \pm 0,02	7,0	41 \pm 1	92,73	0,29	0,99
5,0 mg/L	534	1,3 \pm 0,1	2,22	0,37 \pm 0,03	6,78	50 \pm 1	90,99	0,49	0,81
7,9 mg/L	535	1,7 \pm 0,1	3,55	0,48 \pm 0,02	10,06	55 \pm 2	86,39	0,78	0,91
10,5 mg/L	535	1,8 \pm 0,1	4,17	0,51 \pm 0,02	14,42	61 \pm 3	81,40	0,86	0,93
14,0 mg/L	525	2,6 \pm 0,1	6,33	0,76 \pm 0,03	13,74	76 \pm 4	79,93	1,51	0,90

$$\langle\tau\rangle = \sum \tau_i^2 A_i / \sum \tau_i A_i, \text{ perfil multi-exponencial}$$

A Figura 6.19 mostra as curvas de decaimento de fluoresc3ncia em fun3o3o do acréscimo de concentra3o3o do nitrato de alum3nio. Nota-se um decaimento mais suave da curva exponencial da solu3o3o de concentra3o3o 14,0 mg/L em rela3o3o 3s de concentra3o3es 7,9 mg/L, 5,0 mg/ e 2,6 mg/L indicando mudan3a no tempo de vida da mol3cula. As solu3o3es BDC sem adi3o3o de sais met3licos que apresentaram dois tempos de vida e na presen3a do nitrato de alum3nio surge um tempo de vida intermedi3rio τ_2 . Com o aumento das concentra3o3es de nitrato de alum3nio, observa-se um aumento nas contribui3o3es do A₁ e A₂ enquanto diminui a contribui3o3o do A₃. O surgimento do tempo de vida intermedi3rio τ_2 sugere a presen3a de uma nova esp3cie emissiva proveniente da associa3o3o da *bis*- β -dicetona com o nitrato de alum3nio. O tempo de vida m3dio das solu3o3es cresce com o aumento da concentra3o3o do nitrato de alum3nio, em virtude do surgimento do tempo de vida intermedi3rio (τ_2) e do aumento de sua contribui3o3o (A₂) na emiss3o.

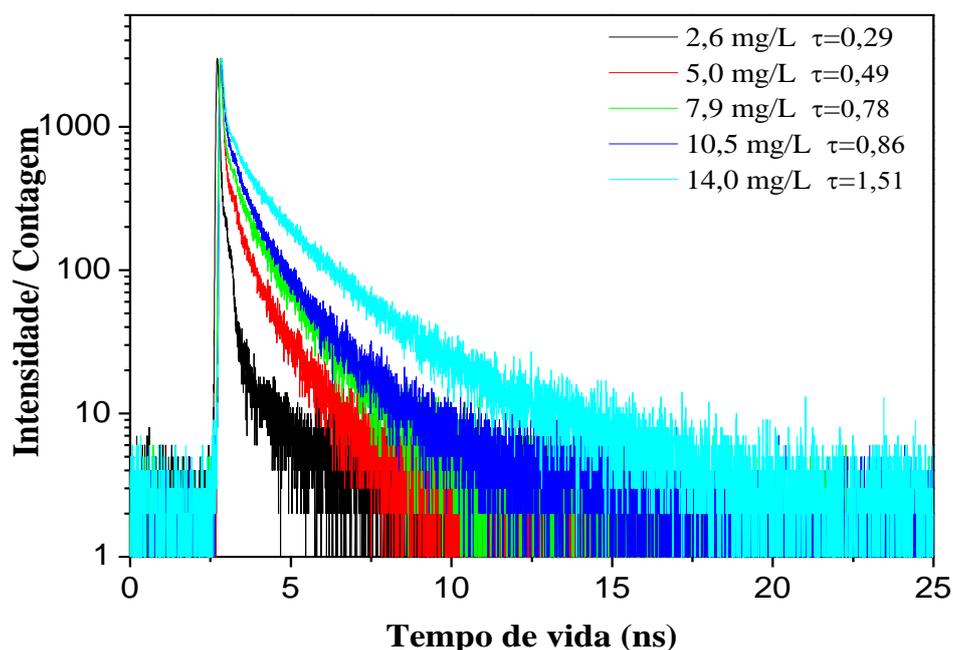


Figura 6.19: Curva de decaimento de fluorescência das soluções de bis- β -dicetona com nitrato de alumínio nas concentrações 2,6 mg/L, 5,0 mg/L, 7,9 mg/L, 10,5 mg/L e 14,0 mg/L

6.4 Fotofísica do complexo sólido de bis- β -dicetona e nitrato de alumínio

A fim de analisar as características fotofísicas provenientes da complexação da bis- β -dicetona com alumínio foi sintetizado um complexo sólido contendo este metal conforme descrito na seção 5.3 e foram analisados os espectro de fluorescência estacionaria e a curva de decaimento de fluorescência resolvida no tempo.

O espectro de absorção do complexo sólido não foi obtido, pelo fato de se tratar de um pó opaco e por isso não possuir transmissividade. O complexo sólido foi submetido a espectroscopia de fluorescência com uma excitação de 460 nm (Figura 6.20).

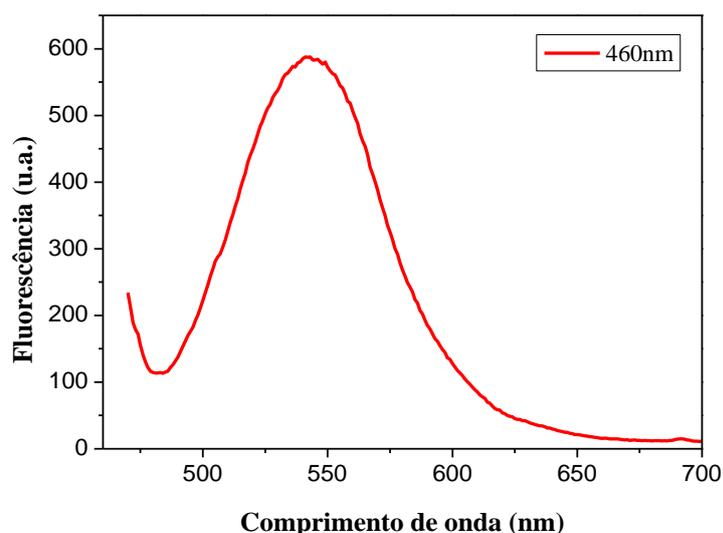


Figura 6.20: Espectro de emissão do complexo sólido de bis-β-dicetona com nitrato de alumínio

Foi possível observar que o máximo de emissão do complexo de bis-β-dicetona com nitrato de alumínio na forma de pó ocorre em torno de 540 nm. Em comparação com o espectro de emissão da solução de bis-β-dicetona com nitrato de alumínio à concentração de 14 mg/L, cujo o máximo de emissão ocorreu em 522 nm, nota-se que ocorreu um deslocamento do espectro em torno de 18 nm para a direita.

Foram medidos os tempos de vida do complexo sólido de bis-β-dicetona com nitrato de alumínio, com comprimento de onda de excitação em 401 nm. Os resultados estão dispostos na Tabela 6.3.

Tabela 6.3: Tempo de vida do complexo sólido de bis-β-dicetona com nitrato de alumínio, com excitação em 401 nm

	λ_{em} (nm)	τ_1 (ns)	A_1 (%)	τ_2 (ns)	A_2 (%)	τ_3 (ns)	A_3 (%)	$\langle \tau \rangle$ (ns)	χ^2
Complexo em pó	485	$1,71 \pm 0,05$	31,9	$0,42 \pm 0,03$	68,1	----	----	1,27	0,99

$$\langle \tau \rangle = \frac{\sum \tau_i^2 A_i}{\sum \tau_i A_i}, \text{ perfil multi-exponencial}$$

Foram detectados dois tempos de vida no complexo sólido, diferentemente do observado para as soluções do mesmo complexo. O desaparecimento do tempo τ_3 observado nas soluções sugere que a espécie referente a ele foi totalmente consumida e que maior parte da contribuição da emissão agora (68,1%) se deve à nova espécie formada na complexação. A Figura 6.21 mostra a curva de decaimento de fluorescência do complexo sólido bis- β -dicetona com nitrato de alumínio.

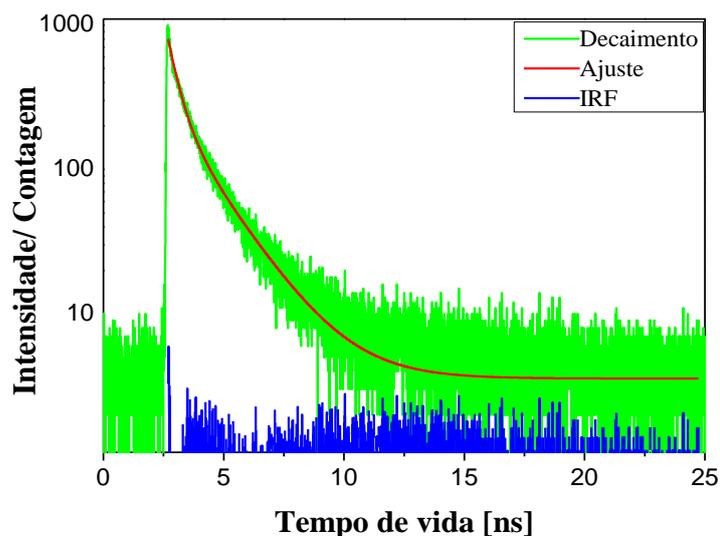


Figura 6.21: Curva de decaimento de fluorescência do complexo *sólido* de bis- β -dicetona com nitrato de alumínio.

Comparando-se as propriedades de fluorescência da bis- β -dicetona na presença do íon de alumínio em solução e no complexo sólido, observou-se o deslocamento da fluorescência da molécula para o vermelho e o aumento da contribuição do tempo de vida intermediário (τ_2), e que essas propriedades fluorescentes são características, portanto do complexo proveniente da associação da bis- β -dicetona com o alumínio.

7. CONCLUSÃO

A *bis*- β -dicetona mostrou ser uma molécula de potencial utilização como sensor fotoluminescente para íons metálicos como alumínio e zinco. A associação com sulfato de zinco promoveu um aumento da resposta emissiva em torno de 190%. Apesar disso, não foi observada nenhuma mudança significativa nas bandas de absorção. A associação em solução com nitrato de alumínio produziu um deslocamento nas bandas de absorção e de fluorescência para o vermelho (para direita do espectro), além de aumentar potencialmente a resposta emissiva ao estímulo de radiação, em torno de 286%. A espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo demonstrou mudanças significativas nos tempos de vida da *bis*- β -dicetona na presença do nitrato de alumínio. O surgimento de um terceiro tempo de vida (intermediário) sugere a presença de uma nova espécie emissiva proveniente da complexação entre as duas espécies em solução. Para o complexo sólido de *bis*- β -dicetona com nitrato de alumínio, ficou evidente a ausência do terceiro tempo de vida no decaimento o que sugere que a espécie emissora referente a este tempo de vida foi totalmente consumida na associação com o nitrato de alumínio e que maior parte da contribuição da emissão agora (68,1%) se deve à nova espécie formada na complexação. Houve ainda um aumento no tempo de vida médio em relação à *bis*- β -dicetona pura. Além disso, na análise do complexo sólido, observou-se um deslocamento da banda de emissão em torno de 18 nm para a direita, em relação ao complexo em solução. Essas mudanças optoeletrônicas apresentadas pela molécula de *bis*- β -dicetona, tornaram-na levemente fluorescente, e esta característica se faz útil quando se deseja utilizá-la para detectar a presença de íons de alumínio em solução.

As propriedades de fluorescência observadas para o complexo sólido de *bis*- β -dicetona contendo íons metálicos corroboram com tendência das características emissivas observadas na *bis*- β -dicetona em solução em função do aumento da concentração de nitrato de alumínio, sendo elas: o deslocamento da emissão para o vermelho e o surgimento de um tempo de vida da ordem de 0,5 ns.

A associação de *bis*- β -dicetona com os demais íons metálicos de bário, cádmio, mercúrio e estanho, não produziram mudanças optoeletrônicas significativas, indicando interação seletiva com os íons de alumínio e zinco. Por este motivo a *bis*- β -dicetona mostrou ser uma molécula de potencial aplicação em operação hidrometalúrgica de extração por solventes, já que pode ser usada como fase orgânica na extração destes íons

metálicos do licor de lixiviação, contendo as demais impurezas, e como sensor fluorescente de íons de alumínio.

A perspectiva de continuação deste trabalho a partir dos resultados até aqui obtidos é que sejam selecionados outros íons metálicos para novas tentativas de complexação com a *bis*- β -dicetona, levando em consideração as características químicas comuns entre o metal e alguns metais já complexados neste estudo e a viabilidade da utilização do método de extração por solvente para o metal em questão. Além disso, deve-se testar também a capacidade de regeneração da *bis*- β -dicetona após a reextração pra sua reintrodução no processo.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALIPRANDINI, P. **O Uso da Extração por Solventes para Tratamento de Licor de Lixiviação de Minério Limonítico de Níquel**. 2017. 118f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Departamento de Engenharia Química, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2017.

ALMEIDA, A. C. B. **Estudo das Propriedades Fotofísicas da Clorofilina Cúprica de Sódio : Influência do Solvente, Concentração e Ph**. 2016. 95f. Dissertação (Mestrado em Física dos Materiais) - Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

BARCELOS, H; BARROS, K; TOLOTE, L. **Estudo da Complexação Hg-Curcumina por Espectrofotômetro Uv-Vis**. 57º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, GRAMADO / RS, 23 out. 2017. Disponível em:<http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/5/12390-20991.html>. Acesso em: 13 nov. 2021.

BATISTA, P. K. **Desenvolvimento de β -Dicetonas e Estudo das Propriedades Luminescentes de Complexos com Íons Lantanídeos**. 2011. 114f. (Mestrado em Química) - Departamento de Química, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2011.

BEREND, L.; HEYMANN, F. **Ueber m-Dinitroacetophenon und seine Derivate**. Journal für Praktische Chemie, v. 65, n. 1, p. 290-294, 1902.

BRITO, A. C. F. **Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Fotofísicas de um Novo Análogo de Isoxazol com Potencial de Aplicação em Dispositivos Orgânicos Optoeletrônicos**. 2017. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Departamento de Física. Programa de Pós- Graduação em Ciências, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2017.

CASTRO, F. A. **Aplicações de Semicondutores Orgânicos : de Células Solares Nanoestruturadas a Dosímetros de Radiação Ionizante**. 2007. 176f. Tese (Doutorado em Ciências: Física Aplicada à Medicina e Biologia) -Departamento de Física e Matemática, Universidade de São Paulo. Riberão Preto, 2007.

COSTA, C. B. **Propriedades Fotofísicas da Hidróxido Ftalocianina de Alumínio em Diferentes Meios**. 2016. 144f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Departamento de Física, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

DEEP, A.; KUMAR, P.; CARVALHO, J. M.R. **Recovery of copper from zinc leaching liquor using ACORGA M5640**. Separation and Purification Technology, v. 76, n. 1, p. 21–25, 2010. 61

DNPM. **Anuário Mineral Brasileiro: principais substâncias metálicas** / Agência Nacional de Mineração; coordenação técnica de Marina Dalla Costa. – Brasília: ANM, 2020. 30 p.; il. Ano Base 2019.

DOMAILLE, D. W.; QUE, E. L.; CHANG, C. J. *Nat. Chem. Biol.*, 2008, 4, 168.

GARDUCCI, G.C. **Extração seletiva de zinco, presente em efluentes clorídricos de processos de galvanização a quente, pela técnica de extração líquido-líquido**. 2006. 111f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, 2006.

GLOGAUER, A. **Síntese E Caracterização Fotofísica De Dois Copolímeros Eletroluminescentes: Um Completamente Conjugado E Outro Multibloco Tendo Como Unidade Cromofórica O Fluoreno-Vinileno-Fenileno**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2004.

GOUVEA, L. R. **Recuperação de Zinco, Cádmi e Cobre de Licores Sulfúricos Provenientes de Resíduos Industriais da Metalurgia Extrativa do Zinco**. 2008. 125f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2008.

HÜMMELGEN, I. A.; ROMAN, L. S.; LIMA J. R. **Polímeros Conjugados Como Camada Ativa de Diodos Emissores de Luz e Fotodetectores**. 1998. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 8, n. 3, p. 55–63. 1998.

JIN R., SUN W.; TANG S.; **A DFT Study of Pyrrole-Isoxazole Derivatives as Chemosensors for Fluoride Anion**, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 10986e10999, <https://doi.org/10.3390/ijms130910986>

LEITE, J. Y. P.; ARAÚJO, F. S. D.; SANTOS, E. **Hidrometalurgia – Uma Nova Demanda Para Os Cursos Técnicos de Geologia e Mineração**. 2007.. **II Jornada Nacional da Produção Científica em Educação Profissional e Tecnológica**. São Luís, P.10, 2007.

LEITE, J. Y. P.; ARAÚJO, F. S. D.; DANTAS, A. P.; VERAS, M. M.; SOUZA, M. M. **Processamento Mineral: Aglomeração e Lixiviação Ácida**. Curso de Formação da UHC. Natal: CEFET-RN. 2007

LINN, B. O.; HAUSER, C. R. **Synthesis of Certain β -Diketones from Acid Chlorides and Ketones by Sodium Amide. Mono versus Diacylation of Sodio Ketones with Acid Chlorides.** Journal of American Chemical Society, v. 78, p. 6066-6070, 1956.

LOPES, M. **Beneficiamento: Hidrometalurgia na Mineração**, Técnico e Mineração. 2015. Disponível em: <<https://tecnicoemineracao.com.br/hidrometalurgia-na-mineracao/>> Acesso em: 08, nov. 2018

MACHADO, D. S. **Estudos do Meio Reacional da Síntese de Polianilina e Poli-O-Toluidina.** 2007. 98f. Dissertação (Mestrado em Ciências: Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2007

MATSUSHITA, M. M; YASUDA, T.; KAWANA, R.; KAWAI T.; AND IYODA, T.; **Intramolecular Magnetic Interaction of Phenylene-Linked Bis- β -diketone Metal Complexes**, Chem. Lett., 2000, 812

NOGUEIRA, F. M. **Síntese, caracterização e estudo fotofísico de potenciais sensores fluorescentes derivados de cumarina.** 2019. xii, 92 f., il. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade de Brasília, Brasília, 2019.

RAO K.S.; SAHOO P.K.; JENA P.K. **Extractions of zinc from ammoniacal solutions by Hostarex DK- 16**, Hydrometallurgy, v. 31 p. 91-100. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 1992.

RIVERA, R.; TEIXEIRA, I. **Perspectivas para a eletrônica orgânica no Brasil.** Biblioteca Digital: BNDES Setorial 40, p. 427-480, 2014. Disponível em: https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/4804/1/BS%2040%20Perspectivas%20para%20a%20eletr%C3%B4nica%20org%C3%A2nica%20no%20Brasil_P.pdf.

Acesso em: 14 nov. 2021

RYDBERG, J., COX, M., MUSIKAS, C., CHOPPIN, G.R. **Principles and practices of solvent extraction**, Marcel Dekker, New York, 723p. 2004.

SILVA, S. F. C.; SILVA, M. D. R.; BARBOSA, N. M. N.; ARMOND, R. A. S, Z.; MARLETTA, A. **Propriedades Ópticas e Elétricas de Semicondutores Orgânicos à Base de Polímeros Conjugados.** Horizonte Científico v. 10, n. 2, (p. 1–17), 2016.

SIMAS, E. R. **Síntese, Caracterização e Estudo das Propriedades Fotofísicas de um Copolímero Derivado de Quinolina.** 2005. 57f. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais do Setor de Tecnologia) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

SKOOG, D. A. **Fundamentos de Química Analítica**. 8ª Edição Pioneiro, 2005

SOUZA, M. F. A. **Extração Por Solventes Sinérgica Aplicada à Separação Níquel / Cálcio Utilizando-Se Os Extratantes Cyanex 272 e D2HEPA**. 2015. 89f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Materiais e de Minas) - Escola de Engenharia, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

TAKARA, M. **Propriedades Ópticas de Absorção e Emissão Fluorescente do Ácido Orto-Aminobenzóico e seus Derivados em Meio Solvente**. 2006. 132f. Tese (Doutorado em Ciências, Área: Física Aplicada à Medicina e Biologia) - Departamento de Física e Matemática, Universidade de São Paulo. Ribeirão Preto, 2006.

VALEUR, B. 2007. **8 Molecular Fluorescence: Principles and Applications**. Wiley-VCH, 2ª ed. 2001.

YANG Z.; ZHANG K.; GONG F.; LI S.; CHEN J.; SHI MA J.; SOBENINA L.N.; MIKHALEVA A.I.; YANG G.; TROFIMOV B.A.; **A new fluorescent chemosensor for fluoride anion based on a pyrroleisoxazole derivative**, Beilstein J. Org. Chem. 7 (2011) 46e52, <https://doi.org/10.3762/bjoc.7.8>.

ZEEUW, A. J. Van Der. **Solvent Extraction in the Winning of Copper, Nickel and Cobalt**. 1983. 216f. Tese (Doutorado em Ciências Técnicas na Universidade de Tecnologia de Delft) – Colégio Van Dekanen. Holanda, 1983.