



SÍNTESE DE COMPLEXOS DE EURÓPIO PARA APLICAÇÃO COMO MARCADORES LUMINESCENTES EM CRIMINALÍSTICA

Allan David da Costa Silva¹, Adenilma Maria de Menezes¹, Layla Camilla de Oliveira Lima¹, Ronaldo Dionísio da Silva², Israel Crescêncio da Costa².

1. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas – IF AL. Bolsistas PIBICT. e-mail: a-allan_david@hotmail.com.

2. Docente do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Alagoas – IF –AL. e-mail: israel.ifal@gmail.com.

Resumo: Uma das áreas promissoras da ciência é a criminalística, principalmente quando a técnica a ser utilizada está baseada em processos químicos. Uma prova disso é o luminol, que foi produzido pelo cientista H. O. Albrecht em 1928 e hoje é muito utilizado no mundo todo para descobrir vestígios de sangue na cena de um crime. Atualmente compostos luminescentes, que utilizam íons lantanídeos complexados com ligantes orgânicos vêm sendo estudados. Esses complexos são de grande importância, pois tem aplicação em diversas áreas, tais como sensores luminescentes e lasers ópticos. Um grande número de complexos, que empregam o Európio (Eu^{+3}) como íon central e as β -dicetonas fluoradas como ligantes será sintetizado, alterando tanto o tipo de ligante, quanto sua quantidade estequiométrica, causando significativas alterações em suas estruturas moleculares. A transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do íon európio é a mais intensa para esse complexo. Quando a luz ultravioleta incide, os ligantes captam a radiação e a enviam para o íon central, funcionando como “antenas” que transferem a radiação para o íon európio, que por sua vez emite luz vermelha intensa. Por possuírem altos valores de rendimento quântico, mesmo em pequenas quantidades, esses compostos apresentam uma intensa luminescência. A caracterização dos diversos complexos de európio será feita a partir dos espectros de emissão, onde será criado um banco de dados com informações de suas espectroscopias. Essas informações serão utilizadas para se criar uma codificação obtida de uma mistura de diversos complexos. O resultado da mistura dos diversos complexos com suas respectivas informações espectrais será utilizado como marcador luminescente, que tem como principal aplicação o uso em criminalística. Esses complexos, por serem invisíveis quando irradiados com luz visível e fortemente luminescentes com radiação UV, apresentam um grande potencial para aplicação como marcadores de cédulas ou ainda marcadores para arma de fogo.

Palavras-chave: criminalística, európio, lantanídeos, espectroscopia

1. INTRODUÇÃO

Devido ao aumento exacerbado da criminalidade nos últimos anos, houve a necessidade de se buscar soluções para o problema. A criminalística é a ciência, que busca resolver estes problemas, com o auxílio de outras ciências, como química, física, engenharia, ciência dos materiais, entre outras. Nesta área uma linha de pesquisa que vem sendo muito explorada por químicos de varias partes do mundo é a de marcadores luminescentes, que podem ser produzidos a partir de diversas substâncias, como complexos de lantanídeos que já vem sendo estudados a um bom tempo, porque apresentam uma intensa luminescência na região do visível.

O objetivo desse trabalho é a síntese de compostos que empregam os íons lantanídeos como átomos centrais e β -dicetonas como ligantes em complexos luminescentes, sendo estes bastante eficientes em suas luminescências. Uma serie de compostos será sintetizada, simplesmente alterando o tipo de ligante e a quantidade do mesmo, de modo que se obtenham compostos luminescentes com propriedades espectroscópicas distintas. Esses complexos serão caracterizados através da técnica de fluorimetria, a fim de se criar um banco de dados que possa ser utilizado para a codificação de cada

um dos complexos, que terão principal aplicação como marcadores luminescentes na área de criminalística.

Segundo a regra de Laporte, transições eletrônicas via dipolo elétrico são proibidas para estados com a mesma paridade, entretanto, quando ocorre quebra de simetria dos íons essa regra é relaxada. A radiação eletromagnética que incide no íon induz diversos processos, entre eles, transições eletrônicas radiativas e não-radiativas. Entre estas formas, a mais importante é a chamada de luminescência, que compreende a passagem do estado excitado de menor energia para o estado fundamental através da emissão de luz. Estudos que relacionam a intensificação da emissão radiativa têm sido feitos, e esforços para intensificação dessa emissão têm sido tema para diversos estudos nesta área. Destacam-se em especial os complexos com β -dicetonas fluoradas como ligantes, que têm apresentado grandes eficiências quânticas de emissão.

A fluorescência dos complexos de lantanídeos necessariamente segue três caminhos distintos de ativação, que podem interferir no seu rendimento:

- Depois de um “cruzamento intersistemas” entre os estado excitado singlete S_1 e tripleto T_1 do ligante, a transferência de energia (TE) ocorre de T_1 para um estado de baixa energia (E_n) do íon lantanídeo trivalente;
- TE direto de S_1 para um estado de baixa energia do íon Ln^{3+} ;
- TE de S_1 para um nível intermediário (E_m) do íon Ln^{3+} , que transfere a T_1 para então retornar a um nível de baixa energia do íon lantanídeo antes de emitir.

As três rotas de desativação descritas anteriormente podem ser vistas na figura 1, sendo que a rota (A) é a atualmente aceita como mais provável:

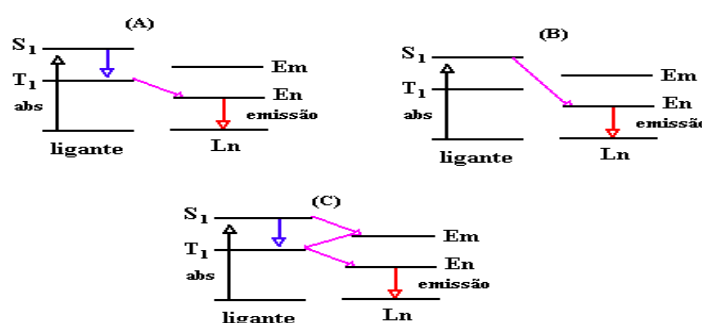


Figura 1 - Mecanismos de desativação para transferência de energia intramolecular em quelatos lantanídeos. O processo (A) é o atualmente aceito como mais provável.

O fenômeno da luminescência para os complexos de íons lantanídeos ocorre na sua essência via conversão de energia através de seus ligantes que atuam como antenas, absorvendo a energia na região ultravioleta e transferindo essa energia para o íon central, com uma eficiência bastante significativa. Na figura abaixo vemos a descrição desse sistema, que funciona como um dispositivo molecular para a conversão de luz (DMCL) por transferência de energia. Este processo ocorre seguindo três passos:

- Absorção de Luz ($h\nu$ e $h\nu'$), através dos ligantes que atuam como *antenas*;
- Transferência de energia (ΔE) para o íon emissor Eu^{3+} , e
- Emissão de sua radiação $h\nu'$ no visível, característica do íon (vermelho $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$).

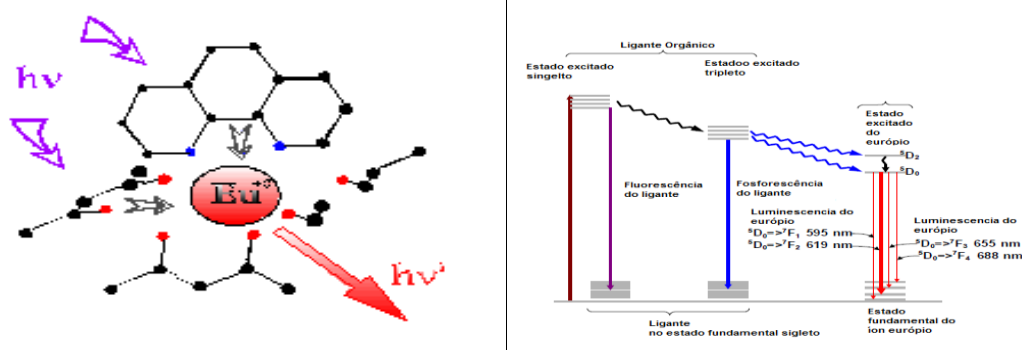


Figura 2 - Mecanismo de excitação/emissão dos complexos de lantanídeos – efeito antena.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A partir da reação de Eu_2O_3 (99,99% Aldrich) com HCl 0,7M (Merck P.A.), sob aquecimento e agitação, o EuCl_3 foi obtido, como mostra a seguinte equação:



A quantidade de Eu^{3+} foi determinada por titulação complexométrica utilizando-se EDTA (ácido etileno diamino tetracético), onde o cloreto de európio foi dissolvido em etanol e utilizando-se xilenol laranja como indicador.

Pesou-se o cloreto de európio para uma quantidade estequiométrica definida e preparou-se soluções etanólicas, em seguida foi adicionado a esta solução o ligante 4,4,4-trifluoro 1,3 butadionato (btfa), a uma concentração de aproximadamente 0,48 M. Adicionou-se então hidróxido de sódio regulando-se o pH para aproximadamente 6, sendo esta a condição para se retirar o próton ácido α da β -dicetona, disponibilizando seus oxigênios para complexação através do equilíbrio enol-enolato. Ao final adicionou-se o ligante heterobiaryl terperidina. Deixou-se sob-refluxo por ~ 12 h. O precipitado obtido foi purificado e seco.

A solubilidade do complexo sintetizado foi testada em diferentes solventes, partindo-se dos mais polares, como é o caso da água, até os apolares, como o ciclohexano, e os mesmo foram caracterizados utilizando-se espectroscopia eletrônica de emissão. Esta técnica torna-se bastante útil devido à grande quantidade de informações com relação às propriedades espectroscópicas dos complexos de lantanídeos. Os espectros de emissão foram obtidos utilizando-se um duplo monocromador da Jobin-Yvon, modelo Ramanor U-1000 e como detector uma fotomultiplicadora RCA C31034-02-RF, com refrigeração peltier, que podem ser vistos na figura 3. O registro e o processamento do sinal foram feitos através de uma interface Spectralink da Jobin-Yvon, conectada a um computador tipo PC utilizando o software PRISM versão 2.3 da I.S.A.- Instruments Science.

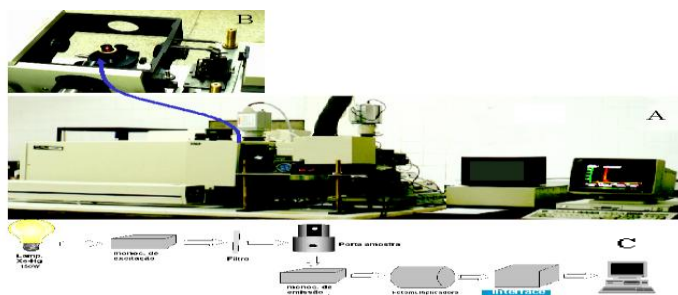


Figura 3 - Espectrômetro Jobin Yvon Ramanor U1000 (A), porta-amostras com alinhamento (B) e diagrama esquemático do equipamento (C).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

O complexo $\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{Terpy}$ não apresentou solubilidade em água, que é um importante fator para a estabilidade do mesmo como parte ativa do marcador desejado. Na figura 4, temos o espectro de emissão do cloreto de európio, observa-se uma intensidade de emissão significativa, mas como visto não se tem uma resolução de bandas bem definidas. Na figura 5, tem-se o espectro de emissão do $\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{Terpy}$ obtido à temperatura ambiente, comparativamente observa-se uma maior intensidade de emissão e melhor resolução com relação as bandas espectrais, se comparadas ao espectro do cloreto (visto na figura 4). A transição eletrônica $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ é a mais intensa para esse complexo, vista na figura 5, entre os comprimentos de onda de 6100 a 6250A, sendo ela responsável pela coloração vermelha de sua luminescência. Essa transição apresenta caráter de dipolo elétrico, que a torna sensível a variações da vizinhança química (simetria). Esse fator se mostra de grande importância para este trabalho, pois essa transição sofre alterações com a mudança da simetria, que será obtida mudando os ligantes presentes nos diversos complexos.

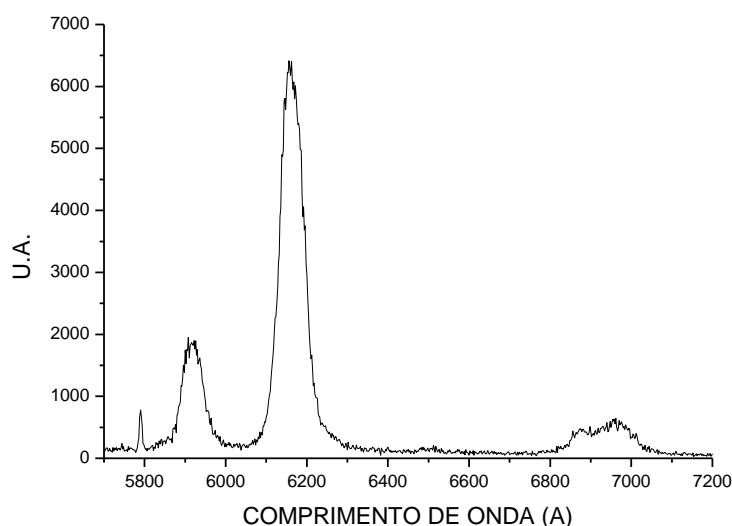


Figura 4 – Espectro de emissão do EuCl_3 .

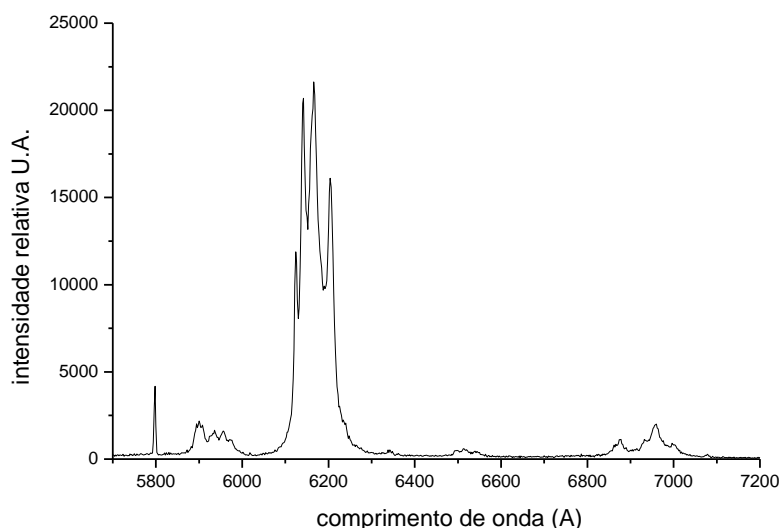


Figura 5 - Espectro de emissão de $\text{Eu}(\text{BTFA})_3\text{Terpy}$.

4. CONCLUSÕES

Os resultados apresentados, tanto do ponto de vista de sua estabilidade quanto de sua intensidade, se mostram promissores como parte ativa de um marcador luminescente.

O nosso grupo de pesquisa está envolvido na síntese de outros complexos que empregam quantidades e ligantes diferentes, além de outros metais, como exemplo o térbio.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos sinceramente a todos que nos ajudaram no projeto: Instituição, professores, colegas e familiares, que nos ajudaram a realizar o presente trabalho e sem eles nada seria possível.

6. REFERÊNCIAS

- BUDOWLE, B. *et al.* The Presumptive Reagent Fluorescein for Detection of Dilute Bloodstains and Subsequent STR Typing of Recovered DNA. *Journal Of Forensic Sci-ences* 2000; 45(5):1090-1092.
- C.G. Gameiro, E.F. da Silva Jr., S. Alves Jr., G.F. de Sá, P.A. Santa-Cruz, *Materials Science Forum*, **315** (1999) 249.
- Elservier, Amesterdan, Ch.7 (1989).
- F. R. Gonçalves, Síntese, Caracterização e Análise dos Parâmetros de Intensidade das transições do íon Európio Trivalente com Ligantes derivados da Piridina, Dissertação de Mestrado, UFPE (1995).
- G.A. Melson, D.J. Olszanski, E.T. Roach, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1974) 226.
- G.F. Buono-Core, H. Li, *Coord. Chem. Rev.*, **99** (1990) 55.
- J.C. Bünzli, J. M. Pfefferlé, *Helv. Chim. Acta.*, **77** (1994) 323.
- J.C. Bünzli, *Lanthanide Probes in Life, Medical and Enviromental Science*. G. R. Choppin and J. C. Bunzli,



Hemmilã, J. Alloys Compounds **225(1-2)** (1995) 480

M.E. Mesquita, G.F. de Sá and O.L. Malta, J. Chem. Res. (s) (1996) 120.

P.A. Santa-Cruz e C. G. Gameiro, patente PI9705743-6, RPI **1490** (1999) 187.

S. Alves Júnior, F. V. de Almeida, G. F. de Sá, C. de Mello Donegá, J. Lumin., **72-74**, (1997) 478-480.

S.T. Frey, M.L. Gong, and W.D. Horrocks Jr., Inorg. Chem. **33** (1994)3229-3234.

W. De Horrocks Jr. and M. Albin, Prog Inorg. Chem., **31** (1984) 9.