Estudo do efeito da concentração de complexos de térbio(III) em matriz polimérica como sondas ópticas de oxigênio.

Sofia M. M. Ferraz (IC), Rafael D. L. Gaspar (PQ), Paula R. Fortes (PQ), Fernando A. Sigoli (PQ), Ivo M. Raimundo Jr. (PQ)

Resumo

Complexos de íons lantanídeos ancorados à uma matriz polimérica apresentam diversas aplicações, tais como sensores químicos. No presente trabalho, buscou-se estudar o efeito causado por diferentes concentrações destes complexos e por diferentes estruturas poliméricas nas propriedades ópticas de emissão de sensores de oxigênio baseados na medida da supressão dinâmica de fluorescência.

Palavras-chave: sensores ópticos, complexos lantanídeos, membranas poliméricas.

Introdução

Propriedades inerentes aos complexos de íons lantanídeos, como tempo de vida e bandas estreitas de emissão, são aspectos interessantes para diversas aplicações¹. O ancoramento destes complexos em uma matriz polimérica torna possível sua utilização em aplicações como sensores opto-químicos, além de conferir maior robustez ao sistema, o que amplia sua área de aplicação. Neste trabalho, avaliou-se o efeito de diferentes proporções de ancoramento de um complexo de térbio(III) em polidimetilsiloxano funcionalizado nas propriedades ópticas de emissão de membranas luminescentes, que sofrem supressão dinâmica por oxigênio. Escolheu-se o polidimetilsiloxano (PDMS) como matriz polimérica devido à sua elevada permeabilidade e coeficiente de difusão para o oxigênio, além de sua estabilidade química e transparência na região do UV-Vis.

Resultados e Discussão

Os estudos foram realizados com dois sistemas, sendo o polidimetilsiloxano vinil terminal (PDMS vinil) a matriz polimérica e poli(dimetil)-co-(metilhidro)siloxano(PMS-PDMS) e diviniltetrametilsiloxano (D4i) os agentes reticulantes. O ancoramento do complexo [Tb(3,5-dcba)₃·1/2H₂O] às membranas foi feito pela coordenação do grupo P=O da molécula de alildifenilfosfinóxido ao íon térbio(III) do complexo. A funcionalização do PDMS foi realizada pela reação de hidrosililação entre o fosfinóxido e os agentes reticulantes. Os complexos foram ancorados nas proporções de 0,25%, 0,50% e 0,75% (m:m). A Figura 1 ilustra de forma geral a ocorrência da supressão da luminescência frente ao aumento da concentração de oxigênio, cujo comportamento é observado para todas as membranas. Obtiveram-se respostas satisfatórias para membranas com 0,50% e 0,75% de complexo de térbio(III). A relação I_0/I_{100} fornece indícios sobre a supressão da luminescência, onde I_0 e I_{100} indicam a intensidade de emissão na ausência e na presença de oxigênio, ou seja, quanto maior for o valor desta razão maior terá sido a supressão observada². Os valores de I_0/I_{100} observados para as membranas de PDMS vinil e D4i com 0,50% e o 75% de complexo foram 1,3 e 1,2, respectivamente. Já para as membranas de PDMS vinil e PMS-PDMS nas mesmas proporções, os valores observados para esta razão foram 1,3 e 1,8.

Figura 1: Espectros de emissão ($\lambda_{ex} = 350$ nm) das membranas de PDMS vinil / PMS-PDMS com 0,50% (m:m) do complexo de térbio (III) em função da concentração de O₂.

O aumento da relação I_0/I_{100} para a concentração de 0,75% no sistema PDMS vinil e PMS-PDMS pode ser atribuído às mudanças estruturais ocasionadas pela mudança do reticulante, combinadas com o aumento da concentração do complexo, que pode levar a uma maior difusão da molécula de O₂ dentro do material. Entretanto, o aumento da concentração do complexo no sistema PDMS vinil e D4i causa uma diminuição em I_0/I_{100} devido a uma possível agregação do complexo em torno do reticulante cíclico D4i durante a reação de hidrosililação, o que pode levar a uma diminuição da acessibilidade do O₂ ao complexo na membrana.

Conclusões

Foi observada a supressão sistemática da intensidade de emissão frente ao oxigênio molecular para as membranas sintetizadas. O grau de reticulação das membranas e a concentração dos complexos são fatores importantes que levam a mudanças estruturais da membrana e, por sua vez, na supressão da luminescência por oxigênio molecular.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP e INCTAA

¹Wybourne, B. G., *Spectroscopic of the rare earths*. Interscience Publishers: 1965.

²Wang, X.-d.; Wolfbies, O. S., Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and application. *Chemical Society Reviews* **2014**, 43 (10), 3666-3761.