

4



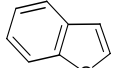
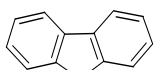
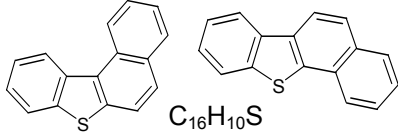
Caracterização de compostos policíclicos aromáticos de N e de S utilizando a fosforimetria na temperatura ambiente em substrato sólido

4.1

Escolha dos analitos de interesse

Como já mencionado, os compostos sulfurados estão entre os mais importantes constituintes do petróleo e, apesar de serem encontrados diversos tipos destes compostos (Tabela 1), as condições de formação, maturação e outras alterações *in situ* a que o reservatório tenha sido submetido, determinam o aparecimento de determinados compostos preferenciais (SPEIGHT, 2001; DUVAL, Jr., 1961). Entretanto, compostos sulfurados de um tipo ou de outro estão sempre presentes em todos os petróleos. Em geral, o aumento da densidade de um petróleo (e a conseqüente redução do °API) está relacionado com o aumento do teor de compostos sulfurados (SPEIGHT, 2001). O enxofre total em um óleo cru pode variar de 0,04% em massa para um petróleo leve a quantidades superiores a 5,0% para o betume.

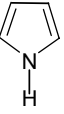
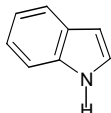
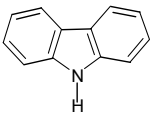
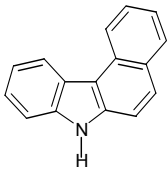
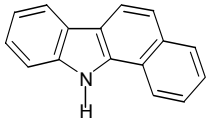

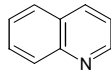
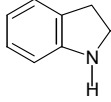
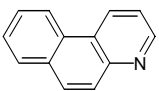
Tabela 1 : Principais compostos sulfurados encontrados no petróleo*.

Tipo de composto	Nomenclatura/Classe	Efeito	
H – S – H	Sulfeto de hidrogênio	Odor desagradável; reduzem a octanagem e a estabilidade e causam corrosão	
R – S – H	Mercaptans ou tioalcoois		
R – S – R	Sulfetos ou tioésteres	Reduzem a octanagem	
R – S – S – R	Dissulfetos	Reduzem a octanagem e a estabilidade	
R – S – S – S – S – R	Polissulfetos	Reduzem a octanagem e a estabilidade e causam corrosão.	
$C_6H_5 - S - H$	Tiofenóis	Reduzem a estabilidade.	
	$C_5H_{10}S$	Sulfetos cíclicos	
	C_4H_4S	Tiofeno	
	C_8H_6S	Benzotiofeno ou Tionafteno	Reduzem a estabilidade e a octanagem e causam corrosão.
	$C_{12}H_8S$	Dibenzotiofeno	
	$C_{16}H_{10}S$	Naftobenzotiofeno	

* Adaptado de: SPEIGHT, J. G., Handbook of Petroleum Analysis. New York: John Wiley & Sons, 2001 e DUVAL Jr., C. A., Advances in Petroleum Chemistry, Vol. 4, p. 166, New York: Interscience Publishers, 1961.

Os compostos nitrogenados costumam estar sempre presentes no petróleo e podem ser classificados como básicos e não-básicos. Os compostos básicos (Tabela 2) são formados principalmente por homólogos da piridina e ocorrem em praticamente todas as faixas de ebulição, apesar de serem mais facilmente encontrados nas frações de alto ponto de ebulição e nos resíduos. Os compostos nitrogenados não-básicos são normalmente da classe dos indóis, carbazóis e pirróis, também ocorrendo principalmente nas frações de alto ponto de ebulição e nos resíduos.

Tabela 2: Principais compostos nitrogenados encontrados no petróleo.

Tipo de composto		Nomenclatura/Classe	
Não básico			
	C_4H_5N		Pirrol
	C_8H_7N		Indol
	$C_{12}H_9N$		Carbazol
	$C_{16}H_{11}N$		Benzo(a)carbazol
Básico			
	C_5H_5N		Piridina
	C_9H_7N		Quinolina
	C_8H_9N		Indolina
	$C_{13}H_9N$		Benzo(f)quinolina

Fonte: SPEIGHT, J. G., Handbook of Petroleum Analysis. New York: John Wiley & Sons, 2001.

Assim, como já mencionado, esse trabalho tem como objetivo propor um estudo sistemático das características luminescentes de alguns CPA nitrogenados e sulfurados bem como a utilização da técnica fosforimétrica para a determinação seletiva destes compostos e caracterização de amostras.

Para alcançar estes objetivos, foram escolhidos três CPA sulfurados e quatro nitrogenados (Figura 4). Dentre os compostos sulfurados foram selecionados o benzotiofeno (BTF), o dibenzotiofeno (DBT) e o benzo[b]nafto[2,3-d]tiofeno (BNT). Como representantes da classe dos

compostos nitrogenados, foram escolhidos o carbazol (CB), a 7,8-benzoquinolina (78BQ), a dibenzo(a,j)acridina (DBA) e a 7,9-dimetilbenzo[c]acridina (79DMBA).

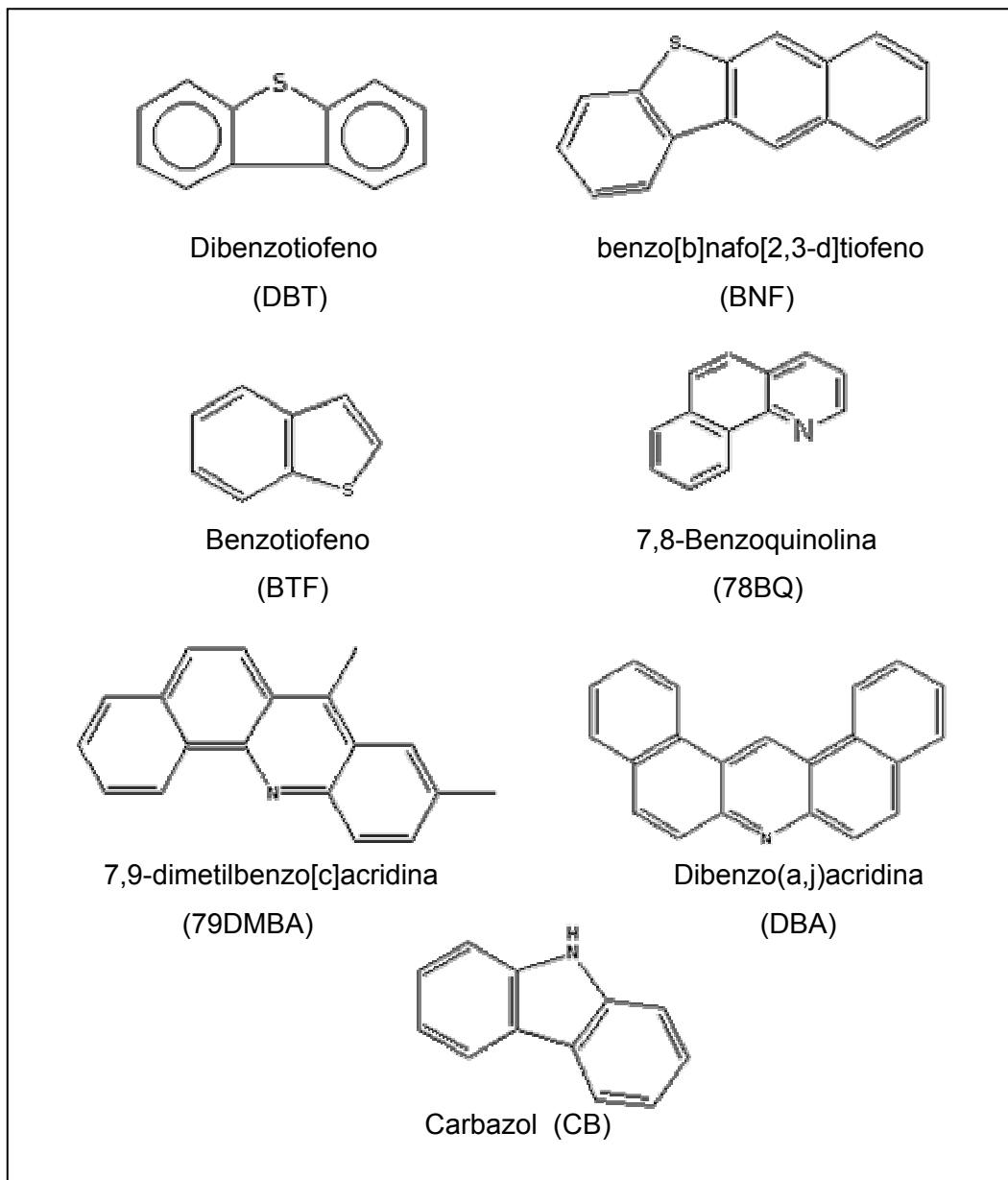


Figura 4: Fórmula estrutural plana dos compostos selecionados

4.2

Escolha e tratamento do substrato sólido para redução do sinal de fundo

Os baixos limites de detecção esperados são, em qualquer técnica analítica, severamente influenciados pelo sinal de fundo. No caso específico da SS RTP, a maior contribuição para o sinal de fundo é o produzido pelo substrato sólido. Sendo assim, grande parte dos esforços tem se concentrado na procura de novos substratos sólidos que apresentem baixo sinal de fundo ou na obtenção de procedimentos capazes de reduzirem este sinal. Assim, a escolha do substrato para indução de fosforescência é parte crucial do uso das técnicas fosforimétricas feitas na temperatura ambiente. No substrato, o analito é imobilizado, permitindo que a molécula que absorve energia radiante de excitação, possa passar para o estado excitado tripleto, para então voltar ao estado fundamental (emitindo radiação eletromagnética). Esse processo tem tempo de vida relativamente longo (de 10^{-3} a 10 segundos) e por isso sofre competição por processos não-radiativos de desativação de estado excitado. O substrato oferece rigidez à molécula por meio de interações variadas que dependem da estrutura da molécula e das características do substrato.

O papel (celulose) é um substrato bastante versátil, facilmente disponível e fácil de trabalhar quando comparados com a sílica, polímeros, açúcares e outros que têm sido utilizados. Assim, o papel tem sido o substrato de preferência em muitos trabalhos com fosforimetria na temperatura ambiente. Levando-se em consideração o fato de que na SS RTP os substratos de papel não são compostos puramente de celulose, mas também de hemicelulose, lignina e até traços de metais de transição, diversos autores têm testado vários tipos de papéis e procedimentos alternativos de tratamento dos mesmos para redução do sinal de fundo. VO-DINH e colaboradores (1977) testaram 20 tipos diferentes de papel usando pireno como analito-teste, obtendo melhor resultado para os papéis da S&S (Schleicher & Schuell; USA), os quais apresentaram intensidade fosforescente entre 1,5 e 2,2 u.a. (unidades arbitrárias).

Aproveitando os estudos anteriores, YEN-BOWER e WINEFORDNER (1978) utilizaram o mesmo papel na tentativa de obter um método de tratamento capaz de reduzir o sinal de fundo apresentado pela celulose. Atribuindo o sinal de fundo a impurezas adsorvidas ao papel durante a sua manufatura, os autores sugeriram a lavagem do papel com solventes apropriados, tais como água deionizada, acetona, metanol, etanol, ácido nítrico (HNO_3) 1 mol L^{-1} e hidróxido de sódio (NaOH) 1 mol L^{-1} . Entre os solventes testados, apenas a água deionizada e

a acetona mostraram alguma eficiência, reduzindo o sinal de fundo em torno de 30 a 50%. Aquecimento do papel com radiação infravermelha (IV) ou em forno a 120°C ou 250°C também foi explorado, mas não proporcionaram melhores resultados.

Uma redução no sinal de fundo da celulose em até 97% foi obtida por meio de tratamento fotoquímico (MCALEESE; DUNLAP, 1984) Em outro trabalho, CAMPÍGLIA e DE LIMA (1987) desenvolveram um método comparativamente rápido e eficiente de tratamento de celulose, capaz de reduzir 97% do sinal de fundo. Inicialmente, os autores testaram extração com água usando aparelho Soxhlet ou tratamento químico com soluções aquosas de hidroxilamina, ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0,2; 2 e 4 mol L⁻¹, peróxido de hidrogênio (H_2O_2) a 7 e 30% ou água saturada com ozônio, obtendo os melhores resultados com a combinação da extração com água por 8 horas e exposição à radiação UV (254 e 300 nm) também por 8 horas.

Neste trabalho, o problema associado ao sinal de fundo causado pelas ligninas e hemiceluloses do papel foi minimizado pela otimização de um procedimento de redução de sinal de fundo. Para tal, um estudo detalhado das condições ideais do tratamento do papel foi realizado. O procedimento padrão desse tratamento consiste na extração com água quente durante 8 horas com subsequente tratamento fotoquímico com radiação UV durante 8 horas após a secagem do papel. Essas 16 horas de tratamento tornam o processo bastante lento, dificultando que se mantenha estoque de substratos para os experimentos. Essa necessidade de estoque de substratos é crucial já que as medições das amostras e dos respectivos brancos são feitas em triplicata.

Um estudo visando à diminuição do tempo de tratamento por meio da otimização das duas etapas do processo (lavagem e tratamento fotoquímico) foi feito tendo como referência, a queda de pelo menos 90 % do sinal de fundo do papel, diminuição essa considerada satisfatória levando em consideração que com o procedimento tradicional, o sinal de fundo do papel cromatográfico diminuiu em 98%. Por ser mais viável do ponto de vista econômico, o papel filtro foi escolhido no lugar do papel cromatográfico.

Seis papéis filtro quantitativos de diferentes procedências e marcas (Whatman N°1, Whatman N°42, Qualy, Nalgon filtragem média, Nalgon filtragem lenta e Selecta) e um filtro comercial para filtragem de café (Mellita® N°2) foram testados e comparados.

Primeiramente, diferentes tempos de extração com água quente (2, 4, 6 e 8 h) foram usados. Foi feita a medição do sinal fosforescente desses substratos

antes de serem submetidos ao tratamento fotoquímico com UV. Notou-se que, em geral, existe uma pequena diminuição do sinal de fundo (em torno de 10 %) após a lavagem, não importando o tempo do processo. Esse resultado mostrou que 2 h de extração com água quente é, por questões de praticidade e ganho de tempo, suficiente. Esses substratos lavados por 2 h foram então submetidos a diferentes tempos de exposição à radiação UV. A Tabela 3 mostra o resultado completo desse estudo, envolvendo tempos de extração com água quente de 0, 2 e 8 h e tempos de irradiação de 0, 2, 4, 6 e 8 h. Verificou-se que após 2 h de irradiação, os sinais de fundo diminuem significativamente em todos os casos (em torno de 95 % de redução no caso do papel Whatman N°42, que proporcionou o menor sinal de fundo). Maiores tempos de exposição não afetam significativamente a magnitude de sinal dos papéis Whatman e Nalgon filtragem lenta, indicando que o tempo de irradiação do processo pode ser diminuído de 8 para 2 h para esse papéis.

Tabela 3: Resultado completo da otimização do tratamento para redução de sinal de fundo de papéis-filtro (Condições instrumentais: tempo de abertura do detector e tempo de retardo: 3 ms; Fendas de excitação e emissão: 10 nm; Velocidade de Varredura: 200 nm min⁻¹).

Papel	Tempo de lavagem (h)	Tempo de irradiação UV (h)	I_P (ua) ^a $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$ ^b	Replicata			Média	Desvio padrão	
				1	2	3			
Qualy	0	0	I_P	116,34	110,34	109,05	111,91	3,89	
				287/487	287/487	287/487			
		2	I_P	38,67	37,09	35,48	37,08	1,6	
				287/487	287/487	287/487			
		4	I_P	35,61	36,66	34,4	35,56	1,13	
				287/487	287/487	287/487			
		6	I_P	34,79	34,02	35,67	34,83	0,83	
				287/487	287/487	287/487			
		8	I_P	32,00	33,57	32,83	32,8	0,79	
				287/487	287/487	287/487			
		2	0	I_P	98,03	106,18	111,37	105,19	6,72
					290/503	290/503	290/503		
	2		I_P	15,18	17,73	19,39	17,43	2,12	
				316/503	300/503	300/503			
	4		I_P	13,66	14,65	15,7	14,67	1,02	
				316/500	316/500	316/500			
	6		I_P	11,19	11,86	12,17	11,74	0,5	
				316/500	316/500	316/500			
	8		I_P		12,46	10,05	11,26	1,7	
					316/447	316/447			
	8		0	I_P	78,43	75,67	77,39	77,16	1,39
					287/480	300/500	300/500		
		2	I_P	17,93	19,45	17,73	18,37	0,94	
				300/500	300/500	300/500			
4		I_P	15,82	13,42	13,6	14,28	1,34		
			300/500	300/500	300/500				
6		I_P	10,08	12,22	14,31	12,2	2,12		
			300/500	300/500	300/500				
8		I_P	10,41	10,56	11,78	10,49	0,11		
			300/500	300/500	300/500				

^a I_P : intensidade de fosforescência, em unidades arbitrárias (ua).

^b $\lambda_{ex}/\lambda_{em}$: comprimentos de onda de excitação (ex) e de emissão (em), em nanômetros.

Whatman 42	0	0	l _p	30,5	34,57	32,91	32,66	2,05
				280/480	280/480	280/480		
		2	l _p	19,87	17,52	19,03	18,81	1,19
					280/480	280/480	280/480	
		4	l _p	16,9	14,67	15,75	15,77	1,12
					268/423	268/423	268/423	
	6	l _p	15,45	15,2	14,65	15,1	0,41	
				268/423	268/423	268/423		
	8	l _p	14,89	13,44	13,12	13,82	0,94	
				268/423	268/423	268/423		
	2	0	l _p	26,43	26,89	25,07	26,13	0,95
					280/480	280/480	280/480	
		2	l _p	1,85	1,71	1,38	1,65	0,24
					280/480	280/480	280/480	
		4	l _p	1,13	0,9	0,87	0,97	0,14
					290/480	290/480	290/480	
		6	l _p	0,9	0,86	0,82	0,86	0,04
					280/480	280/480	280/480	
		8	l _p	0,92	0,77	0,9	0,86	0,08
					280/480	280/480	280/480	
	8	0	l _p	26,6	31,2	30,88	29,56	2,57
					280/480	280/480	280/480	
		2	l _p	4,3	5,67	4,9	4,96	0,69
					280/480	280/480	280/480	
4		l _p	2,56	2,21	2,5	2,36	0,21	
				280/480	280/480	280/480		
6		l _p	1,7	1,98	1,77	1,82	0,15	
				280/427	280/427	280/427		
8		l _p	1,79	1,55	1,69	1,68	0,12	
				280/427	280/427	280/427		
Whatman 1	0	0	l _p	33,81	34,01	33,25	33,69	0,39
				280/480	280/480	280/480		
		2	l _p	24,03	23,44	24,93	24,13	0,75
					280/480	280/480	280/480	
		4	l _p	19,56	19,98	21,05	20,2	0,77
					280/480	280/480	280/480	
		6	l _p	21,11	20,04	19,08	20,08	1,02
					280/480	280/480	280/480	
		8	l _p	18,7	17,54	18,82	18,35	0,71
					280/480	280/480	280/480	
	2	0	l _p	28,9	27,02	31,45	29,12	2,22
					280/480	280/480	280/480	
		2	l _p	4,07	4,78	5,09	4,65	0,52
					280/480	280/480	280/480	
		4	l _p	3,8	4,23	3,77	3,93	0,26
					280/480	280/480	280/480	
		6	l _p	3,51	3,91	2,94	3,45	0,49
					280/480	280/480	280/480	
		8	l _p	3,24	3	4,01	3,42	0,53
					280/480	280/480	280/480	
	8	0	l _p		28,73	26,71	27,72	1,43
					280/480	280/480	280/480	
		2	l _p	7,05	6,78	7,89	7,24	0,58
					280/480	280/480	280/480	
4		l _p	4,87	5,97	4,56	5,13	0,74	
				280/480	280/480	280/480		
6		l _p	3,23	3,4	3,77	3,47	0,28	
				280/480	280/480	280/480		
8		l _p	2,01	1,95	2,74	2,23	0,44	
				280/480	280/480	280/480		

Selecta	0	0	I _P	39,76	38,43	36,55	38,25	1,61
				284/452	284/452	284/452		
		2	I _P	35,23	33,11	35,49	34,61	1,31
				284/452	284/452	284/452		
		4	I _P	22,45	23,58	20,76	22,26	1,42
	284/452			284/452	284/452			
	6	I _P	19,39	19,03	20,77	19,73	0,92	
			284/452	284/452	284/452			
	8	I _P	16,44	14,69	16,47	15,87	1,02	
			284/452	284/452	284/452			
	2	0	I _P	34,78	36,66	34,31	35,25	1,24
				284/452	284/452	284/452		
		2	I _P	23	20,92	21,33	21,75	1,1
				284/452	284/452	284/452		
		4	I _P	15	14,37	16,43	15,27	1,06
284/452				284/452	284/452			
6		I _P	14,45	13,22	17,01	14,89	1,93	
			284/452	284/452	284/452			
8		I _P	14	12,34	14,78	13,71	1,25	
			284/452	284/452	284/452			
8	0	I _P	28,14	34,21	32,11	31,49	3,08	
			284/480	284/480	284/480			
	2	I _P	16,76	14,78	18,65	16,73	1,94	
			268/424	268/424	268/424			
	4	I _P	12	12,87	11,9	12,26	0,53	
			268/424	268/424	268/424			
	6	I _P	11,5	11,02	12,32	11,61	0,66	
			268/424	268/424	268/424			
	8	I _P	10,14	12,34		11,24	1,56	
			268/424	268/424	268/424			
Nalgon Filtragem Média	0	0	I _P	164	170,31	166,76	167,02	3,16
				298/484	298/484	280/475		
		2	I _P	40,45	39,08	40,32	39,95	0,76
				280/475	280/475	280/475		
		4	I _P	37,35	35,5	35,71	36,19	1,01
				298/484	298/484	298/484		
		6	I _P	32,98	30,67	28,91	30,85	2,04
				298/484	298/484	298/484		
		8	I _P	23,44	22,55	25,67	23,89	1,61
				298/484	298/484	298/484		
	2	0	I _P	137,13	140,44	139,49	139,02	1,7
				278/470	278/470	278/470		
		2	I _P	21,52	20,11	21,59	21,07	0,84
				278/470	278/470	278/470		
		4	I _P	17,77	19,93	20,02	19,24	1,27
278/470				278/470	278/470			
6		I _P	13,39	10,37	12,76	12,17	1,59	
			278/470	278/470	278/470			
8		I _P	8,09	7,05	8,68	7,87	1,15	
			278/470	278/470	278/470			
8	0	I _P	121,43	120,29	123,67	121,8	1,72	
			280/480	280/480	280/480			
	2	I _P	18,9	20,44	18,5	19,28	1,02	
			280/480	280/480	280/480			
	4	I _P	15,47	15,45	17,65	16,19	1,26	
			280/480	280/480	280/480			
	6	I _P	13,54	14,42	14,78	14,25	0,64	
			280/480	280/480	280/480			
	8	I _P	7,32	6,72	7,88	7,31	0,58	
			280/480	280/480	280/480			

Nalgon Filtragem Lenta	0	0	IP	20,47	21,22	21,56	21,08	0,56
				282/483	282/500	282/500		
		2	IP	15,32	17,89	21,01	18,07	2,85
					282/483	282/483	282/483	
		4	IP	13,56	12,43	10,32	12,1	1,64
					282/483	282/483	282/483	
	6	IP	10,87	10,66	10,01	10,51	0,45	
				282/483	282/483	282/483		
	8	IP	4,81	4,59	3,55	4,32	0,67	
				282/483	282/483	282/483		
	2	0	IP	9,4	10,43	9,87	9,9	0,52
					280/480	280/480	280/480	
		2	IP	3,78	4,65	4,22	4,22	0,44
					280/480	280/480	280/480	
		4	IP	3,67	3,55	4,09	3,77	0,28
					280/480	280/480	280/480	
		6	IP	3,3	3,12	3,98	3,47	0,45
					280/480	280/480	280/480	
	8	IP	2,01	2,79	2,58	2,46	0,4	
				280/480	280/480	280/480		
	8	0	IP	9,03	10,34	9,23	9,53	0,71
					282/450	282/450	282/450	
		2	IP	3,1	3,07	2,95	3,04	0,08
					282/450	282/450	282/450	
4		IP	3,02	2,92		2,97	0,07	
				282/434	282/434	282/434		
6		IP	2,79	2,6	2,44	2,61	0,18	
				282/437	282/437	282/437		
8		IP	2,11	2,1	2,03	2,08	0,04	
				282/436	282/436	282/436		
Melita	0	0	IP	164,34	166,76	167,21	166,1	1,54
				285/500	285/500	285/500		
		2	IP	28,78	27,73	28,87	28,46	0,63
					300/487	300/487	300/487	
		4	IP	19,33	17,92	19,54	18,93	0,88
					300/468	300/468	300/468	
		6	IP	18,89	17,89	18,02	18,27	0,54
					300/468	300/468	300/468	
		8	IP	18,56	18,32	16,73	17,87	0,99
					300/468	300/468	300/468	
	2	0	IP	125	127,66	124,88	125,85	1,57
					285/500	285/500	285/500	
		2	IP	17,29	19,78	19,22	18,76	1,31
					285/500	285/500	285/500	
		4	IP	14,55	13,21	14,12	13,96	0,68
					285/500	285/500	285/500	
		6	IP	13,9	13,67	14,01	13,86	0,17
					285/500	285/500	285/500	
		8	IP	10,32	11,44	10,92	10,89	0,56
					285/500	285/500	285/500	
	8	0	IP	94,23	102,39	98,45	98,36	4,08
					284/480	284/480	284/480	
		2	IP	17,34	19,49	19,33	18,72	1,2
					268/424	268/424	268/424	
4		IP	10,31	9,48	10,88	10,22	0,7	
				268/424	268/424	268/424		
6		IP	6,44	6,01	6,32	6,26	0,22	
				268/424	268/424	268/424		
8		IP	5,82	5,56	4,98	5,45	0,43	
				268/424	268/424	268/424		

Para os trabalhos quantitativos escolheu-se o papel Whatman N°42, uma vez que seu menor sinal de fundo implica em maior sensibilidade nas determinações. Para os estudos onde não é requerida sensibilidade, como o estudo das características fosforescentes dos analitos, o papel Qualy foi usado, pois produz um sinal de fundo razoavelmente baixo e é consideravelmente mais barato. A Figura 5 mostra o sinal de fundo do papel Qualy após 2 h de extração e 2 h de tratamento com UV em contraste com o sinais de fundo original do papel.

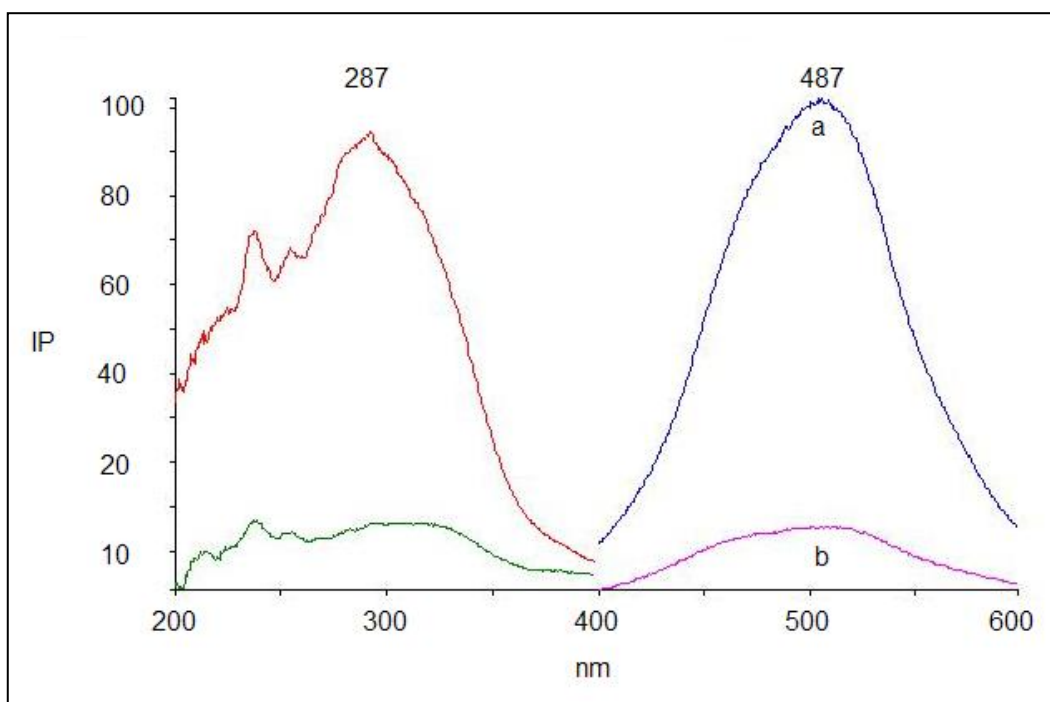


Figura 5: Espectro fosforescente do papel-filtro Qualy antes (a: $I_p = 133,05$ ua) e após (b: $I_p = 17,43$ ua) o tratamento de redução do sinal de fundo (2h de lavagem e 2h de exposição à radiação UV).

Os resultados equivalentes encontrados para os papéis irradiados por 2 e 8 h mostrados podem ser explicados com base na configuração do reator fotoquímico empregado (ver Figura 1), o qual foi especialmente dimensionado e construído para esse trabalho. No trabalho de referência (CAMPÍGLIA; DE LIMA, 1987), o papel é colocado dentro de um tubo de quartzo, no meio do reator, que é girado para ser irradiado pelas oito lâmpadas UV. Assim, em todos os momentos a superfície do papel recebe a irradiância de no máximo duas ou três lâmpadas. No reator aqui utilizado, o papel é disposto na base do equipamento, de tal maneira que o mesmo receba, simultaneamente, a radiação UV das seis

lâmpadas que estão colocadas na parte superior do reator. Assim, o fluxo radiante incidente no papel em 8 h no reator de referência é praticamente equivalente ao fluxo incidente durante 2 h no reator fotoquímico desenvolvido neste trabalho.

Assim, constatou-se que o tratamento para redução de sinal de fundo do papel poderia consistir em uma etapa de extração com água quente por 2 h e uma etapa de 2 h de tratamento com radiação UV. Esse procedimento mostrou ser capaz de reduzir pelo menos 90 % do sinal de fundo do substrato e permitiu que um número maior de substratos pudesse ser preparado (CARDOSO; MARTINS; AUCELIO, 2004). Verificou-se, também, que o papel filtro substituiu satisfatoriamente o papel cromatográfico, implicando num menor custo do procedimento da medição fosforescente. Para esse trabalho, baseado nos resultados anteriormente mostrados, foi escolhido o papel filtro Whatman N°42 para estudos quantitativos (devido ao seu menor sinal de fundo) e o papel da marca Qualy para os estudos das características fosforescentes dos analitos devido ao seu baixo custo e ao razoavelmente baixo sinal de fundo.

4.3

Características fosforescentes do dibenzotiofeno (DBT), do benzonaftotiofeno (BNT) e do benzotiofeno (BTF) na temperatura ambiente e em substrato sólido

As características fosforescentes do DBT, do BNT e do BTF foram estudadas usando diferentes condições experimentais, visando identificar as que potencialmente permitiam o melhor desempenho em termos de sensibilidade e de seletividade nas determinações. Assim sendo, primeiramente, o sinal do DBT foi estudado em função da acidez ou basicidade da solução de analito a ser depositada no substrato. Em todos os estudos, os parâmetros instrumentais temporais escolhidos nesse estudo foram 3 ms de tempo de retardo na detecção e 3 ms de abertura do detector. A velocidade de varredura empregada foi de 200 nm min⁻¹, suficiente para fornecer espectros bem definidos. As bandas espectrais de passagem (excitação e emissão) foram fixadas em 10 nm. Um volume de 5 µL de amostra foi escolhido para ser depositado no substrato, e o tempo de purga com gás inerte antes da medida do sinal foi mantido em 2 minutos. Em todos os casos, foram feitas três medições e as tabelas mostram as médias desses sinais obtidos.

O DBT apresentou fosforescência de baixa magnitude quando imobilizado em substrato de celulose na temperatura ambiente a partir da solução preparada em etanol. As bandas de excitação e de emissão mostraram máximos em 267 e 511 nm respectivamente (Tabela 4).

A manipulação da basicidade ou da acidez do meio em que se encontram as moléculas potencialmente luminescentes pode produzir derivados com maior ϕ_P devido a protonação ou hidrólise. Além disso, espécies ionizadas (carregadas) e portanto têm potencial de fosforescer mais intensamente, já que estas espécies possuem maior rigidez molecular depois de adsorvidas no papel (SCHULMAN, 1977).

Desta forma, a influência do pH no sinal fosforescente do analito também foi estudada, usando para tal, soluções previamente tratadas com NaOH ou HNO₃ (concentrações finais de 0,5 mol L⁻¹) previamente à deposição da amostra no papel.

Como se pode verificar na Tabela 4, a mudança para a faixa ácida acarreta a eliminação da fosforescência do DBT. Já em meio básico, observa-se um incremento de 2,8 vezes no sinal fosforescente do DBT, devido provavelmente à formação de um derivado de maior eficiência quântica fosforescente. A faixa

alcalina sinaliza, portanto, a potencialidade da indução de fosforescência de DBT no substrato de celulose.

Similarmente, as características fosforescentes do BNT foram estudadas em meio etanólico, verificando-se que o benzonaftotiofeno apresentou fosforescência intensa quando preparada originalmente em etanol, com sinal líquido de 69 unidades arbitrárias de fosforescência com $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$ em 274/562 nm. Entretanto, nos meios ácido e básico os estudos não puderam ser conduzidos devido à baixa solubilidade do analito nessas condições.

Diferentemente do que foi observado para as outras duas substâncias descritas anteriormente, o BTF não apresentou fosforescência em nenhuma das condições testadas inicialmente (solução etanólica, solução com meio básico e solução com meio ácido).

Tabela 4: Estudo da fosforescência do DBT, BNT e BTF ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em substrato sólido (celulose) em diferentes meios.

Analito		Condição experimental		
		Meio		
		Etanol	Etanol / HNO ₃	Etanol / NaOH
DBT	Sinal Líquido	7,1	--	19,7
	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$	267/511	--	239/455
BNT	Sinal Líquido	69,0	--	--
	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$	274/562	--	--
BTF	Sinal Líquido	--	--	--
	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$	--	--	--

Parâmetros instrumentais: Tempos de retardo e abertura do detetor: 3 ms; velocidade de varredura: 600 nm min^{-1} ; fendas de excitação e emissão: 10 nm; volume de amostra: 5 μL ; tempo de purga: 2 minutos.

Concentrações em quantidade de matéria de HNO₃ e de NaOH respectivamente nas soluções ácidas e básicas foram iguais a $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

4.3.1

Efeito da presença de sais de átomo pesado e de surfactante

Além da potencial indução ou amplificação do sinal fosforescente (efeito externo de átomo pesado), a presença de sais de átomos pesados pode também aumentar a velocidade dos processos de desativação do estado excitado sem emissão de radiação. Neste caso, o sinal fosforescente não seria observado.

Assim, não se pode prever teoricamente o efeito positivo provocado por sais de átomos pesados para analitos específicos, devendo-se testar experimentalmente a influência de cada um desses sais na matriz onde o analito se encontra.

A indução ou amplificação do sinal fosforescente pode ser obtida utilizando-se sais tais como KI, TlNO₃, Pb(NO₃)₂, AgNO₃ e Hg₂Cl₂ entre outros. O aumento do sinal fosforescente na presença de sais de átomo pesado é resultado do favorecimento da constante de velocidade do processo que envolve troca de spin eletrônico (estado excitado singleto para o estado excitado tripleto) produzido pelo acoplamento spin-orbital (acoplamento entre o campo magnético resultante do movimento orbital dos elétrons da camada eletrônica externa da molécula do analito com o momento quântico do giro do spin do íon de átomo pesado).

Como já mencionado, em muitos casos, a interação entre o átomo pesado e a molécula do analito pode ser melhorada com o uso de modificadores de superfície (agentes surfactantes) que aumentam a proximidade entre as duas espécies químicas envolvidas no processo e, conseqüentemente melhoram a interação. O dodecil sulfato de sódio (SDS) é geralmente o surfactante mais utilizado sendo colocado no substrato de papel (5 µL) previamente à colocação da solução de átomo pesado (5 µL) e do analito (nestes estudos, 5 µL de uma solução 5 x 10⁻⁵ mol L⁻¹).

Assim, nesta etapa, o efeito de cinco sais de átomos pesados foi testado em matrizes com os compostos sulfurados de interesse previamente preparados nos três meios testados anteriormente. O efeito de um modificador de superfície (SDS) também foi avaliado. Esses resultados mostram condições experimentais que permitem aumento tanto da sensibilidade quanto da seletividade na quantificação destes analitos.

Na Tabela 5 são mostrados os resultados da interação de diferentes sais de átomos pesados com os compostos sulfurados em papel filtro contendo ou não o modificador de superfície (SDS). Esse efeito também foi testado com o analito preparado em soluções em meio básico, ácido e também na solução preparada somente com etanol.

Tabela 5: Efeito de sais de átomos pesados^a no sinal fosforescente do DBT, do BNT e do BTF ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em substrato sólido (celulose) com e sem a presença de SDS $0,07 \text{ mol L}^{-1}$.

Analito / meio	Sinal líquido $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$										
	KI		TINO ₃		AgNO ₃		Pb(NO ₃) ₂		Hg ₂ Cl ₂ ^H		
	--	SDS	--	SDS	--	SDS	--	SDS	--	SDS	
DBT	etanol	83,7	14,3	-	161,5	1,8	17,7	-	-	-	-
		255/443	261/443	-	246/443	293/503	290/520	-	-	-	-
	HNO ₃ ^b	-	-	-	-	-	-	-	-	2,5	2,2
		-	-	-	-	-	-	-	-	300/507	300/512
	NaOH ^c	22,7	12,0	-	-	-	-	-	-	-	-
		252/443	253/443	-	-	-	-	-	-	-	-
BNT	etanol	64,0	65,0	283,0	522,0	161,0	161,0	110,0	110,0	14,0	14,0
		274/546	274/546	273/545	272/543	275/568	275/568	271/545	271/545	275/555	275/555
BTF	etanol	11,0	--	15,0	21,0	--	--	--	25,0	--	--
		277/450	--	250/513	260/513	--	--	--	267/535	--	--
	HNO ₃ ^b	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	NaOH ^c	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

^a Soluções de átomos pesados: KI $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, TINO₃ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, AgNO₃ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, Pb(NO₃)₂ $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, Hg₂Cl₂ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$

^b HNO₃ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e ^c NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Parâmetros instrumentais: Tempos de retardo e abertura do detector: 3 ms; fendas de excitação e emissão: 10 nm; velocidade de varredura: 600 nm/s; tempo de purga: 2 minutos.

A partir dos resultados obtidos, conclui-se que a presença de KI $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ amplifica significativamente o sinal original do DBT (cerca de 12 vezes), com drástica mudança nos comprimentos de onda de excitação e emissão. Neste caso, o uso do SDS como modificador de superfície não surtiu efeitos positivos.

A Figura 6A mostra os espectros do DBT depositado no papel a partir da solução preparada com etanol na ausência e na presença de KI. A amplificação não é observada em meio básico, já em meio ácido, a ausência de sinal se mantém mesmo na presença de KI (Tabela 5). No caso da presença da solução de $TiNO_3$, uma significativa amplificação de sinal (20 vezes) foi obtida na presença de SDS como modificador de superfície (Figura 6B). Nesse caso, fica clara a ação positiva do surfactante que facilita a interação entre o sal de átomo pesado e a molécula de DBT, já que na ausência do mesmo, fraca fosforescência é observada. Observa-se ainda, comparando as soluções de analito preparadas em etanol, que com o $TiNO_3$, a magnitude do sinal obtido é cerca de 2 vezes maior que a obtida com o iodeto na ausência de SDS. Variações de acidez e basicidade das soluções eliminaram o sinal do DBT na presença de $TiNO_3$.

Pelo exposto acima, conclui-se que os resultados mais positivos foram observados com o DBT a partir de soluções com etanol. Entretanto, nessa condição, além de KI e $TiNO_3$, o $AgNO_3$ também causou um aumento razoável na fosforescência do DBT (cerca de 2 vezes, em presença do modificador SDS), indicando sua potencial utilização em determinações seletivas, já que o comprimento de onda de excitação foi muito diferentes dos obtidos com KI e $TiNO_3$ (290 nm). Além disso, as condições experimentais que provocaram eliminação de fosforescência podem, em amostras onde o DBT é tratado como interferente, ser aplicadas na determinação de outros analitos de interesse.

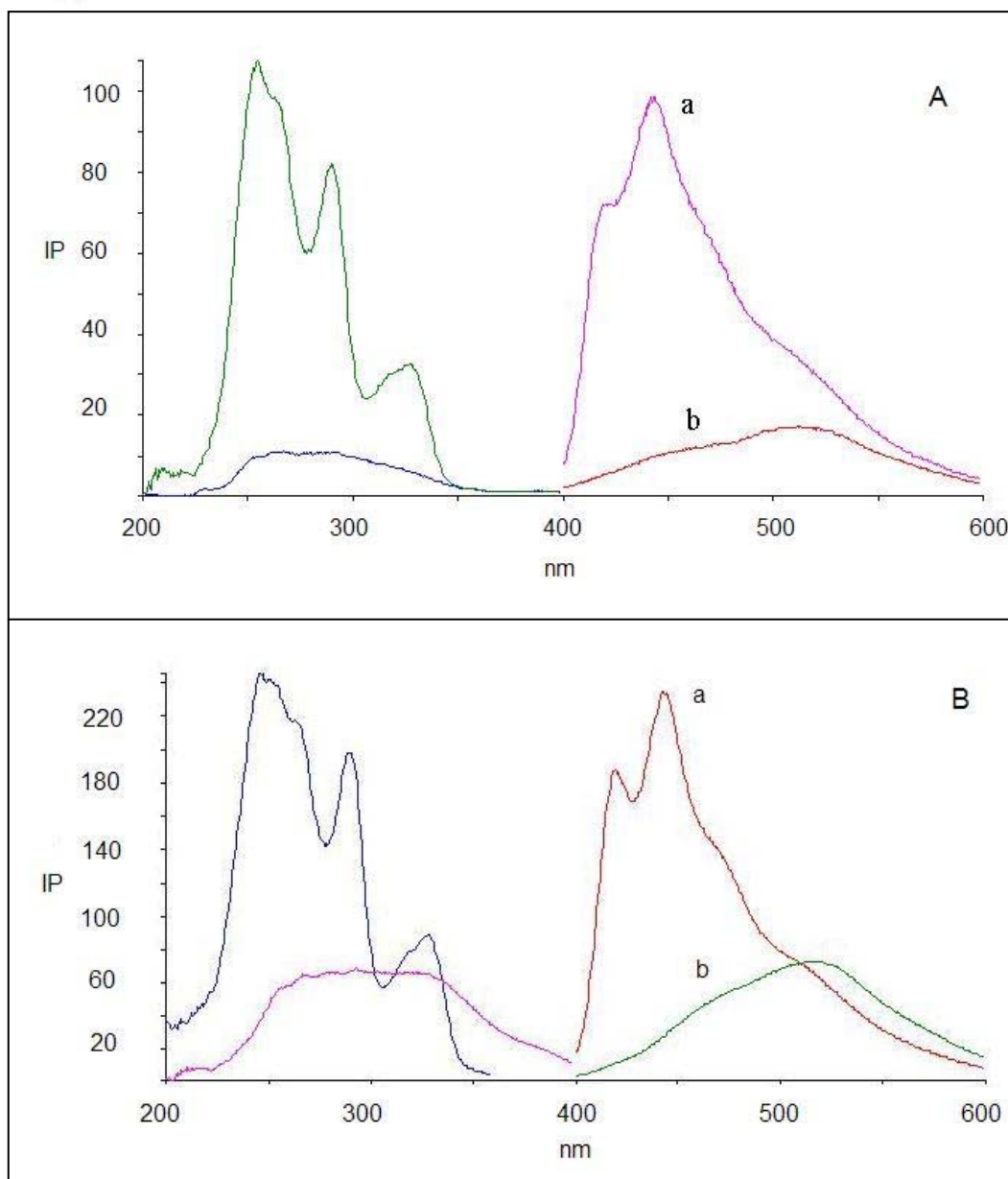


Figura 6: (A) Espectros fosforescentes do DBT ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em meio etanólico na ausência (b) e na presença de KI (a) e (B), na presença de TINO_3/SDS (a) e do (b) branco (TINO_3/SDS).

Da mesma forma, cinco sais de átomos pesados foram testados no substrato de celulose na presença de BNT previamente preparados em etanol. Pela análise da Tabela 5, observa-se que a presença do KI não influenciou na emissão fosforescente do analito e que a presença de Hg_2Cl_2 reduziu significativamente o sinal do mesmo.

Discreto aumento de sinal (em torno de duas a três vezes) foi observado nas presenças de $\text{PbNO}_3)_2$ e de AgNO_3 . Essas condições experimentais podem, potencialmente, ser utilizadas em casos que requeram seletividade. No entanto, a grande amplificação de sinal foi observada quando TINO_3 , na presença de

SDS foi utilizado. Nesse caso, o aumento de da magnitude da fosforescência foi de quase oito vezes (Figura 7).

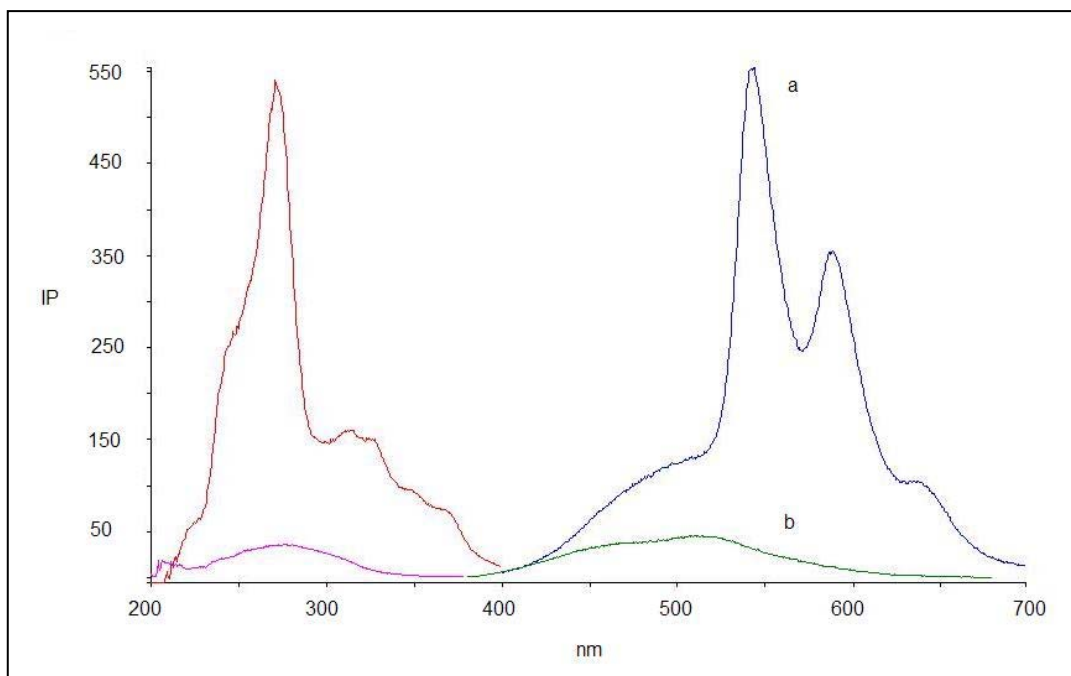


Figura 7: Espectros fosforescentes do BNT ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em presença de TINO_3 e SDS (a) e respectivo branco (b).

O efeito da presença de sais de átomo pesado na emissão de fosforescência do BTF é percebido na presença de KI e de TINO_3 . Quando SDS está presente na superfície do substrato, o sinal do TINO_3 é levemente amplificado, enquanto o sinal com KI desaparece. Por outro lado, a presença de SDS facilita a ação do $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ como indutor de fosforescência.

Neste caso, pode-se destacar a fosforescência induzida por TINO_3 a partir de soluções preparadas com etanol, na presença de SDS (Figura 8). Alternativamente, o sinal obtido com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2/\text{SDS}$ pode ser interessante do ponto de vista da seletividade.

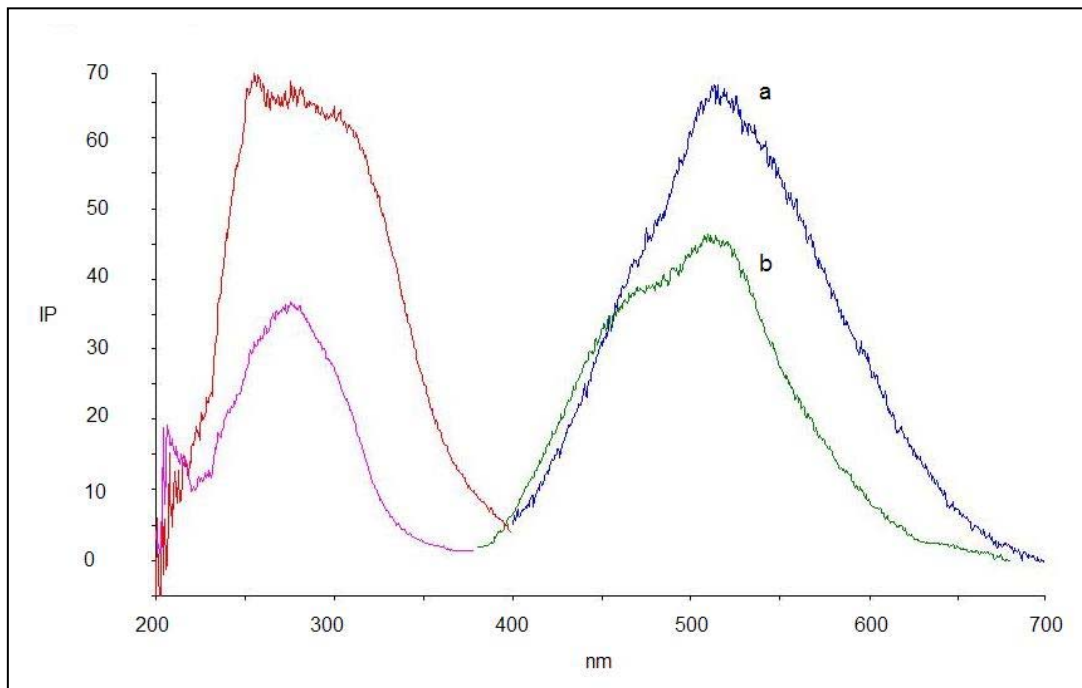


Figura 8: Espectros fosforescentes do BTF ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em presença de TiNO_3 e SDS (a) e respectivo branco (b).

4.3.2 Efeito do tratamento fotoquímico

Como citado anteriormente, o tratamento fotoquímico de analitos de interesse pode gerar fotoprodutos de maior eficiência quântica fosforescente, implicando num aumento de sinal e melhoria da sensibilidade nas determinações. O tratamento fotoquímico pode também promover mudanças espectrais significativas, devido a uma eventual mudança da estrutura da molécula irradiada, com conseqüências em termos de seletividade na determinação do analito de interesse. Este tipo de abordagem pode também eliminar o sinal luminescente de determinado composto, o que pode ser benéfico, por exemplo, na eliminação de interferências (ver Tabela 6) .

Nessa etapa, amostras de DBT, BNT e BTF preparados nos três diferentes meios foram submetidas a um tratamento com radiação UV antes de serem depositadas no substrato de papel. O sinal do analito irradiado também foi estudado na ausência e na presença de sais de átomos pesados e de SDS

(Tabela 7). As soluções foram acondicionadas em tubos de quartzo e irradiadas por 30 minutos.

Tabela 6: Estudo da fosforescência^a do DBT, do BNT e do BTF ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em substrato sólido (celulose) em diferentes meios após 30 minutos de irradiação UV.

Analito		Condição experimental		
		meio		
		etanol	etanol / HNO ₃ ^b	etanol / NaOH ^c
DBT	Sinal Líquido	42,0	--	20,0
	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$	239/455	--	239/455
BNT	Sinal Líquido	57,0	--	--
	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$	273/565	--	--
BTF	Sinal Líquido	--	--	--
	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$	--	--	--

^aParâmetros instrumentais: Tempos de retardo e abertura do detetor: 3 ms; velocidade de varredura: 600 nm min^{-1} ; fendas de excitação e emissão: 10 nm; volume de amostra: $5 \mu\text{L}$; tempo de purga: 2 minutos.

^b HNO₃ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e ^c NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Considerando a solução preparada somente com etanol, o tratamento fotoquímico amplificou o sinal do DBT em 6 vezes com a modificação dos máximos espectrais. Isso se deve, provavelmente, à formação de um derivado com maior eficiência quântica fosforescente. Em meio básico e em meio ácido, não foram observadas mudanças significativas.

O tratamento prévio de soluções de BNT com radiação UV não afetou significativamente as características fosforescentes do analito. Da mesma forma, substratos sem e com a presença de sais de átomos pesados e de surfactante também não mostraram qualquer relevância (Tabela 7).

Com relação ao BTF, nos três meios testados não houve sinal fosforescente na ausência de sais de átomos pesados. Na presença dos sais de átomos pesados, os resultados que podem ser vistos na Tabela 7 demonstram que nenhum favorecimento é obtido quando as soluções de BTF são previamente irradiadas. Pelo contrário, o sinal observado com TINO₃ foi reduzido com pequena alteração no comprimento de onda máximo de emissão.

Os resultados do estudo da influência dos sais de átomos pesados nas soluções de analito irradiados são mostrados na Tabela 7 tanto na ausência quanto na presença de SDS.

Tabela 7: Efeito de íons de átomos pesados no sinal fosforescente do DBT, do BNT e do BTF ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) após 30 minutos de irradiação UV em substrato sólido (celulose) com e sem a presença de SDS 0,07 mol L⁻¹.

Analito / meio	Sinal Líquido $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$										
	KI		TINO ₃		AgNO ₃		Pb(NO ₃) ₂		Hg ₂ Cl ₂		
	--	SDS	--	SDS	--	SDS	--	SDS	--	SDS	
DBT	etanol	81,7	52,00	-	52,07	-	-	-	-	-	-
		255/443	255/443	-	246/443	-	-	-	-	-	-
	etanol HNO ₃ ^b	-	-	-	-	-	-	-	-	9,7	8,7
		-	-	-	-	-	-	-	-	300/505	300/510
	etanol NaOH ^c	26,5	23,1	-	-	-	-	-	-	-	-
		255/464	255/443	-	-	-	-	-	-	-	-
BNT	etanol	64,0	65,0	287,0	469,0	161,0	161,0	110,0	110,0	14,0	14,0
		274/546	274/546	275/545	272/543	275/568	275/568	271/545	271/545	275/555	275/555
BTF	etanol	--	--	15,0	22,0	--	--	--	23,0	--	--
		--	--	260/520	260/528	--	--	--	267/538	--	--
	etanol HNO ₃ ^b	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	etanol NaOH ^c	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

^a Soluções de átomos pesados: KI 1,0 mol L⁻¹, TINO₃ 0,1 mol L⁻¹, AgNO₃ 0,5 mol L⁻¹, Pb(NO₃)₂ 0,25 mol L⁻¹, Hg₂Cl₂ 0,2 mol L⁻¹

^b HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ e ^c NaOH 0,5 mol L⁻¹.

Parâmetros instrumentais: Tempos de retardo e abertura do detector: 3 ms; fendas de excitação e emissão: 10 nm; velocidade de varredura: 600 nm/s; tempo de purga: 2 minutos.

Em termos gerais, os resultados obtidos com soluções irradiadas não mostram nenhuma alteração significativa em relação ao obtido nos experimentos com soluções não irradiadas. Do ponto de vista qualitativo, entretanto, vale ressaltar o sinal obtido com Hg_2Cl_2 em meio ácido e na presença de SDS, que é potencialmente interessante para a identificação seletiva do DBT na presença de outros compostos sulfurados.

4.4

Características fosforescentes do carbazol (CB), da 7,8-benzoquinolina (78BQ), da dibenzo(a,j)acridina (DBA) e da 7,9-dimetilbenzoacridina (79DMBA) na temperatura ambiente e em substrato sólido

As características fosforescentes dos quatro compostos nitrogenados selecionados (Figura 4) foram estudadas na temperatura ambiente utilizando para imobilização do analito, o substrato de celulose pré-tratado para redução de sinal de fundo. Neste estudo, diferentes condições experimentais foram utilizadas visando identificar as que potencialmente permitiriam a identificação e a determinação seletiva dos analitos. De especial interesse são as condições que induzem sinais intensos, já que proporcionam melhor desempenho em termos de sensibilidade nas determinações. Também possui relevante significado as condições experimentais peculiares que permitiriam a identificação seletiva em misturas complexas com outros hidrocarbonetos ou compostos poliaromáticos.

O CB não apresentou fosforescência quando em soluções básicas (NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e ácidas (HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$). A partir de soluções preparadas em etanol um sinal fosforescente muito pequeno foi observado (Tabela 8).

Tabela 8: Estudo da fosforescência^a do CB, da 78BQ, da DBA e da 79DMBA (5×10^{-5} mol L⁻¹) em substrato sólido (celulose) em diferentes meios.

Analito		Condição experimental		
		Meio		
		etanol	etanol/ HNO ₃ ^b	etanol / NaOH ^c
CB	Sinal Líquido	9,0	--	--
	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$	210/440	--	--
78BQ	Sinal Líquido	12,0	--	--
	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$	250/516	--	--
DBA	Sinal Líquido	--	--	--
	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$	--	--	--
79DMBA	Sinal Líquido	--	--	--
	$\lambda_{exc}/\lambda_{em}$	--	--	--

^aParâmetros instrumentais: Tempos de retardo e abertura do detetor: 3 ms; velocidade de varredura: 600 nm min⁻¹; fendas de excitação e emissão: 10 nm; volume de amostra: 5 μ L; tempo de purga: 2 minutos.

^bHNO₃ 0,5 mol L⁻¹ ^cNaOH 0,5 mol L⁻¹.

Apenas a partir de soluções com etanol um sinal fosforescente de pouca intensidade foi observado para a 78BQ imobilizada no substrato de celulose (Tabela 8). Nesse caso, o λ_{exc} se localiza em 250 nm, quase metade do valor do λ_{em} (516 nm). Essa situação, que na fluorimetria não poderia ser visualizada em função do ruído de espalhamento de segunda ordem da radiação de excitação, na fosforimetria se torna viável pela utilização de um tempo de retardo que produz um ambiente com menor ruído (eliminação de radiação de tempo de vida curto), o que por sua vez pode permitir menores limites de detecção.

Como pode ser visto na Tabela 8, a 79DMBA não apresentou fosforescência natural na temperatura ambiente quando solubilizada em etanol (pH=7,5). Nas soluções preparadas em NaOH 0,5 mol L⁻¹ e em HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ também não foi observada emissão fosforescente da molécula.

Assim como tem sido feito com os outros analitos de interesse, diversas condições experimentais foram testadas visando induzir fosforescência na DBA e identificar diferenças em termos de sinal fosforescente em relação aos outros compostos, para tornar possível sua identificação seletiva em matrizes complexas. Uma característica relevante constatada para o DBA foi a sua baixa solubilidade em meio básico, inviabilizando assim estudos nessa condição

experimental. Já em meio ácido e solubilizada somente em etanol, não se observou fosforescência natural para esse analito.

4.4.1

Efeito da presença de sais de átomo pesado e de surfactante

Assim como anteriormente descrito para os sulfurados, o efeito de cinco sais de átomos pesados (KI, TINO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 e Hg_2Cl_2) foi testado quando soluções destes sais foram previamente depositados no substrato sólido. Esse efeito foi testado em três diferentes meios (etanol, etanol/ HNO_3 e etanol/ NaOH), na ausência e na presença de surfactante (SDS). Na Tabela 9 são mostrados os resultados desse estudo.

Tabela 9: Efeito de sais de átomos pesados^a no sinal fosforescente do CB, da 78BQ, da 79DMBA e da DBA ($5,0 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹) em substrato sólido (celulose) com e sem a presença de SDS 0,07 mol L⁻¹.

Analito / meio	Sinal líquido $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$										
	KI		TINO ₃		AgNO ₃		Pb(NO ₃) ₂		Hg ₂ Cl ₂ ²⁺		
	--	SDS	--	SDS	--	SDS	--	SDS	--	SDS	
CB	etanol	187,0	20,0	55,0	31,0	--	--	18,0	--	--	--
		251/439	251/439	251/439	251/439	--	--	274/520	--	--	--
	etanol	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	HNO ₃ ^b	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	etanol	33,0	22,0	28,0	34,0	--	--	--	--	--	--
	NaOH ^c	247/439	250/442	336/528	338/530	--	--	--	--	--	--
78BQ	etanol	--	12,0	40,0	31,0	241,0	110,0	35,0	28,0	24,0	--
		--	252/506	270/506	267/515	267/510	267/510	266/520	260/526	278/520	--
	etanol	--	--	--	--	97,0	28,0	--	--	--	--
	HNO ₃ ^b	--	--	--	--	276/520	278/535	--	--	--	--
	etanol	25,0	23,0	124,0	43,0	--	--	--	--	--	--
	NaOH ^c	265/506	268/506	268/506	268/506	--	--	--	--	--	--
79DMBA	etanol	--	--	16,85	--	4,6	6,4	--	--	8,8	--
		--	--	280/520	--	320/530	300/532	--	--	320/520	--
	etanol	--	--	--	--	6,6	--	--	--	--	--
	HNO ₃ ^b	--	--	--	--	320/515	--	--	--	--	--
	etanol	--	--	--	--	-	--	26,80	--	--	--
	NaOH ^c	--	--	--	--	--	--	323/525	--	--	--
DBA	etanol	-	18,5	--	74,4	37,5	92,7	-	42,0	-	5,8
		-	330/525	--	300/525	300/533	310/533	-	285/520	--	320/515
	etanol	-	-	-	-	789,9	168,2	-	-	-	-
HNO ₃ ^b	-	-	-	-	310/540	310/540	-	-	-	-	

^a Soluções de átomos pesados: KI 1,0 mol L⁻¹, TINO₃ 0,1 mol L⁻¹, AgNO₃ 0,5 mol L⁻¹, Pb(NO₃)₂ 0,25 mol L⁻¹, Hg₂Cl₂ 0,2 mol L⁻¹

^b HNO₃ 0,5 mol L⁻¹ e ^c NaOH 0,5 mol L⁻¹.

Parâmetros instrumentais: Tempos de retardo e abertura do detector: 3 ms; fendas de excitação e emissão: 10 nm; velocidade de varredura: 600 nm/s; tempo de purga: 2 minutos.

A partir dos resultados mostrados, pode-se concluir que na presença dos sais AgNO_3 e Hg_2Cl_2 não se observam sinais fosforescentes para o CB em nenhum dos meios testados. A fosforescência do carbazol em etanol é amplificada 6 vezes na presença de TlNO_3 e 20 vezes na presença de KI. Nessas duas condições, pode-se notar que os comprimentos de onda máximos de excitação e emissão ($\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}}$) observados são iguais. Na presença de SDS e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, um discreto aumento do sinal é percebido com um significativo deslocamento no λ máximo de excitação. A Figura 9 mostra o espectro fosforescente do CB em presença de KI.

Em meio etanol/NaOH, a fosforescência na presença desses dois sais de átomos pesados é menor que o observado em etanol (em torno de 5,6 e 2 vezes menores que na presença de KI^- e de TlNO_3 , respectivamente).

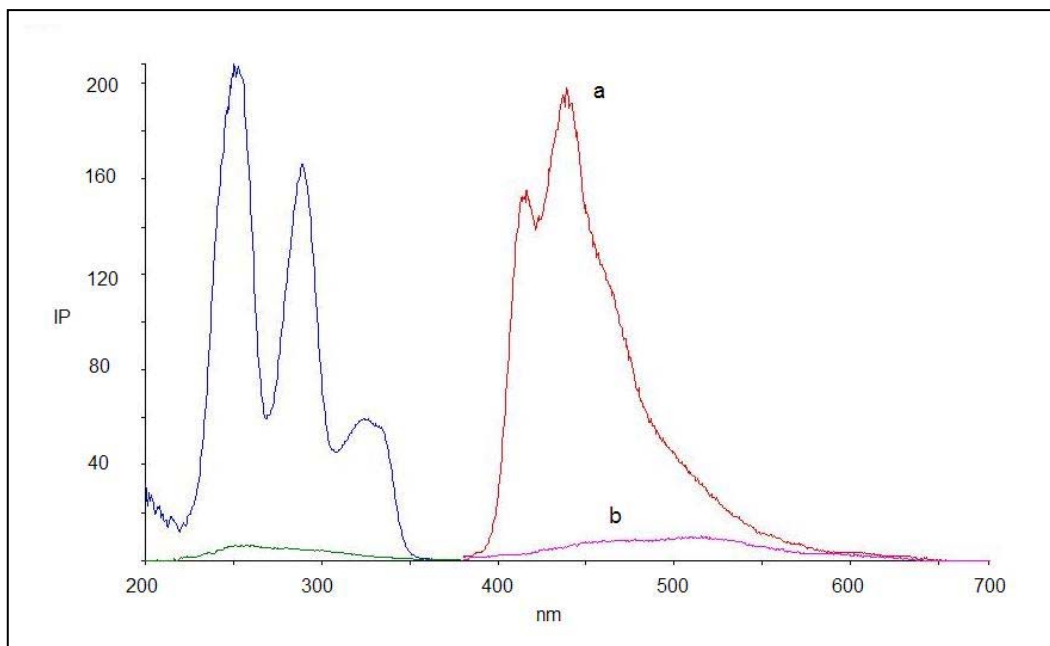


Figura 9: Espectros fosforescentes do CB ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em presença de KI (a) e respectivo branco (b).

Como demonstrado nos estudos resumidos na Tabela 9 verifica-se que os melhores resultados foram observados com a 79DMBA em meio etanol/NaOH. Somente em etanol, o resultado mais relevante foi obtido com TlNO_3 . Vale ressaltar que estes estudos têm sido feitos com papel filtro Qualy como substrato sólido, que possui razoável contribuição para o sinal de fundo. Assim, maior sinal líquido é esperado quando substrato de celulose Whatman N°42 for utilizado.

Nesse estudo, os sais AgNO_3 e Hg_2Cl_2 também promoveram indução, apesar da baixa magnitude do sinal. A presença de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, aliada à alteração do meio com adição de base, permitiu a obtenção de um sinal líquido de cerca de 27 ua (Figura 10). A condição experimental utilizando $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em meio básico observada aqui é bastante peculiar em termos de sal de átomo pesado, meio de preparo da solução e par de comprimentos de onda, diferindo significativamente dos compostos sulfurados comentados anteriormente. Isso indica que estas características podem ser exploradas na análise de misturas complexas contendo 79DMBA e sulfurados.

Adicionalmente, com TlNO_3 e $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ o comprimento de onda de excitação foi muito diferente (280 e 323 nm, respectivamente), sinalizando a potencial utilização desta característica em determinações seletivas. Ainda visando às determinações em matrizes complexas, as condições experimentais onde houve eliminação da fosforescência da 79DMBA podem, em amostras onde o 79DMBA seja considerada interferente, ser aplicadas na determinação seletiva de outros compostos de interesse cujo sinal sofra influência por superposição de bandas espectrais.

Como resultado desse estudo, observa-se, ainda, que de maneira geral o uso do SDS como modificador de superfície se mostrou prejudicial, com exceção da pequena melhora do sinal fosforescente obtido com AgNO_3 em etanol. No entanto, essa melhora ainda não justifica o uso do SDS do ponto de vista analítico.

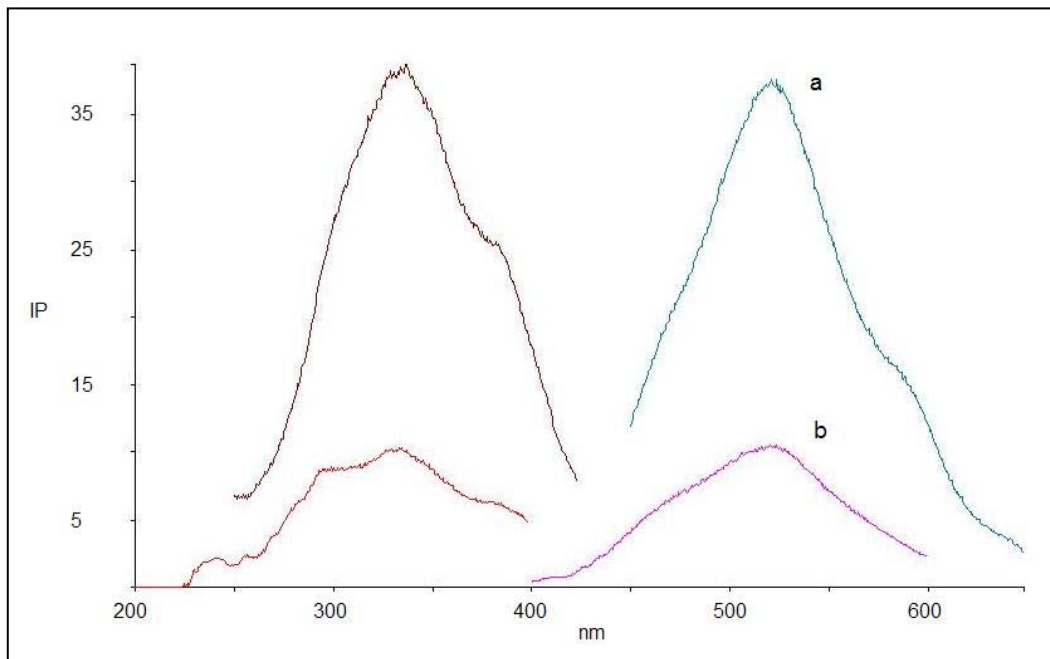


Figura 10: Espectros fosforescentes da 79DMBA ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em presença de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e em meio $\text{NaOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a) e respectivo branco (b).

De um modo geral, a presença de sais de átomos pesados não induziu fosforescência na DBA quando na ausência do surfactante, com exceção do AgNO_3 . Nesse caso (prata), o sinal fosforescente observado a partir de soluções preparadas em etanol foi amplificado cerca de 20 vezes com a alteração do meio (ácido), ocorrendo pequena variação no par de $\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}}$. Esse sinal fosforescente, além de ser extremamente intenso, ocorre em condições experimentais onde praticamente não se observa fosforescência dos compostos sulfurados estudados e dos outros compostos nitrogenados até então descritos (CB e 79DMBA). A Figura 11 mostra o espectro fosforescente da DBA induzido por AgNO_3 em meio ácido.

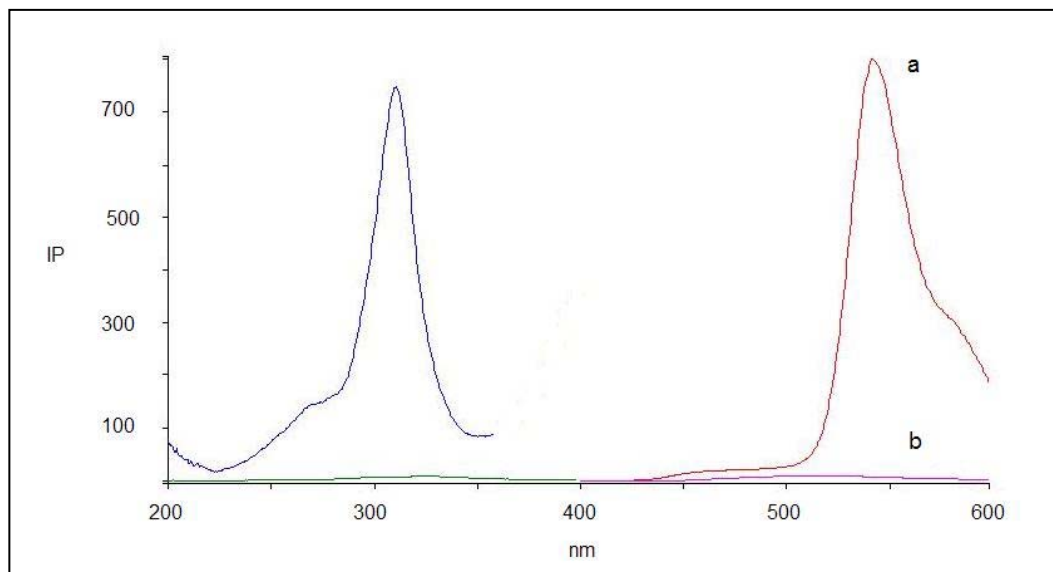


Figura 11: Espectros fosforescentes da DBA ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em presença de AgNO_3 preparada em meio HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ (a) e respectivo branco (b).

Observa-se que em etanol, todos os sais de átomos pesados (com exceção do KI) amplificaram o sinal fosforescente original da BQ. No entanto, resultados expressivos foram obtidos com AgNO_3 (Figura 12), onde uma amplificação de 20 vezes foi alcançada com discreta alteração nos $\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}}$ (Tabela 9). Para os outros sais de átomos pesados, a amplificação alcançada foi de até 3 vezes e, em geral, a presença do surfactante ocasionou a redução do sinal fosforescente.

Em meio ácido, apenas a fosforescência induzida por AgNO_3 foi obtida. Em meio básico, sinais fosforescentes foram obtidos em presença de KI e de TINO_3 sendo que com esse último a amplificação é significativa (124 ua).

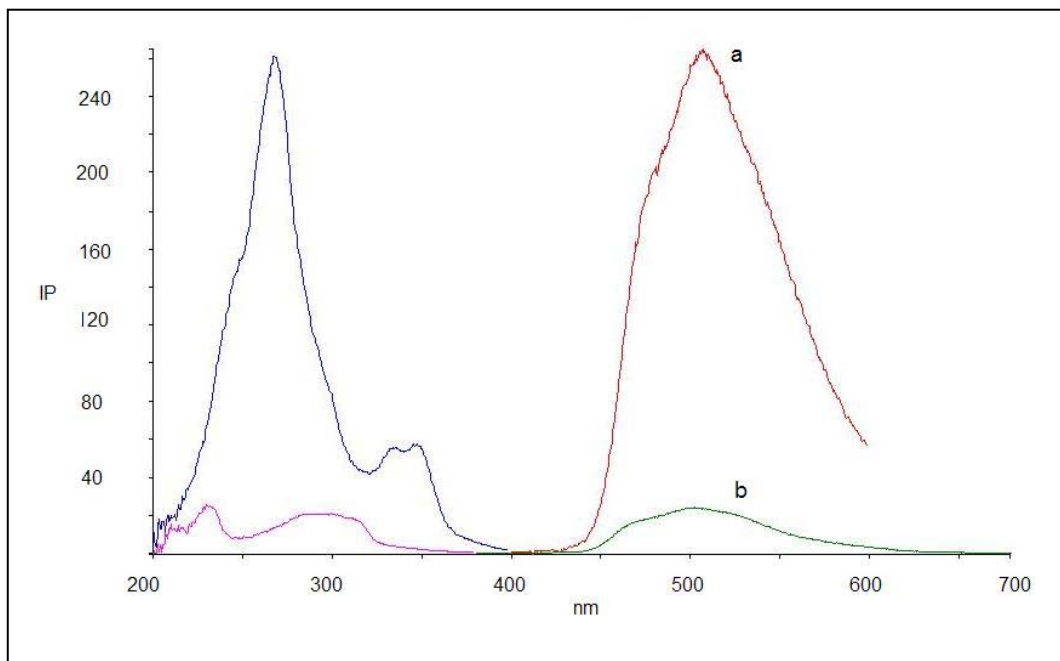


Figura 12: Espectros fosforescentes da BQ ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) em presença de AgNO_3 (a) e respectivo branco (b).

4.4.2 Efeito do tratamento fotoquímico

A fosforescência dos analitos foi medida após 30 min de tratamento com radiação ultravioleta em reator fotoquímico. Nos três meios testados não se observou sinal fosforescente significativamente maior que o do substrato (sinal do branco) em todos os casos.

A presença de surfactante e de íons de átomos pesados na matriz também foi investigada para se verificar a indução de fosforescência em um potencial derivado fotoquímico dos analitos de interesse. Na Tabela 10 esse efeito é mostrado para os sais KI , TlNO_3 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 e Hg_2Cl_2 .

Tabela 10: Efeito de sais de átomos pesados^a no sinal fosforescente do CB, da 78BQ, da 79DMBA e da DBA ($5,0 \times 10^{-5} \text{ nmol L}^{-1}$) em substrato sólido (celulose) após 30 minutos de irradiação UV com e sem a presença de SDS $0,07 \text{ mol L}^{-1}$.

Analito / pH	Sinal líquido $\lambda_{exc}/\lambda_{em}$										
	KI		TINO ₃		AgNO ₃		Pb(NO ₃) ₂		Hg ₂ Cl ₂		
	--	SDS	--	SDS	--	SDS	--	SDS	--	SDS	
CB	etanol	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	etanol	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	HNO ₃ ^b	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	etanol	20,0	31,0	24,0	25,0	--	--	--	--	--	--
	NaOH ^c	255/441	250/441	285/520	278/530	--	--	--	--	--	--
78BQ	etanol	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	etanol	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	HNO ₃ ^b	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
	etanol	--	--	26,0	40,0	--	--	--	--	--	--
	NaOH ^c	--	--	268/506	268/506	--	--	--	--	--	--
79DMBA	etanol	-	-	33,5	15,1	11,0	-	15,8	14,3	4,9	-
	etanol	-	-	280/520	280/516	290/525	-	280/522	280/525	320/520	-
	HNO ₃ ^b	-	-	9,9	-	34,0	10,5	-	-	18,7	-
	etanol	-	-	320/510	-	325/515	320/515	-	-	320/500	-
	NaOH ^c	-	-	4,8	19,8	-	-	15,3	-	-	-
DBA	etanol	-	15,7	-	131,4	42,9	478,0	4,3	28,9	-	5,6
	etanol	-	-	-	300/525	300/533	310/533	280/525	285/520	--	320/515
	etanol	-	-	-	-	519,9	199,3	-	-	-	-
	HNO ₃ ^b	-	-	-	-	310/540	310/540	-	-	-	-

^a Soluções de átomos pesados: KI $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, TINO₃ $0,1 \text{ mol L}^{-1}$, AgNO₃ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, Pb(NO₃)₂ $0,25 \text{ mol L}^{-1}$, Hg₂Cl₂ $0,2 \text{ mol L}^{-1}$

^b HNO₃ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e ^c NaOH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Parâmetros instrumentais: Tempos de retardo e abertura do detetor: 3 ms; fendas de excitação e emissão: 10 nm; velocidade de varredura: 600 nm/s; tempo de purga: 2 minutos.

Pela análise da Tabela 10, observa-se que para o CB, foi observada fosforescência apenas em meio básico nas presenças dos sais TINO_3 e KI. Esses sinais fosforescentes foram de média intensidade, equivalentes aos obtidos sem o tratamento UV, porém, significativas mudanças nos $\lambda_{\text{exc}}/\lambda_{\text{em}}$ são observadas. Adicionalmente, em solução preparada somente com etanol, o tratamento com UV eliminou o sinal fosforescente que havia sido observado previamente para o CB. Pode-se destacar, ainda, que em meio ácido não se observa fosforescência para o CB e que os sais de átomos pesados TINO_3 e KI induziram fosforescência tanto em etanol como em etanol/NaOH, sendo o sinal obtido com KI e analito preparado em etanol o mais intenso destes. Além disso, utilizando o tratamento com UV, mudanças espectrais na fosforescência do CB em meio básico na presença de KI e de TINO_3 são observadas, muito embora sem vantagens em termos de intensidade do sinal.

No caso da 79DMBA, observa-se uma maximização (cerca de 2 vezes) do sinal obtido com o TINO_3 e soluções de analito preparadas e etanol em relação aquele observado antes do tratamento fotoquímico (Figura 13). Nesse caso, nenhuma mudança espectral foi notada. Já no caso do $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, em meio básico, o efeito contrário foi obtido, com diminuição (cerca de 2 vezes) na fosforescência do analito. Esse átomo pesado também induziu fosforescência quando o analito foi depositado no substrato a partir de soluções preparadas em etanol, fato não observado antes do tratamento fotoquímico.

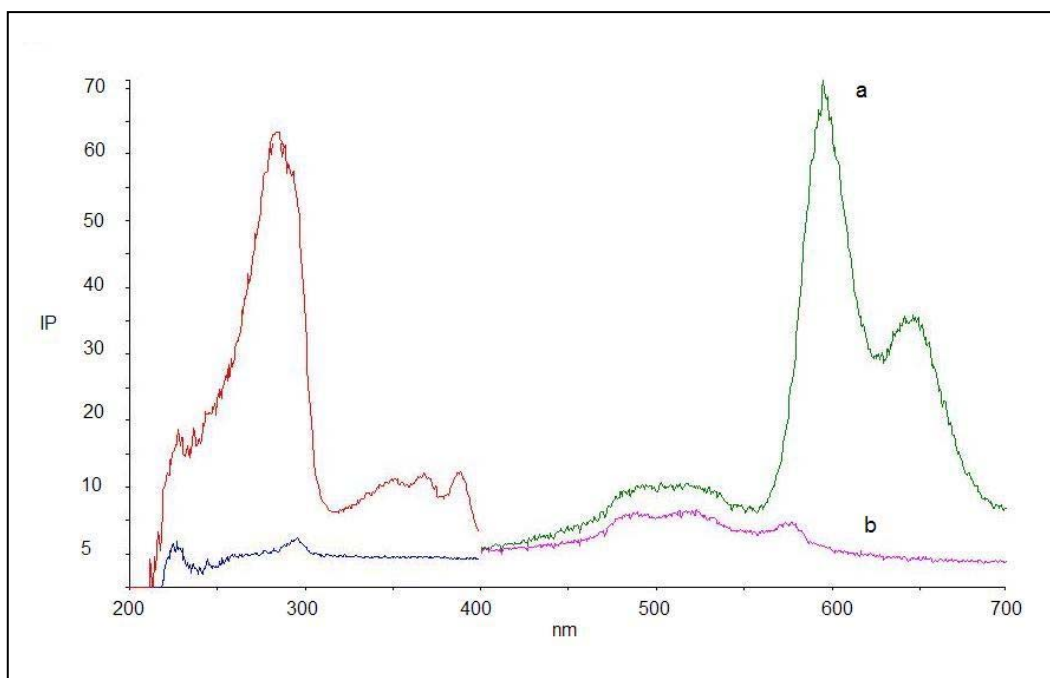


Figura 13: Espectros fosforescentes da 79DMBA ($5,0 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) após 30 minutos de irradiação com UV em presença de TINO_3 (a) e respectivo branco (b).

Em meio ácido, observam-se mais dois resultados relevantes em termos da magnitude de sinal da 79DMBA. Nas presenças de AgNO_3 e Hg_2Cl_2 obtém-se sinais de 34 e 18,7 ua, respectivamente, com máximos de excitação e emissão semelhantes nos dois casos. Na presença de SDS (Tabela 10), observa-se que um efeito benéfico é induzido em meio básico, com uma provável melhor interação entre TINO_3 e o analito. Esse efeito resulta em um sinal fosforescente em torno de 20 ua em um meio que anteriormente não se havia observado fosforescência da 79DMBA. Para outras condições experimentais, o SDS eliminou o sinal fosforescente ou teve um efeito indutor mínimo. Assim, pode-se destacar nesse estudo, cinco condições experimentais relevantes que potencialmente podem ser utilizadas na identificação e quantificação da 79DMBA. Duas condições experimentais são observadas sem tratamento UV: na presença de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ em meio básico e na presença de TINO_3 em meio ácido, sendo este último amplificado após tratamento com UV. Três condições experimentais foram observadas exclusivamente após tratamento com UV: TINO_3/SDS em meio básico, AgNO_3 em meio ácido e com Hg_2Cl_2 também em meio ácido. Essa diversidade de condições experimentais pode inferir grande versatilidade nas análises que envolvam esse analito.

A DBA exposta por 30 minutos à radiação UV e na presença de AgNO_3 em meio ácido, fosforesceu em menor intensidade quando comparada ao estudo sem tratamento fotoquímico, provavelmente devido à derivação do analito em uma outra com menor eficiência quântica fosforescente. Na presença de SDS (Tabela 10), chama a atenção a intensa fosforescência obtida (sinal líquido de 131 ua) em substratos contendo o analito depositado a partir de soluções preparadas com etanol, na presença de TINO_3 . Outro resultado relevante foi a indução de fosforescência do DBA preparado em etanol na presença de AgNO_3 , o que difere significativamente dos estudos anteriores onde o meio ácido foi mais favorável. Destaca-se, portanto, que o efeito da prata como átomo pesado que favorece o cruzamento intersistemas e, conseqüentemente, favorece a desativação do estado excitado tripleto com emissão de fosforescência, pode variar em função do tipo de solução vetora de analito, do uso de SDS e do tratamento fotoquímico. Essa condição experimental é bastante relevante uma vez que, nessas mesmas condições, os analitos estudados não fosforescem.

No estudo das características fosforescentes da 78BQ após irradiação UV, verificou-se que apenas em meio básico observa-se fosforescência quando TINO_3 é o íon de átomo pesado, sendo esse sinal equivalente em magnitude e em características espectrais ao observado antes do tratamento fotoquímico.