

COMPLEXAÇÃO DE Zn⁺² EM MEIO AQUOSO COM O LIGANDO 8-HIDROXI-5-SULFOQUINOLINA NA PRESENÇA DO SURFACTANTE DTAB.

NATHANNY LESSA CATARINA

**UNIVERSIDADE DE COIMBRA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES-RJ
DEZEMBRO – 2016**

COMPLEXAÇÃO DE Zn^{+2} EM MEIO AQUOSO COM O LIGANDO 8-HIDROXI-5-SULFOQUINOLINA NA PRESENÇA DO SURFACTANTE DTAB.

NATHANNY LESSA CATARINA

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, sendo complementado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Licenciatura em Química.

Orientador: Prof. Dr. Hugh Douglas Burrows

UNIVERSIDADE DE COIMBRA
UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO - UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES-RJ
DEZEMBRO – 2016

NATHANNY LESSA CATARINA

“Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, sendo complementado no Centro de Ciências e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção do título de Licenciatura em Química.”

Comissão examinadora:

Doutor Hugh Douglas Burrows
Professor Catedrático - Coimbra/Portugal

Maria Luísa Dias Ramos
Investigador Auxiliar com Habilitação - Coimbra/Portugal

Telma Sofia Martins Costa
Pós-Doc - Coimbra/Portugal

Maria Emília Dias Gonçalves Azenha
Professor Auxiliar - Coimbra/Portugal

AGRADECIMENTOS

O espaço para agradecer é limitado, o que não me permite agradecer, como devia, a todas as pessoas que ao longo da minha caminhada acadêmica me auxiliaram direta e indiretamente, a realizar meus objetivos e cumprir esta etapa da carreira acadêmica.

Assim sendo, tentarei agradecer em poucas palavras, mas com reconhecimento e agradecimento.

Agradeço à coordenadora do Programa de Licenciatura Internacional da Universidade de Coimbra Doutora Maria Elisa da Silva Serra, pelo apoio, disponibilidade de atendimento e preocupação.

Ao coordenador do projeto Programa de Licenciatura Internacional da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro professor Doutor Roberto Franco agradeço pelo empenho em realizar em projeto dessa importância e preocupação.

Ao Coordenador do Curso de Licenciatura em Química da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, professor Doutor Sérgio Luis Cardoso, agradeço, pelo apoio nos momentos de maior aflição, pelo incentivo que sempre ofereceu e por ter contribuído de forma significativa no meu processo de ensino-aprendizado.

Ao orientador Doutor Hugh Douglas Burrows agradeço orientação, pela oportunidade e o privilégio de estagiar, que muito contribuíram para o meu enriquecimento da minha formação acadêmica e científica.

Agradeço também por estimularem a minha sede de saber, pela possibilidade de fazer parte do grupo de investigação, pela confiança que depositaram em mim.

À Doutora Maria Luisa Ramos e a Pos-doc Telma Sofia Martins Costa, agradeço pelo apoio acadêmico que muito me ajudou para esclarecimento de dúvidas e estimularam o meu aprendizado.

Aos meus pais, Rosilene Lessa Catarina e Aguinaldo dos Santos Catarina, obrigada por estarem sempre prontos para me ajudar e ouvirem meus desabafos, agradeço por acreditarem em meu potencial e por me incentivarem.

Ao meu namorado, Bruno Alexandre Carvalho Pires, agradeço pelo apoio, palavras de incentivo e paciência, obrigada por estar sempre disposto a ouvir minhas preocupações.

A todos que contribuíram de qualquer forma para a realização desse trabalho, o meu muito obrigada.

RESUMO

Foram utilizadas técnicas de luminescência, condutividade, UV-visível e ressonância nuclear magnética (^1H e ^{13}C), para estudar a 8-hidroxiquinolina-5-sulfonato de (8-HQS) e seus complexos com Zn (II), em solução aquosa na presença do tensoactivo brometo de doeciltrimetilamónio (DTAB). O estudo acoplou a sensibilidade das técnicas de luminescência, a seletividade de espectroscopia de RMN, com a verificação de condutividade do complexo e ainda foi usado o espectrofotômetro UV-visível. Da parte metodológica utilizou-se do levantamento de referenciais teóricos e também da parte prática. Da prática realizou-se experimentos, onde se estacou a complexação do íons metálico Zn^{+2} com 8-HQS em solução aquosa na gama de pH aproximadamente 6. A metodologia do trabalho mostra que esta espécie tem uma estequiometria 1:2 (ligando de metal) de acordo com Ramos (2011). Na espectroscopia de Absorção do UV/Visível foi evidenciada a interação do zinco com o 8-HQS. Ainda de acordo com Ramos (2011), a geometria do complexo sugerida para o experimento é bipiramidal quadrado, com duas moléculas de água coordenadas mutuamente trans, bem como as restantes posições ocupadas pelos grupos doadores de os dois ligandos coordenados 8-HQS. O complexo de $\text{Zn}^{+2}/8\text{-HQS}$ em agregados de DTAB observou-se um aumento da fluorescência, no entanto, observou-se também uma diminuição da intensidade devido a competição entre o Zn(II) e o DTAB pelo 8-HQS. Na espectroscopia de ressonância eletromagnética nuclear também clara a interação $\text{Zn}^{+2}/8\text{-HQS}$ em agregados de DTAB. Da conclusão pode-se inferir após a conclusão da pesquisa que o Zn^{+2} complexou com o ligando 8-HQS para formar o complexo 1:2 a pH próximo de 6, tal interação foi visualizada com o auxílio da absorção UV/Visível.

PALAVRAS-CHAVE: Espectroscopia-ressonância-DTAB-química.

ABSTRACT

We used luminescence, conductivity, UV-visible and nuclear magnetic resonance (^1H and ^{33}C) techniques to study 8-hydroxyquinoline-5-sulfonate of 8-HQS and its complexes with Zn (II) in aqueous solution in presence of the doeyltrimethylammonium bromide (DTAB) surfactant. The study coupled the sensitivity of the luminescence techniques, the selectivity of NMR spectroscopy, with the conductivity verification of the complex and the UV-visible spectrophotometer was also used. From the methodological part we used the survey of theoretical references and also the practical part. From the practice experiments were performed where the complexation of the Zn^{+2} metal ions with 8-HQS in aqueous solution in the pH range of approximately 6 was stopped. The methodology of the work shows that this species has a 1: 2 stoichiometry (metal ligand) According to Ramos (2011). In UV / Visible Absorption spectroscopy the interaction of zinc with 8-HQS was evidenced. Also according to Ramos (2011), the geometry of the complex suggested for the experiment is square bipyramidal, with two mutually trans coordinate water molecules, as well as the remaining positions occupied by the donor groups of the two coordinated 8-HQS ligands. The Zn^{+2} / 8-HQS complex in DTAB aggregates showed an increase in fluorescence, however, a decrease in intensity due to competition between Zn (II) and DTA by 8-HQS was also observed. In nuclear electromagnetic resonance spectroscopy also clear the interaction Zn^{+2} / 8-HQS in aggregates of DTAB. From the conclusion it can be inferred after the conclusion of the research that the Zn^{+2} complexed with the 8-HQS ligand to form the 1: 2 complex at pH close to 6, such interaction was visualized with the aid of UV / Visible absorption.

KEYWORDS:Spectroscopy-resonance-DTAB-chemistry.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1- REPRESENTAÇÃO DA MOLÉCULA DE 8-HQ E 8-HQS, RESPECTIVAMENTE.	8
FIGURA 2-REPRESENTAÇÃO DAS VARIAÇÕES DE ALGUMAS PROPRIEDADES FISICO-QUIMICAS DE UMA SOLUÇÃO MICELAR EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE SURFACTANTE. FONTE: FREITAS (2001).	10
FIGURA 3- SEPARAÇÃO ENERGÉTICA DOS ESTADOS DE SPIN NUCLEAR NUM CAMPO MAGNÉTICO. FONTE: KASEMAN (ET. AL., 2016).....	11
FIGURA 4 REPRESENTAÇÃO DO ESTADO FUNDAMENTAL E DOS ESTADOS EXCITADOS SINGULETO E TRIPLETO DE UMA MOLÉCULA. FONTE: VALEUR (2001).....	13
FIGURA 5.....	19
FIGURA 6- EQUAÇÃO PELA COMPLEXAÇÃO DE 8-HQS/ Zn^{+2} (2:1).....	20
FIGURA 7 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO DO COMPLEXO $Zn(II)/8-HQS$ NA PRESENÇA DE VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE ZINCO.	20
FIGURA 8 - REPRESENTAÇÃO DA VARIAÇÃO DA ABSORBÂNCIA A 365 E 320 NM EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE ZINCO	20
FIGURA 9- REPRESENTAÇÃO DA INTERAÇÃO ENTRE DTA^+ E 8-HQS	21
FIGURA 10 - ESPECTRO DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DE UMA SOLUÇÃO DE 8-HQS NA PRESENÇA DE VÁRIAS CONCENTRAÇÕES DE DTAB.....	22
FIGURA 11 - ESPECTRO DA INTENSIDADE EM FUNÇÃO DA ADIÇÃO DE DTAB.....	23
FIGURA 12- REPRESENTAÇÃO DA VARIAÇÃO DA CONDUTÂNCIA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DTAB.....	24
FIGURA 13- FÓRMULA 8-HQS.....	25
FIGURA 14-GEOMETRIA OPTIMIZADA DO COMPLEXO $[Zn(HQS)_2(H_2O)_2]^{2-}$ (DFT (B3LYP/6- 311G(D,P))). FONTE: RAMOS (2011).....	25
FIGURA 15- ESPECTROS RMN DE 1H (EXPANSÃO DE 6-10 PPM) DE UMA SOLUÇÃO EM D_2O DE (I) $Zn^{2+}/8-HQS$ 5:10 MMOL DM-3, pH^* 6,1 E DE (II) UMA SOLUÇÃO, EM D_2O , DE $Zn^{2+}/8-HQS/DTAB$ 5:10:20 MMOL DM-3, pH^* 6,0, TEMPERATURA 298 K.	27
FIGURA 16- ESPECTROS RMN DE 1H (EXPANSÃO DE 0,5-4 PPM) DE UMA SOLUÇÃO EM D_2O DE (I) DTAB 20 MMOL DM^{-3} , pH^* 6,1 E DE (II) UMA SOLUÇÃO, EM D_2O , DE $Zn^{2+}/8-HQS/DTAB$ 5:10:20 MM, pH^* 6,0, TEMPERATURA 298K.....	27
FIGURA 17 - ESPECTROS RMN DE ^{13}C (EXPANSÃO DE 5-80 PPM) DE UMA SOLUÇÃO EM D_2O DE (I) DTAB 20 MMOL DM-3, pH^* 6,1 E DE (II) UMA SOLUÇÃO, EM D_2O , DE $Zn^{2+}/8-HQS/DTAB$ 5:10:20 MM, pH^* 6,0, TEMPERATURA 298 K.....	28
FIGURA 18 - ESPECTROS RMN DE ^{13}C (EXPANSÃO DE 100-190 PPM) DE UMA SOLUÇÃO EM D_2O DE (I) $Zn^{2+}/8-HQS$ 5:10 MMOL DM-3, pH^* 6,1 E DE (II) UMA SOLUÇÃO, EM D_2O , DE $Zn^{2+}/8-HQS/DTAB$ 5:10:20 MMOL DM-3, pH^* 6,0, TEMPERATURA 298 K.....	28
FIGURA 19- CONDUTIVIDADE DO COMPLEXO $Zn(8-HQS)/DTAB$ EM FUNÇÃO DO DTAB.	32
FIGURA 20- CONDUTIVIDADE DO DTAB EM MEIO AQUOSO EM FUNÇÃO DA SUA CONCENTRAÇÃO.	33

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	5
1.1 – Objetivos Gerais	6
1.2 – Objetivos Específicos	6
1.3 – Estruturas do trabalho	6
2. REFERENCIAL TEÓRICO	7
2.1 - Zinco	7
2.2 - 8- Hibroxi-5-Sulfoxiquinolina	7
2.3- Sensores Químicos Fluorescentes	8
2.4- Surfactante	9
2.5- A técnica da Espectroscopia de Absorção UV/Visível	10
2.6- Técnicas de espectroscopia de RMN	11
2.7 - A luminescência Molecular: Conceitos	13
2.8 A técnica da Medição da Fluorescencia	14
2.8.1 Medição da Intensidade em um estado estacionário	14
3. METODOLOGIA: MATERIAIS E MÉTODOS	16
3.1 Procedimentos metodológicos	16
3.2 - Espectroscopia: Os materiais e métodos	17
(a) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear	17
(b) Espectroscopia de Absorção UV/Visível	17
(c) Espectroscopia de Fluorescência	18
(d) Condutividade	18
4. DISCUSSÃO E RESULTADOS	19
4.1- Estudo por Espectroscopia de Absorção do UV/ Visível e Fluorescência da Complexação de Zn(II) com 8-HQS	19
4.2- Estudo por Espectroscopia de Fluorescência do Efeito de DTAB no Complexo	21
4.3- Condutividades Elétricas	23
4.4- Espectros de Ressonância Magnética Nuclear	24
5. CONCLUSÃO	29
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	30
7. ANEXO	32
7.1 Condutividades elétricas	32

1. INTRODUÇÃO

Exposição do assunto com a descrição do tema a ser tratado, trazendo-o para o contexto atual, utilizar um ou mais autores para embasar a contextualização do tema proposto.

A escolha do tema justifica-se por apresentar um estudo minucioso sobre como acoplar a sensibilidade das técnicas de luminescência, a seletividade de espectroscopia de RMN, juntamente com a verificação de condutividade do complexo e para isso utilizou-se do estudo teórico por meio do levantamento de fonte bibliográficas e de posteriores estudos sobre o mesmo. Logo a parte prática, concentrou-se na utilização e manejo do espectrofotômetro UV-visível. A razão de ordem teórica e o motivo de ordem prática foram as bases que permitiram a constituição do trabalho, e também do tema em específico que apontaram suas relevâncias e legados para a comunidade acadêmica e para a sociedade no geral por se tratar de um trabalho teórico experimental. A contribuição do trabalho é visar apresentar as análises obtidas por meio da técnica de condutividade elétrica, onde pretende proporcionar como resultado a interação do complexo/surfactante.

O presente estudo delimita-se a pesquisar sobre as técnicas de luminescência, condutividade, UV-visível e ressonância nuclear magnética (^1H e ^{13}C) como estas funcionam para depois estudar a 8-hidroxiquinolina-5-sulfonato de (8-HQS) e seus complexos com Zn (II), em solução aquosa na presença do tensoactivo brometo de doeciltrimetilamônio (DTAB). A limitação do trabalho esta em levantar os conceitos e base teórica acerca desta temática e a prática que envolve a técnica de condutividade elétrica.

Diante deste contexto tem-se o objetivo geral estudar a interação do complexo $\text{Zn}^{+2}/8\text{-HQS}$ com o DTAB.

Para o alcance do objetivo do presente estudo utilizou-se como metodologia de pesquisa primeiramente a leitura e análise de artigos científicos, livros e textos que envolviam o assunto. Da parte prática utilizou-se de métodos espectroscópicos: espectroscopia de absorção UV/Visível, espectroscopia de fluorescência, espectroscopia de ressonância magnética nuclear e a técnica de condutividade elétrica para analisar a interação complexo/surfactante.

1.1 – Objetivos Gerais

O objetivo deste projeto é estudar a interação do complexo $Zn^{+2}/8\text{-HQS}$ com o DTAB, para tal foram utilizados métodos espectroscópicos: espectroscopia de absorção UV/Visível, espectroscopia de fluorescência, espectroscopia de ressonância magnética nuclear. Também fazer análise da interação do complexo/surfactante por meio da técnica de condutividade elétrica.

1.2 – Objetivos Específicos

- Realizar levantamento bibliográfico e estudo teórico do assunto;
- Conceituar neste trabalho de conclusão de curso as diferentes formas de espectrofia
- Exibir a. Interação do complexo $Zn^{+2}/8\text{-HQS}$ com o DTAB;
- Mostrar a interação do complexo/surfactante. por meio da técnica de condutividade elétrica;
- Apresentar os resultados obtidos nas análises.

1.3– Estruturas do trabalho

O presente trabalho é constituído por seis capítulos, quais sejam:

- Capítulo 1: Introdução;
- Capítulo 2: Referencial teórico;
- Capítulo 3: Metodologia: Procedimentos e Métodos;
- Capítulo 4: Discussão e Resultados;
- Capítulo 5: Conclusão;
- Capítulo 6: Referências.

2. REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 - Zinco

Faller (et. al.; 2009), afirma que zinco é um elemento essencial para os organismos vivos, e que este é o segundo metal de transição mais abundante. O zinco segundo estes autores está presente no cérebro humano em grandes concentrações. Contudo é reconhecido que as alterações da concentração de Zn^{2+} ocasiona a homeostase que pode conduzir a distúrbios do seu metabolismo. E ainda de acordo com estes mesmos autores, devido à suas preferências electrónicas e estruturais únicas, Zn^{2+} desempenha um papel importante na regulação celular do metabolismo.

O zinco é utilizado em ligas metálicas, latão e o bronze também estão presentes na fabricação de calhas e telhas. Como tem a capacidade de formar um obstáculo para a luz solar, o óxido de zinco é usado na síntese de protetor solar. No entanto, a principal utilização do zinco é na proteção de ferro e aço contra a corrosão, o zinco será o anodo de sacrifício nesse caso (CONSTABLE; et. al., 2001).

O efeito no zinco no organismo do homem é relevante. Pois quantidades de zinco pode afetar a função das proteínas e das enzimas relacionadas aos sinais de neurotransmissões, reprodução de DNA, transferência de RNA. Baixas concentrações de zinco podem estar relacionadas a problemas neurológicos, ocasionando doença de Parkinson, epilepsia, Alzheimer (FALLER; et. al.; 2009).

2.2 - 8- Hibroxi-5-Sulfoxiquinolina

O 8-Hidroxi-5-Sulfoxiquinolina (8-HQS) é um derivado da 8-Hidroxiquinolina (8-HQ), os derivados desse composto tem a característica de formar quelatos com cátions metálicos, aumentando a fluorescência dos compostos. O 8-HQS é um composto cristalino branco que é pouco solúvel em água e facilmente solúvel em solventes orgânicos. Como se sabe, a molécula 8-hidroxiquinona (figura1) é solúvel em solventes orgânicos, porém não solúvel em água, pode ser descrito como um composto branco apresentando-se cristalino (RAMOS; et.al. 2011).

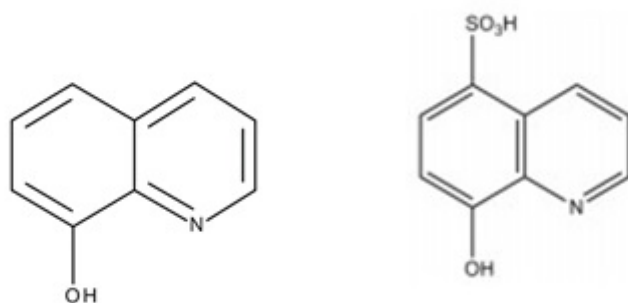


Figura 1- Representação da molécula de 8-HQ e 8-HQS, respectivamente.

A molécula 8-hidroxi-5-sulfoquinolina de acordo com Ramos (et.al. 2011) é um derivado da 8-hidroxiquinolina, em que tem o grupo ácido sulfônico para aumentar a solubilidade em água. O 8-HQS possui três grupos que podem ser aqui apresentados, o grupo sulfônico ($\text{SO}_3\text{H}/\text{SO}_3^-$), o grupo quinolina (NH^+/N) e o grupo hidroxilo (OH/O^-), todos estes podem ser protonados. A desprotonação destes três grupos depende do valor de pH da solução. A forma (NH^+/OH) está presente para valores de pH inferiores a 6, para a forma (N e OH) o pH está entre 6 a 11 e para pH superiores a 11 está presente a forma (N e O^-).

2.3- Sensores Químicos Fluorescentes

Um sensor químico de fluorescência de acordo com Valeur (et. al., 2012), consiste no uso de um composto que, através de uma reação química, torna possível identificar ou quantificar qualquer analito. A característica fluorescente pode ser de um dos reagentes e/ou de um dos produtos de acordo com este autor.

Uma larga gama de aplicações para medição da concentração de espécies químicas utiliza uma metodologia de aprisionamento de um reagente numa matriz de um material que funcionará como parte integrante de um sistema de transdução. A matriz pode ser constituída por substâncias orgânicas, no entanto, a utilização de materiais produzidos pelo processo sol-gel, apresentam características de interesse melhoradas como estabilidade química, transparência óptica, controle da porosidade, permeabilidade, etc. A característica principal que tem motivado o crescente interesse nos materiais sol-gel, é a capacidade de aprisionar reagentes de diferentes dimensões e cargas numa matriz estável. Esta estrutura porosa permite ainda que as espécies em análise interajam com o reagente, através de um processo de difusão através da matriz (PALMEIRA, 2009, p.66).

Neste caso o ligando, a 8-HQS, é um sensor químico, que reage com um cátion metálico, o Zn(II), em solução aquosa dando origem a um complexo, Zn(II)/8-HQS (VALEUR; et. al., 2012).

2.4- Surfactante

Rizzati (2009) afirma que o surfactante (ou tensoativo) é um composto que tem a capacidade de alterar as propriedades superficiais e interfaciais de um líquido. Outra propriedade fundamental dos surfactantes é a tendência de formar agregados chamados micelas. A concentração mínima na qual inicia-se a formação de micelas chama-se concentração micelar crítica (CMC), sendo esta uma importante característica de um surfactante. Estas propriedades tornam os surfactantes adequados para uma ampla gama de aplicações industriais envolvendo: detergência, emulsificação, lubrificação, capacidade espumante, capacidade molhante, solubilização e dispersão de fases. Quando o surfactante é produzido por um microrganismo é chamado biosurfactante.

O surfactante é um *sistema anfifílico*, isto é, possui uma parte polar e hidrofílica e outra apolar e hidrofóbica, o que faz com que os tensoativos apresentem a capacidade de promover a interação que entre meios que apresentam polaridade diferente como, por exemplo, água e óleo. De acordo com Rizzati (2009), as espécies químicas de surfactantes subdividem-se em não-iônico, catiônico, aniônico e anfótero, veja abaixo:

- **Surfactante não-iônico:** é um sistema anfifílico que não possui cargas aparentemente influentes no meio em que estejam presentes, de maneira que em solução aquosa não se ionizam e possuem uma reação neutra.
- **Surfactante Catiônico:** é um sistema que possui cargas positivas e em sua cadeia geralmente estes sistemas são sais halogenados quaternários de amônio;
- **Surfactante Anfótero:** também conhecido zwitteriônico é um sistema anfifílico que tem comportamento catiônico e aniônico quando em solução, dependendo é claro do PH do meio em que ele se encontra.
- **Surfactante Aniônico:** é uma espécie de surfactante que como o próprio nome diz, ele ioniza-se em solução liberando ânions.

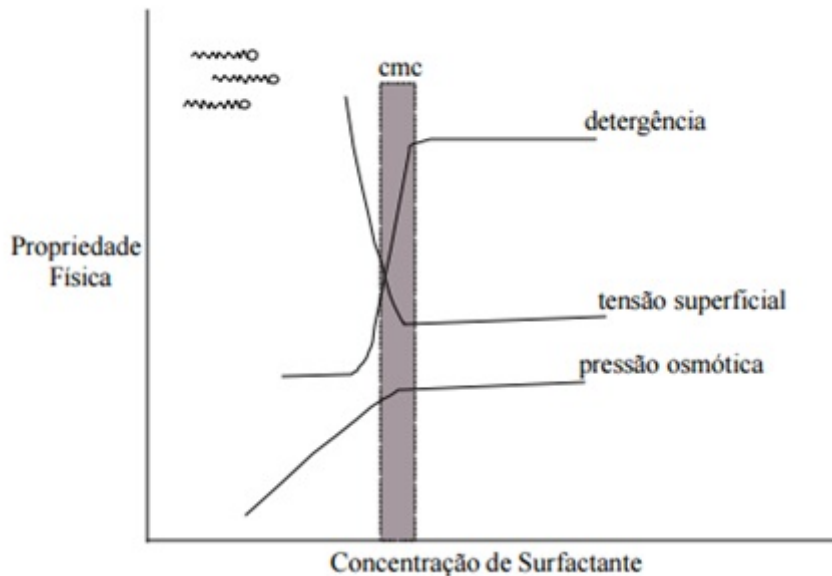


Figura 2-Representação das variações de algumas propriedades físico-químicas de uma solução micelar em função da concentração de surfactante. Fonte: Freitas (2001).

2.5- A técnica da Espectroscopia de Absorção UV/Visível

A Espectroscopia de UV/Visível para Rendell (1987), consiste nas transições eletrônicas que ocorrem devido à absorção de radiação eletromagnética por átomos ou grupos funcionais específicos na molécula. O comprimento de onda de absorção corresponde à energia necessária para que ocorra a transição eletrônica para um estado excitado. A espectroscopia de absorção, ainda de acordo com Rendell (1987) está relacionada com a absorção de luz UV/Visível através de uma molécula, promovendo a passagem de um elétron de um orbital molecular de menor energia (HOMO) para um orbital de maior energia. Sendo assim, esta técnica baseia-se na energia de excitação que é necessária para a transição de elétrons entre orbitais moleculares.

Já Skoog (2012), afirma que a espectroscopia UV/Visível é uma técnica quantitativa, uma vez que a radiação absorvida por uma espécie (absorvância) depende da sua concentração na amostra, esta relação é representada lei de Beer-Lambert (equação 1), tem-se que A é a absorvância, ϵ é o coeficiente de absorção molar da espécie ($L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$), l é o percurso óptico (cm) e C é a concentração (mol L^{-1}).

$$A = \epsilon.l.C$$

No caso dos ligandos, as bandas de absorção correspondem a transições de elétrons em orbitais não ligantes, n , ou ligantes, π , para as orbitais anti-ligantes ($n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$) (SKOOG, 2012).

2.6-Técnicas de espectroscopia de RMN

A espectroscopia de RMN (Ressonância Magnética Nuclear) segundo Gill (1987) é uma das principais técnicas na identificação e caracterização estrutural das moléculas. E esta técnica foi desenvolvida nos últimos 70.

Já para Burrows (2006), a espectroscopia consiste na interação da radiação eletromagnética com os spins nucleares da matéria. Esta técnica é usada constantemente por químicos para a identificação e estudo da estrutura de moléculas mais compostas.

A fundamentação da técnica de RMN segundo Gill (1987) e Burrows (2006) se baseia na absorção seletiva de ondas de rádio por núcleos das amostras inseridas num campo magnético, e envolve a mudança do spin nuclear. A amostra excitada regressa ao seu estado inicial, emitindo energia na radiofrequência (figura 3).

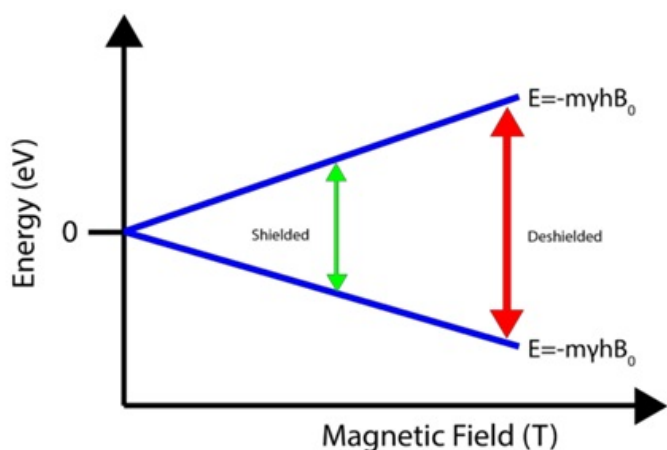


Figura 3- Separação energética dos estados de spin nuclear num campo magnético. Fonte: Kaseman (et. al., 2016).

As frequências de RMN dependem do campo magnético aplicado e do ambiente químico do núcleo. Geralmente, os resultados apresentados em relação aos desvios químicos que corresponde a diferença da frequência entre o sinal de RMN do núcleo que

está sendo estudado e o sinal do composto usado como referência dividida pela frequência utilizada (BURROWS, 2006).

O desvio químico para Gill (1987) e Burrows (2006) é uma quantidade adimensional e normalmente na ordem das partes por milhão, é independente da frequência utilizada e da força do campo magnético. Quando diminui a blindagem, aumenta o desvio químico, pois um próton que está fortemente blindado pelos elétrons não pode absorver a mesma energia que um próton de baixa blindagem, num mesmo campo magnético externo. Um próton blindado absorverá energia num campo externo de maior intensidade (ou em frequências mais elevadas).

É necessário um composto de referência, pois as frequências de ressonância magnética nuclear dependem do campo magnético aplicado. Assim, os desvios dos sinais observados, tendo o sinal de referência como origem, são independentes do campo magnético aplicado. Além do campo externo aplicado e do campo criado pela circulação eletrônica o "spin" de núcleos próximos também influencia o campo sentido por um dado tipo de prótons. A este tipo de efeito dá-se o nome de efeito de acoplamento spin spin sendo transmitido através das ligações químicas (normalmente à distância máxima de 3 ligações).

Só há acoplamentos entre núcleos não equivalentes. O grau de blindagem do próton pelos elétrons circulantes depende da densidade eletrônica relativa em torno desse próton. A densidade eletrônica em torno do próton, por sua vez, depende, em grande parte, da presença de grupos eletronegativos (GILL, 1987).

Gill (1987) e Burrows (2006) afirmam que quanto mais próximo destes grupos "retiradores de elétrons", menos blindado estará o próton. A deslocalização de elétrons (ressonância) também contribui para a desblindagem do próton. Assim, prótons aromáticos de anéis benzênicos não são blindados, e absorvem energia num campo magnético de baixa intensidade. Em contrapartida, prótons ligados a carbonos de duplas e triplas ligações possuem blindagem relativamente alta, devido à alta densidade eletrônica das ligações pi, e absorvem energia num campo magnético mais alto.

Quanto mais para esquerda se localiza o sinal, menor é o campo magnético sobre o núcleo estas são afirmações de Gill (1987) e Burrows (2006). E estas posições segundo estes mesmos autores são medidas em relação à absorção dos prótons de um composto de referência, pois não seria prático medir o valor real do campo magnético no qual ocorre a absorção de energia. Normalmente, a referência usada é o TMS, pois é barato, fácil de encontrar, não é reativo, é volátil, sai facilmente da amostra

2.7 - A luminescência Molecular: Conceitos

A luminescência molecular para Skoog (2012) é a emissão de radiação eletromagnética (geralmente na região do UV/Visível) proveniente de moléculas que foram excitadas por absorção de luz quando regressam ao seu estado fundamental.

Para Valeur (2001), a luminescência é dividida em fluorescência e fosforescência, dependendo cada uma delas da natureza dos estados eletrônicos envolvidos no processo. A maioria dos compostos orgânicos, o estado fundamental é um singuleto, S_0 . À luminescência em que o estado excitado também é singuleto (S_1), onde o spin do elétron no orbital excitado mantém o seu valor original, neste caso chama-se de fluorescência. Por outro lado, à luminescência em que a orientação do elétron que foi excitado ao estado superior é invertida (estado excitado tripleto), chama-se fosforescência (figura 4) ainda concordando com Valeur (2001).

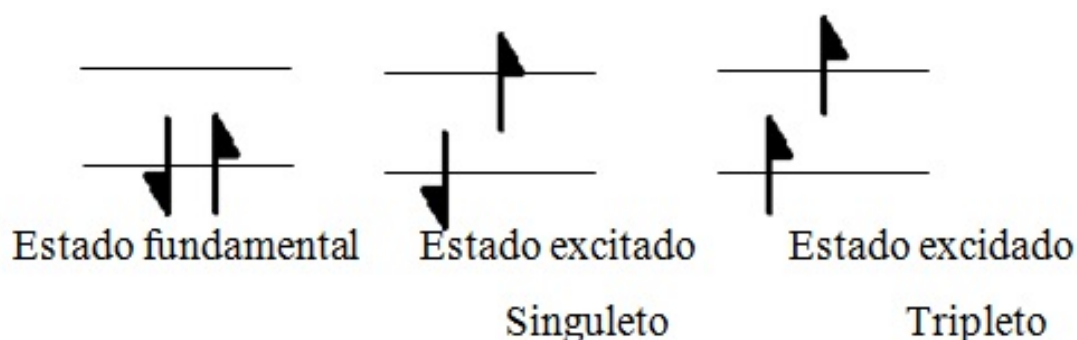


Figura 4: Representação do estado fundamental e dos estados excitados singuleto e tripleto de uma molécula. Fonte: Valeur (2001).

Após a absorção da radiação, no comprimento de onda característico, as moléculas são excitadas para o estado singuleto, representado por S_n , a molécula, é desativada por relaxação através dos níveis vibracionais de estados eletrônicos com a mesma multiplicidade, até atingir o primeiro nível vibracional do estado excitado singuleto de menor energia (S_1) (LAKOWICZ, 2013).

A partir do primeiro estado excitado singuleto, S_1 , se a multiplicidade das moléculas não alterar, as moléculas podem retornar ao estado fundamental de duas formas de acordo com Valeur (2001):

- Se a diferença de energia entre os níveis S_1 e S_0 for pequena e o sistema

relativamente flexível, a molécula pode retomar o estado fundamental por conversão interna e relaxação vibracional com a produção de calor, mas sem emissão de radiação eletromagnética;

- Se a diferença de energia entre S_1 e S_0 for elevada, e o sistema rígido, a desativação para o estado fundamental ocorre com emissão de radiação, na forma de fluorescência. No entanto, se a partir de S_1 a multiplicidade das moléculas se alterar, isto é, se a orientação do elétron que foi excitado for invertida (estado excitado tripleto), a desativação para o estado fundamental pode ocorrer com emissão de fosforescência.

2.8 A técnica da Medição da Fluorescência

2.8.1 Medição da Intensidade em um estado estacionário

A medição da intensidade em estado estacionário segundo Palmeira (2009), pressupõe a existência de uma fonte de radiação com emissão constante sobre a amostra e uma medição contínua da intensidade de fluorescência. Uma vez que a absorção ocorre numa escala de tempo dos femtosegundos, o estado estacionário é atingido imediatamente após a incidência de radiação sobre a amostra.

No estado estacionário, o número de fótons incidentes sobre um determinado volume da amostra constante (consideremos esta variável de N_0). Uma vez que nem todos os fótons são absorvidos, consideremos a como a fração de fótons incidentes que são absorvidos, resultando daí que aN_0 é o número de fótons absorvidos por um volume de amostra (PALMEIRA, 2009).

Além da determinação do tempo de vida, Palmeira (2009) também indica que existe nesta linha de estudo a fluorimetria de fase, a fluorimetria de pulso, etc.

2.9. Complexos metal-ligando

Os fluoróforos MLC apresentam tempos de vida mais elevados de acordo com Saksteder (et. al., 2002), que outras classes de fluoróforos, assim como elevada estabilidade química e fotoquímica, o que constitui uma vantagem na sua utilização em algumas

aplicações. Geralmente os tempos de vida vão desde valores inferiores a 100 ns até cerca de 100 μ s.

É conhecida uma variedade muito grande de MLC's, Palmeira (2009) aponta que alguns apresentam uma forte luminescência enquanto outros apresentam emissões muito fracas ou até mesmo inexistentes.

3. METODOLOGIA: MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Procedimentos metodológicos

Dentre os procedimentos metodológicos utilizados na pesquisa, destacam-se as etapas abaixo:

(a) Delimitação do universo da pesquisa

O universo da pesquisa abrange o estudo da interação do complexo $Zn^{+2}/8\text{-HQS}$ com o DTAB.

Com o intuito de entender e compreender esta interação fez-se um levantamento bibliográfico sobre o assunto para poder elaborar o trabalho, estudou-se a espectroscopia e seus conceitos, também a submissão do composto ao mesmo para apresentar resultados confiáveis.

(b) Revisão Bibliográfica

Esta pesquisa bibliográfica foi relevante por que segundo Demo (apud PRODANOV, 2009, p. 27), “[...] as peças encaixam-se bem, sem desafinação, os capítulos fluem elegantemente, as conclusões jorram sem dificuldade, quase que como necessárias, inevitáveis, inequívocas; em sua face positiva, coerência representa critério importante, tanto pelo exercício de lógica formal, como pela habilidade demonstrada de uso sistemático de conceitos e teorias”.

Nesta etapa incluiu a abordagem e a conceituação de cada item que compõe o trabalho, como zinco, sensores químicos, espectroscopia, etc. Tais diferenciações, permitam uma melhor compreensão dos experimentos realizados e por fim, para entender os resultados obtidos.

(c) Levantamento das informações existentes

Este levantamento ocorreu por meio de pesquisas em portais e plataformas confiáveis

tais como: Scielo, Biblioteca da Uenf, BIREME e etc. Ao encontrar artigos científicos, teses, monografias classificou-se alguns cujo conteúdo era relevante para dar sustentação ao assunto. Realizou-se leitura, pesquisa, análise das fontes, logo prosseguiu-se para parte prática por meio da escrita e esboço deste trabalho, nesta etapa também abrangiu a submissão dos compostos na espectroscopia.

3.2 -Espectroscopia: Os materiais e métodos

(a) Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

As soluções foram preparadas por dissolução em D₂O, nas respectivas concentrações de Zn(II),8-HQS,DTAB 5:10:20 mM. Inicialmente foi preparado 2mL da solução de Zn²⁺/8-HQS acrescentou a referência, que neste caso foi o tert-butanol. O pH foi mantido em aproximadamente 6 a 298 K. Foram retirados 50 microL, para análise no RMN. Com a solução que sobrou adicionou DTAB[20mM].

Foi preparada uma outra solução de 8-HQS/Zn(II) 10:5 mM em D₂O a pH aproximadamente 6 e 298K, foi acrescido o padrão tert-butanol.

Para Berlman (2012), o efeito comparativo foi realizada uma terceira solução de DTAB [20mM] em D₂O com o pH controlado em torno de 6 e 298K, foi acrescido o padrão tert-butanol.

(b) Espectroscopia de Absorção UV/Visível

As soluções foram preparadas com as águas deionizada foi purificada. Já a parte final da concentração de ligando usada foi de 1×10^{-4} M, a de metal 5×10^{-5} . Destas soluções foram controlados o pH para aproximadamente 6.

Para realizar o espectro, os volumes do ligante foram mantidas constantes, já o zinco foi-se adicionando em pequenos volumes. O espectro de absorção foi obtido usando célula de quartzo, com o percurso óptico de 1cm, a temperatura ambiente e na faixa de comprimento de onda entre 200- 600 nm.

Os espectros de absorção UV/Visível foram obtidos no Shimadzu U. V. 2100.

(c) Espectroscopia de Fluorescência

Do mesmo modo que na espectroscopia de absorção UV/Visível na de Fluorescência também foi usada água mili-Q para preparar as soluções, a concentração final de ligando usada foi de 1×10^{-4} M, a de metal 5×10^{-5} . A solução foi controlada para pH aproximadamente 6.

Para realizar o espectro foram utilizados os volumes do ligante e do zinco, este por si só foram mantidos constantes, já o DTAB foi-se adicionando em pequenos volumes. O espectro de fluorescência o comprimento de onda de excitação foi fixado em 330nm, pois foi observado pela espectroscopia de absorção do UV/Visível que este comprimento de onda corresponde ao ponto issosbético.

(d) Condutividade

As soluções foram preparadas com água mili-Q, foram feitas duas soluções, uma de DTAB de 150 mL e 0,02 M, a outra foi de $Zn^{+2}/8\text{-HQS}$ com concentrações $2,5 \times 10^{-4}/5 \times 10^{-5}$ M respectivamente de concentração final.

Com o auxílio do titulador automático foi realizado realizada a adição do DTAB em 20mL e medida a resistência para posteriormente fazer o espectro da condutividade, procedeu-se da mesma forma adicionou DTAB em 20mL de $Zn^{+2}/8\text{-HQS}$. Foram feitas adições de DTAB a cada 90 segundos num total de 48 adições.

O pH das soluções foram controlados em aproximadamente 6.

4.DISCUSSÃO E RESULTADOS

4.1- Estudo por Espectroscopia de Absorção do UV/ Visível e Fluorescência da Complexação de Zn(II) com 8-HQS

Através da análise do espectro figura 5, verifica-se que à medida que se adiciona Zn^{+2} , como resultado da complexação, o máximo da absorção altera-se o que mostra que a estrutura do complexo é diferente da estrutura do ligante livre. Isto deve ser resultado da complexação com 8-HQS numa das formas presentes em solução aquosa.

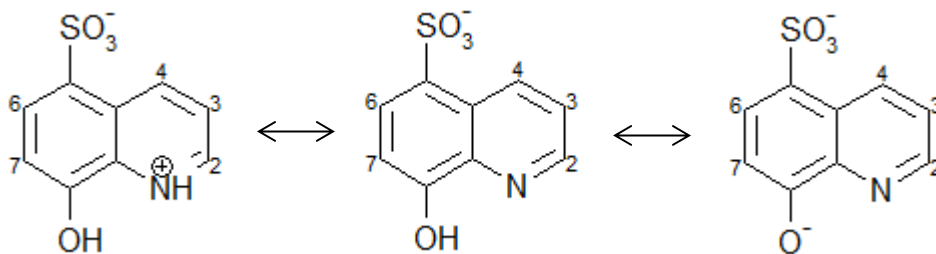


Figura 5

Observa-se que ao adicionar mais $Zn(II)$, a absorvância a 365 nm aumenta, enquanto que no comprimento de onda de 310nm a absorvância diminuiu. Assim há um ponto em que ambas as espécies (ligando e complexo) estão em equilíbrio, este ponto denomina-se isobéstico, ele indica que está ocorrendo um único equilíbrio, e a formação de uma espécie a custa do desaparecimento da outra. No ponto isobéstico existe a predominância do equilíbrio $Zn^{+2} + 2Sulf \leftrightarrow ZnSulf_2$, também encontra-se os seguintes equilíbrios $Zn^{+2} + Sulf^- \leftrightarrow ZnSulf^+ + Sulf^-$ e $ZnSulf^+ + Sulf^- \leftrightarrow ZnSulf_2$.

Após análise das Figuras 7 e 8 é possível notar que a absorção aumenta com a adição de $Zn(NO_3)_2$ para o comprimento de onda de 365 nm enquanto decresce para o comprimento de onda de 320 nm, a banda a 365 nm corresponde a absorção do complexo formado entre o 8-HQS e o zinco(II), enquanto que a banda a 320 nm corresponde a absorção do complexo 8-HQS. Devido ao fato de ter um excesso de 8-HQS, a estequiometria observada é (1:2) metal ligante, respectivamente, figura 6.

As concentrações de $Zn(II)/8-HQS$ utilizadas para o experimento foram $2,5 \times 10^{-4} / 5 \times 10^{-4} M$ respectivamente.

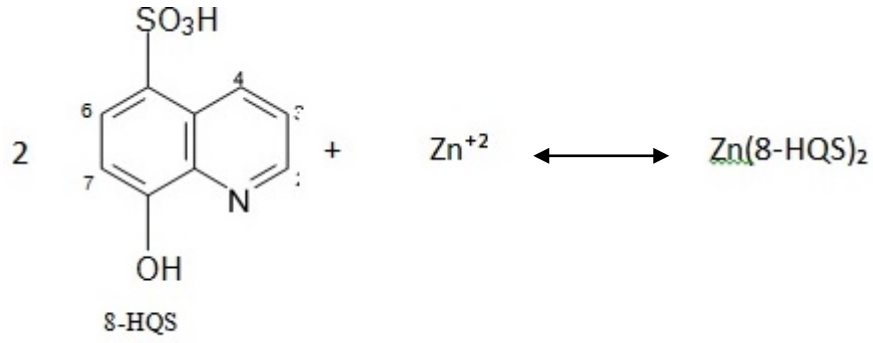


Figura 6- Equação pela complexação de 8-HQS/Zn⁺² (2:1).

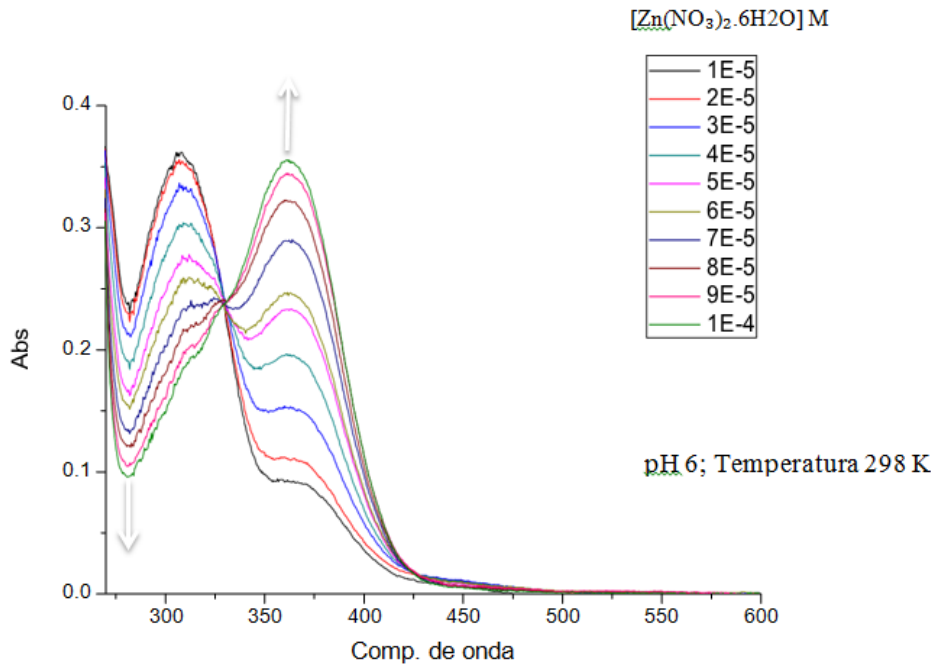


Figura 7 - espectro de absorção do complexo Zn(II)/8-HQS na presença de várias concentrações de zinco.

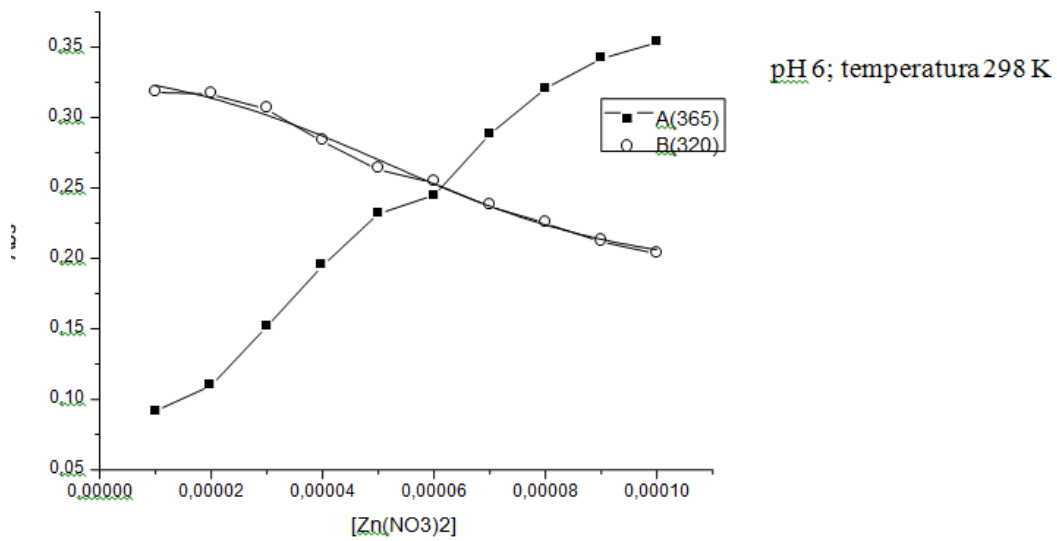


Figura 8 - Representação da variação da absorbância a 365 e 320 nm em função da concentração de zinco

4.2- Estudo por Espectroscopia de Fluorescência do Efeito de DTAB no Complexo

Como pode ser observado nas figuras 10 e 11, indica que nas primeiras adições de DTAB, houve uma diminuição da intensidade de fluorescência o que pode ser atribuído ao fato competição entre o Zn^{+2} e o DTAB pelo 8-HQS, formando $Zn(8-HQS)_2$ e $DTA(8-HQS)$, pois o $DTA(8-HQS)$ apresenta pouca fluorescência o que acarreta o decaimento da intensidade. Em contrapartida tem a formação do complexo $Zn(8-HQS)_2$ que aumenta a fluorescência. Nas figuras 6 e 8 está representado as reações de competição.

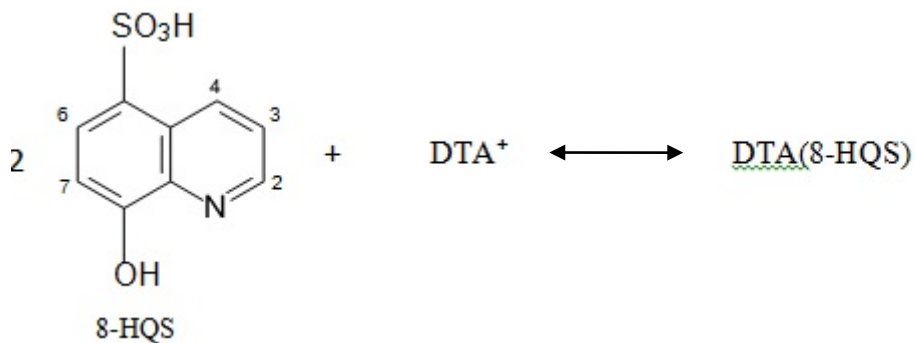


Figura 9- Representação da interação entre DTA^+ e 8-HQS

A partir de $[3E-3]$ M de DTAB a intensidade começa a aumentar a valores superiores ao $Zn(II)/8.HQS$, o que mostra a presença do complexo de $Zn(II)/8-HQS$ em agregados de DTAB. A concentração micelar crítica do DTAB é de $1,56E^{-2}$, acima a ela observa-se um declínio da intensidade, este é atribuído a formação de micelas e interação entre o DTA^+ e o 8-HQS, Figura 11. Observa-se ainda o aparecimento de uma banda em 420 nm (figura13) ela representa a interação do número de DTAB com o 8-HQS, por isso ela tem um aumento de intensidade.

As concentrações finais de $Zn(II)/8-HQS$ utilizadas para o experimento foram $5 \times 10^{-5} / 1 \times 10^{-4}$ M respectivamente.

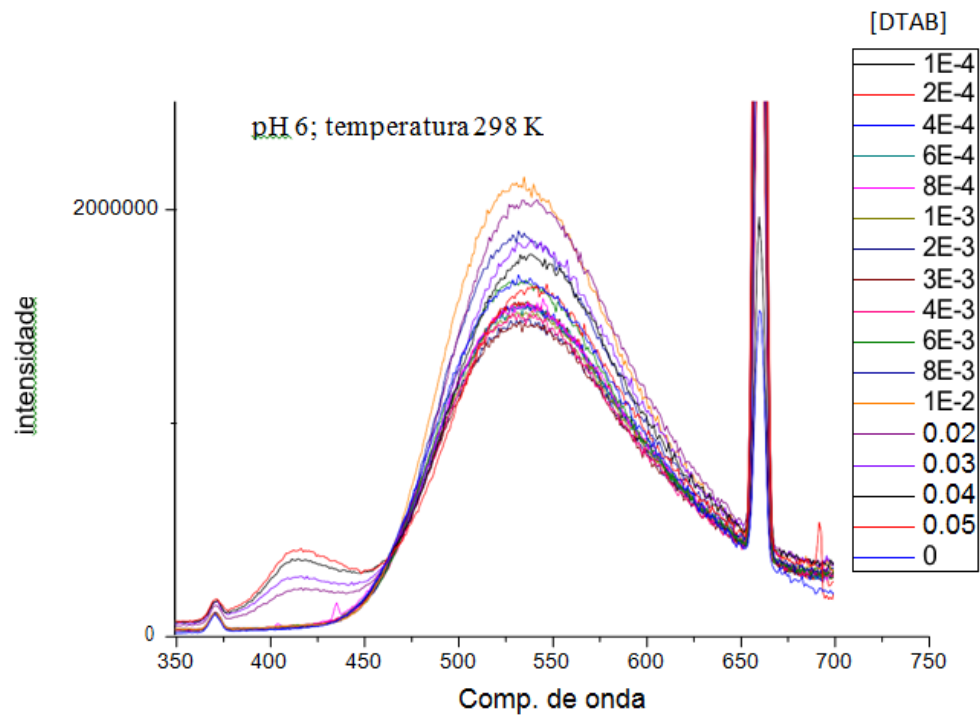


Figura 10 - Espectro de emissão de fluorescência de uma solução de 8-HQS na presença de várias concentrações de DTAB.

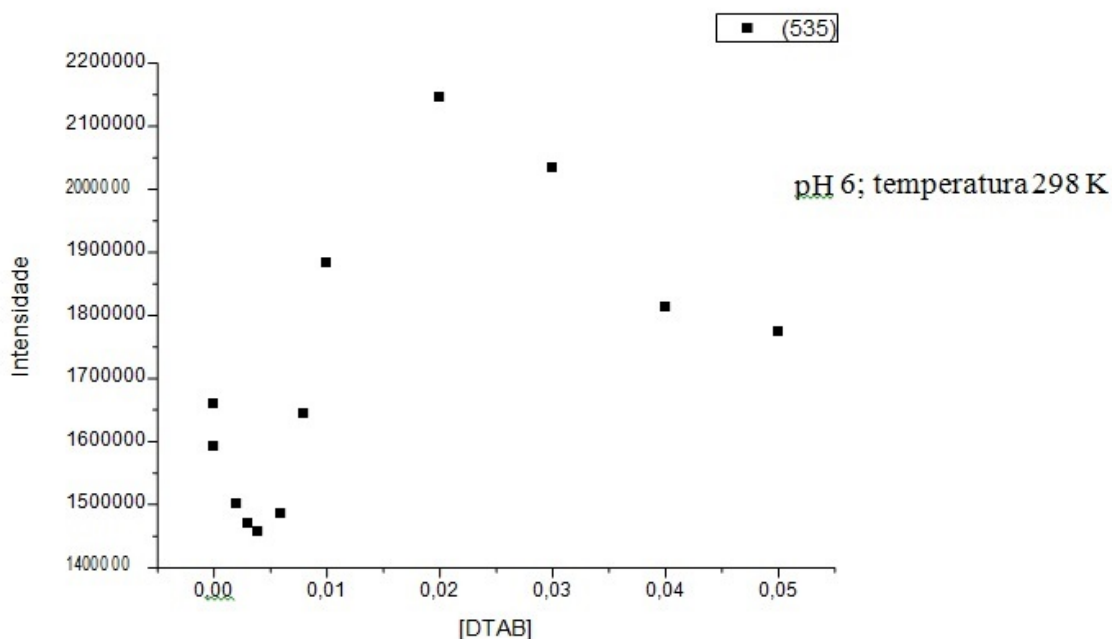


Figura 11 - Espectro da intensidade em função da adição de DTAB.

4.3- Condutividades Elétricas

O condutivímetro mede a condutividade elétrica total, mas os efeitos das concentrações do DTAB livre e complexado são diferentes. A fração livre vai formar micelas a concentração micelar crítica (cmc) do tensoativo e a parte que complexou com o Zn(8-HQS)_2 apresenta uma cmc diferente. A diferença entre o valor de CMC com e sem Zn(8-HQS)_2 corresponde a quantidade de DTAB complexada ao Zn(8-HQS)_2 .

A interação do complexo com o DTAB é maior do que com o ligando 8-HQS, pois a força iônica aumenta, assim a concentração micelar crítica do complexo ($\text{Zn}^{2+}/8\text{-HQS}$) com o surfactante deve ser menor ou igual a cmc do DTAB puro. No entanto o que acontece como pode ser visto na tabela 1 é o inverso a concentração micelar crítica observado do 8-HQS/Zn/DTAB é ligeiramente superior a do DTAB puro. Os valores da cmc com e sem o complexo Zn(8-HQS)_2 não há muita diferença, como pode ser visto na tabela 1, o que demonstra que o complexo tem pouca influência na cmc, também sugere que a estrutura micelar no DTAB puro e no tensoativo com Zn(8-HQS)_2 é a mesma.

As concentrações de $\text{Zn(II)}/8\text{-HQS}$ utilizadas para o experimento foram $2,5 \times 10^{-4} \text{M}$ e $4,5 \times 10^{-4} \text{M}$ respectivamente.

Tabela 1- cmc DTAB e cmc 8- HQS: Zn (2:1) com DTAB.

Temperatura (°C)	CMC 8- HQS: Zn (2:1)+DTAB	Erro cmc	cmc DTAB	Erro cmc
25	0,0159	1,24E-04	0,01429	3,21E-4
30	0,0159	4,13E-04	0,01461	3,84E-4
35	0,0162	6,30E-04	0,01508	2,49E-4
40	0,0167	8,38E-04	0,01542	2,58E-4

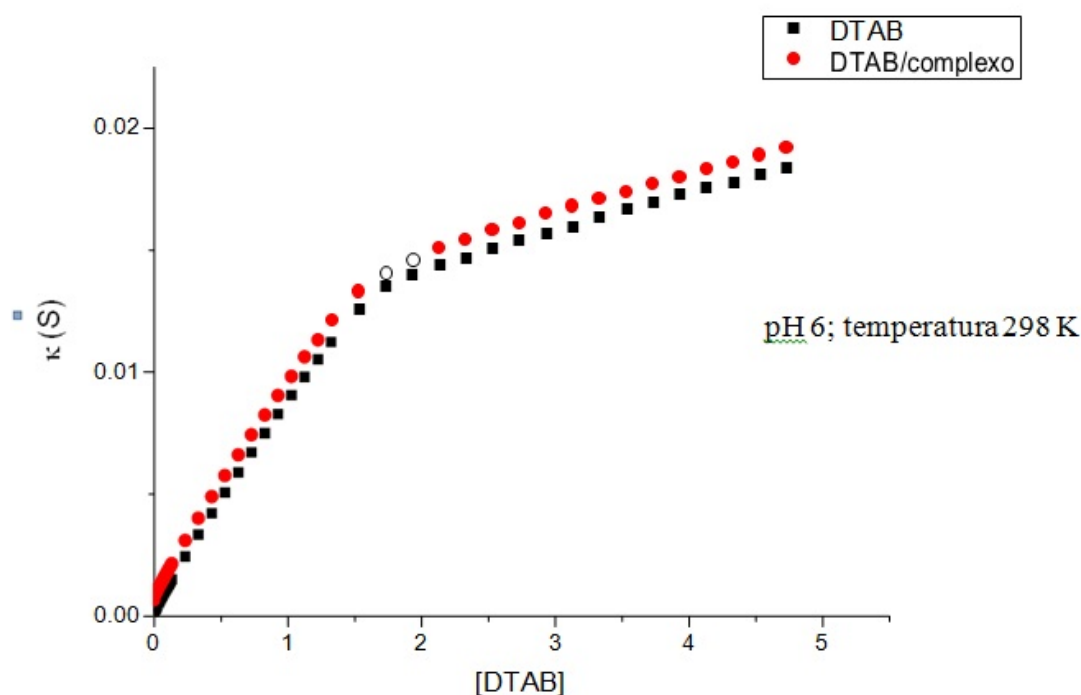


Figura 12- Representação da variação da condutância em função da concentração de DTAB.

Como pode ser visto na figura 12, não foi possível observar a interação do complexo com o DTAB, técnica de condutividade elétrica quando envolve espécies de tensoativos está condicionada a vários fatores que podem alterar seus valores, como a solução envolvida, os íons envolvidos, temperatura, entre outros fatores. No entanto a interação do Zn(II)/8-HQS com o surfactante foi vista na espectroscopia de fluorescência.

4.4- Espectros de Ressonância Magnética Nuclear

No esquema I, Figura 13 e Esquema 2 representam-se, respectivamente, de forma esquemática a molécula de 8-HQS numerada, a geometria otimizada do complexo $[Zn(HQS)_2(H_2O)_2]^{2-}$ e ainda esquematicamente a molécula de DTAB numerada.

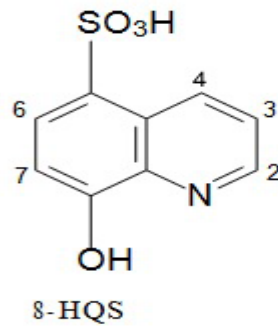


Figura 13- Fórmula 8-HQS

Esquema I

DTAB $n=12$; CMC $1,56 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$

6' 5' 4' 3' 2' 1'

Esquema II

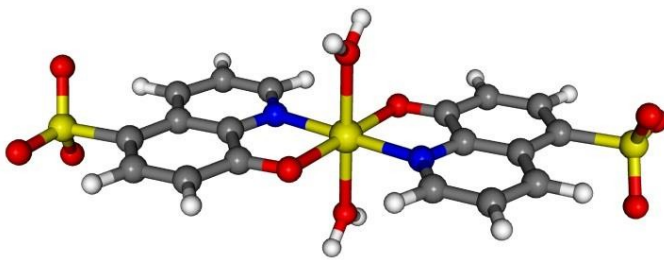


Figura 14-Geometria otimizada do complexo $[\text{Zn}(\text{HQS})_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ (DFT (B3LYP/6-311G(d,p))). Fonte: Ramos (2011).

Obtiveram-se espectros RMN de ^1H e ^{13}C de soluções de $\text{Zn}^{2+}/8\text{-HQS}$ 5:10 mmol dm^{-3} e de $\text{Zn}^{2+}/8\text{-HQS}/\text{DTAB}$ 5:10:20 mmol dm^{-3} poradição da quantidade adequada de DTAB à primeira solução.

Na Figura 15 observa-se que poradição de DTAB à solução de $\text{Zn}^{2+}/8\text{-HQS}$ 5:10 mmol dm^{-3} , onde se detectamos sinais do complexo 1:2 (metal:ligando), de acordo com Ramos (2011), se observam desvios e simultaneamente um alargamento de todos os sinais. Os desvios são mais acentuados para os sinais correspondentes aos prótons H-3, H-6 e H-7. Na Figura 16, podem observar-se os sinais do DTAB na mesma solução (na presença do complexo) e comparar com os sinais de DTAB na ausência do complexo. Os sinais do DTAB sofrem, na presença do complexo, desvios para frequências mais baixas e alargamentos que são mais pronunciados na extremidade da molécula onde se situa a carga positiva.

Tais observações são compatíveis com o estabelecimento de interações eletrostáticas entre o complexo de $\text{Zn}/8\text{-HQS}$ que tem carga 2- com o DTAB, através da extremidade de carga positiva da molécula do tensioativo. A região do complexo de $\text{Zn}/8\text{-HQS}$ que parece mais afetada parece corresponder à região próxima do grupo sulfonato, de acordo com os desvios observados para os prótons H-3, H-6 e H-7.

Os correspondentes espectros de ^{13}C , embora menos sensíveis ao estabelecimento da interação eletrostática, confirmam tal hipótese, mostrando um alargamento considerável dos sinais do complexo na presença de DTAB (Figura 14) e também, embora de uma forma muito menos expressiva, se observa na Figura 15 para o sinal C-2' (próximo da extremidade da molécula onde se situa a carga positiva da molécula), na presença do complexo, um desvio para frequências mais baixas devido a interação eletrostática com o nitrogênio. O alargamento na presença do DTAB pode ser resultado da restrição do movimento, os coeficientes de difusão são mais lentos o que evidencia que o complexo está incorporado na micela, logo comprova a interação do complexo com o DTAB.

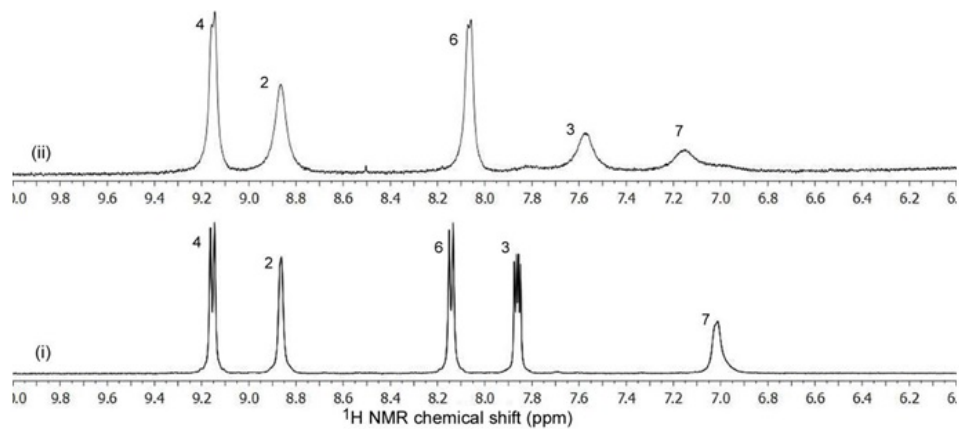


Figura 15- Espectros RMN de ^1H (expansão de 6-10 ppm) de uma solução em D_2O de (i) $\text{Zn}^{2+}/8\text{-HQS}$ 5:10 mmol dm^{-3} , $\text{pH}^* 6,1$ e de (ii) uma solução, em D_2O , de $\text{Zn}^{2+}/8\text{-HQS}/\text{DTAB}$ 5:10:20 mmol dm^{-3} , $\text{pH}^* 6,0$, temperatura 298 K.

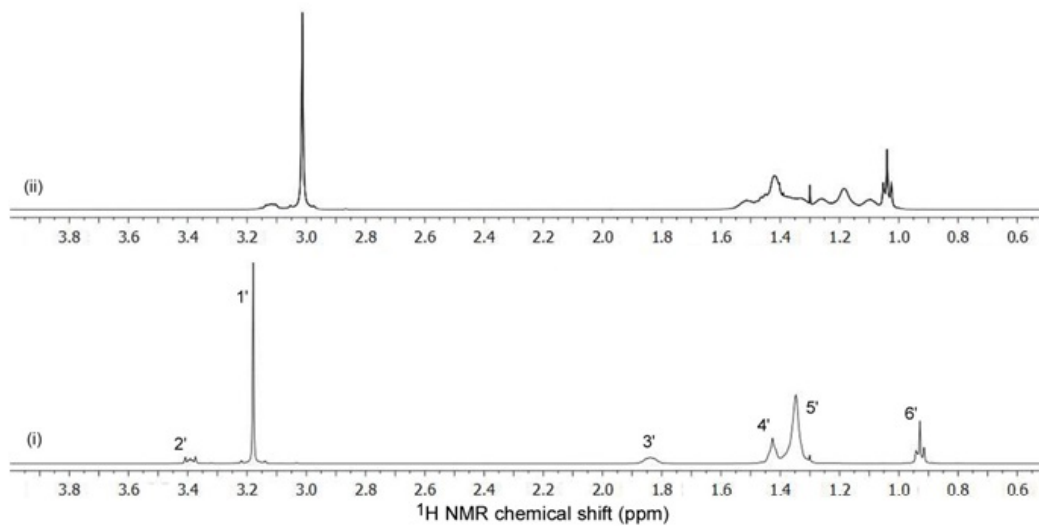


Figura 16- Espectros RMN de ^1H (expansão de 0,5-4 ppm) de uma solução em D_2O de (i) DTAB 20 mmol dm^{-3} , $\text{pH}^* 6,1$ e de (ii) uma solução, em D_2O , de $\text{Zn}^{2+}/8\text{-HQS}/\text{DTAB}$ 5:10:20 mM , $\text{pH}^* 6,0$, temperatura 298K.

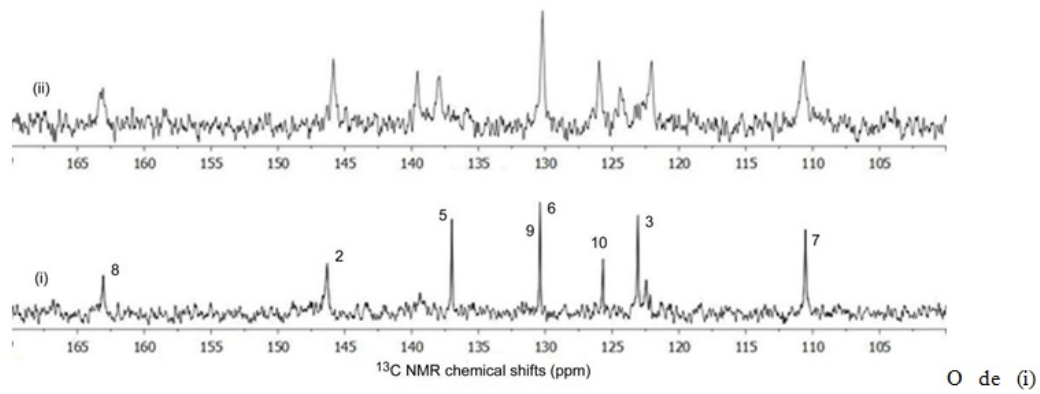


Figura 17 - Espectros RMN de ^{13}C (expansão de 5-80 ppm) de uma solução em D_2O de (i) DTAB 20 mmol dm^{-3} , $\text{pH}^* 6,1$ e de (ii) uma solução, em D_2O , de $\text{Zn}^{2+}/8\text{-HQS}/\text{DTAB}$ 5:10:20 mM, $\text{pH}^* 6,0$, temperatura 298 K.

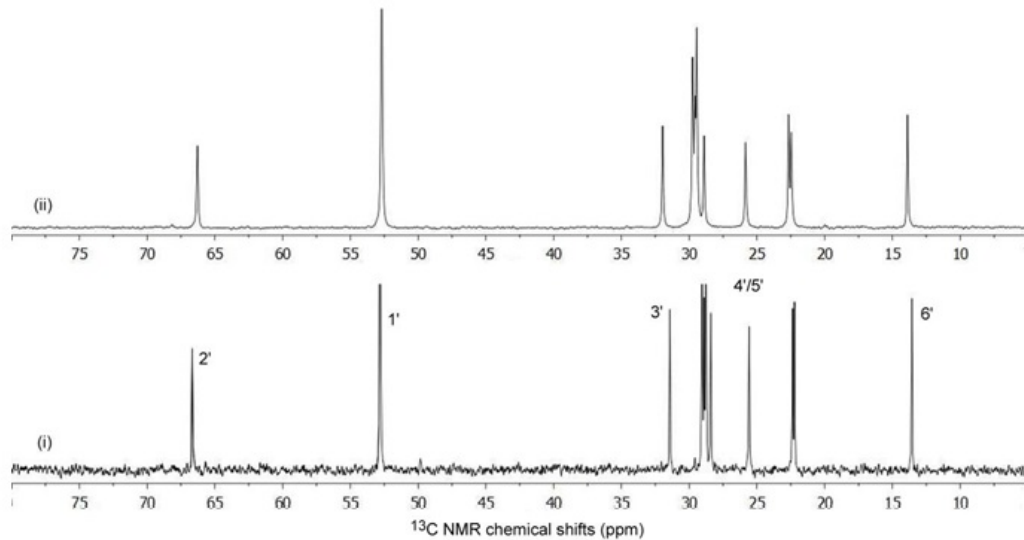


Figura 18 - Espectros RMN de ^{13}C (expansão de 100-190 ppm) de uma solução em D_2O de (i) $\text{Zn}^{2+}/8\text{-HQS}$ 5:10 mmol dm^{-3} , $\text{pH}^* 6,1$ e de (ii) uma solução, em D_2O , de $\text{Zn}^{2+}/8\text{-HQS}/\text{DTAB}$ 5:10:20 mmol dm^{-3} , $\text{pH}^* 6,0$, temperatura 298 K.

5. CONCLUSÃO

O presente estudo teve como objetivo geral foi estudar a interação do complexo $Zn^{+2}/8\text{-HQS}$ com o DTAB.

Os resultados encontrados por meio dos procedimentos metodológicos de levantamentos bibliográficos indicam que por meio de pesquisas em portais e plataformas confiáveis tais como: Scielo, Biblioteca da Uenf, BIREME e etc., é possível encontrar artigos científicos, teses, monografias que puderam ser classificados cujo conteúdo sendo relevante para dar sustentação a este assunto. Por meio do estudo literario conseguiu-se entender como funciona a espectroscopia, por exemplo a espectroscopia de UV/Visível para Rendell (1987), consiste nas transições electrónicas que ocorrem devido à absorção de radiação eletromagnética por átomos ou grupos funcionais específicos na molécula e para Skoog (2012), é uma técnica quantitativa, uma vez que a radiação absorvida por uma espécie (absorvância) depende da sua concentração na amostra, esta relação é representada lei de Beer-Lambert em uma fórmula explicitada neste trabalho no subcapítulo: 2.5 A técnica da Espectroscopia de Absorção UV/Visível.

Da parte metológica ainda pode afirmar que foram realizados estudos com o ligando aniônico 8-HQS e o zinco na presença do surfactante catiônico DTAB, por intermédio das técnicas de RMN, UV/Visível, fluorescência e condutividade elétrica.

Portanto, pode-se inferir após a conclusão da pesquisa que o Zn^{+2} complexou com o ligando 8-HQS para formar o complexo 1:2 a pH próximo de 6, tal interação foi visualizada com o auxílio da absorção UV/Visível.

Através do espectro de fluorescência foi possível verificar a interação do DTAB com o complexo, notou-se a formação de micelas, além da diminuição e posterior aumento da fluorescência devido a interação do DTA(8-HQS) e a formação do complexo $Zn(8\text{-HQS})_2$ que eleva fluorescência, tem-se competição pelo 8-HQS.

Com o auxílio do RMN, foi possível confirmar a interação do surfactante com $Zn(8\text{-HQS})_2$, pois visualizou-se um alargamento das bandas com o tensioativo, o que sugere que o complexo está incorporado na micela.

A condutividade elétrica quando envolve espécies de tensioativos está condicionada a vários fatores que podem alterar seus valores, como a solução envolvida, os íons envolvidos, temperatura, entre outros fatores. No entanto a interação do $Zn(8\text{-HQS})_2$ com o surfactante foi vista na espectroscopia de fluorescência.

Utilizando o UV/Visível, Fluorímetro e o RMN ficaram perceptíveis a interação hidrofóbica, evidenciando a formação do complexo e a influência do tensoativo.

As inferências acima descritas devem ser analisadas dentro de seu contexto, considerando algumas limitações do estudo. Os resultados não são conclusivos visto que o objetivo principal do trabalho foi realizado, no entanto existem experiências que necessitavam ser repetidas, um trabalho futuro, para uma melhor análise.

Percebeu-se que há a possibilidade de aprofundamento sobre o tema, porquanto há muitas experiências que necessitavam de repetição. Uma proposta para estudos futuros é a realização de pesquisas sobre os estudos do efeito de DTAB com variação da concentração do complexo $Zn(8-HQS)_2$, medidas dos tempos de vida de fluorescência, e outra proposta são os estudos com tensoativos catiónicos com comprimentos de cadeia diferentes (C10, C14, C16), de forma a garantir maior robustez à discussão.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

BERLMAN, Isadore. **Handbook of florescence spectra of aromatic molecules**. Elsevier, 2012.

BURROWS, H. D., Pereira M.M., **Química síntese e estrutura uma abordagem prática**. Lisboa: Escolar Editora, 2006.

CONSTABLE, Edwin C. et al. Structural characterisation of rac-bis (2, 2'-bipyridine)(2, 5-dipyridylpyrazine) ruthenium (II) hexafluorophosphate; a key building block for metallodendrimers. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 4, n. 12, p. 749-752, 2001.

FALLER, Peter; HUREAU, Christelle. Bioinorganic chemistry of copper and zinc ions coordinated to amyloid- β peptide. **Dalton Transactions**, n. 7, p. 1080-1094, 2009.

FREITAS, Adilson Alves de. **Estudos de incorporação de solutos não-iônicos em micelas de detergentes zwitteriônicos**. 2001. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

GILL, Victor M. S. e Geraldês, Carlos F. G. C., **Ressonância Magnética Nuclear – Fundamentos, Métodos e Aplicações**, Fundação Calouse Gulbenkian, 1987.

KASEMAN, Derrick; et.al.**MNR:Introduction**.UC Davis ChemWiki is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial-Share Alike 3.0 United States License. 13, October, 2016. Acessado em outubro de 2016. Disponível em: <<http://chem.libretexts.org/@api/deki/pages/1834/pdf/NMR%253A%2bIntroduction.pdf?stylesheet=default>>

LAKOWICZ, Joseph R. (Ed.). **Principles of fluorescence spectroscopy**. Springer Science & Business Media, 2013.

PALMEIRA, José Valério do Nascimento. **Desenvolvimento e otimização de um sensor de fibra óptica para determinação da concentração de oxigênio**. 2009. Tese de Doutorado. FCT-UNL.

PRODANOV, Cleber Cristiano; FREITAS, Ernani Cesar de. Metodologia do trabalho científico. **Novo Hamburgo: Feevale**, 2009.

RAMOS, M. Luísa et al. NMR, DFT and luminescence studies of the complexation of Zn (II) with 8-hydroxyquinoline-5-sulfonate.**Dalton Transactions**, v. 40, n. 44, p. 11732-11741, 2011.

RENDELL, David; MOWTHORPE, David J. **Fluorescence and phosphorescence spectroscopy**. Published on behalf of ACOL, London by Wiley, 1987.

RIZZATTI, Ivanise M^a; ZANETTE, Dilson R.; MELLO, Ligia C. Potenciometric determination of the critical micellar concentration of the surfactants: a new methodological application in the Chemical learning. **Química Nova**, v. 32, n. 2, p. 518-521, 2009.

SKOOG, D. A. et al. Fundamentos de Química Analítica-Tradução da 8^a edição norte-americana, ed. C.**Learning**, 2010.

SACKSTEDER, L., et al..Long-lived, highly luminescent rhenium(I) complexes as molecular probes:intraand intermolecular excited-state interactions.**Journal of the American Chemical Society**. 2002, (18): p. 8230-8238.

VALEUR, Bernard; BERBERAN-SANTOS, Mário Nuno. **Molecular fluorescence: principles and applications**. John Wiley & Sons, 2012.

7. ANEXO

7.1 Condutividades elétricas

Foram realizados experimentos a diferentes temperaturas, para melhor observar a interação do complexo com o tensoativo.

Pode-se concluir analisando as figuras 19 e 20, na 20 onde não há adição de complexo o ponto da concentração micelar crítica é mais evidente, a partir da cmc a condutividade elétrica aumenta mais lentamente o que sugere uma diminuição das forças eletrostáticas. Já na figura 18 com a adição do complexo a quebra no gráfico na concentração micelar crítica não é muito evidente, a partir deste ponto as forças eletrostáticas é pouco maior do que na figura 19. Como pode ser observado na figura 18 não há evidência para uma interação eletrostática aparente para baixas concentrações de DTAB, isto pode ter ocorrido, pois além de forças eletrostáticas tem também hidrofóbicas como ficou evidenciado nas técnicas de absorção UV/Visível e Fluorescência e RMN.

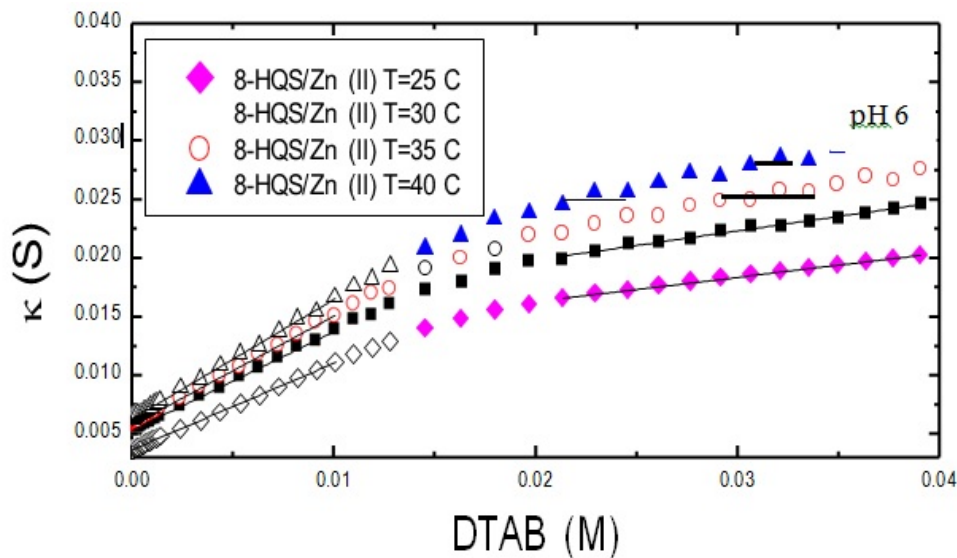


Figura 19- Condutividade do complexo Zn(8-HQS)/DTAB em função do DTAB.

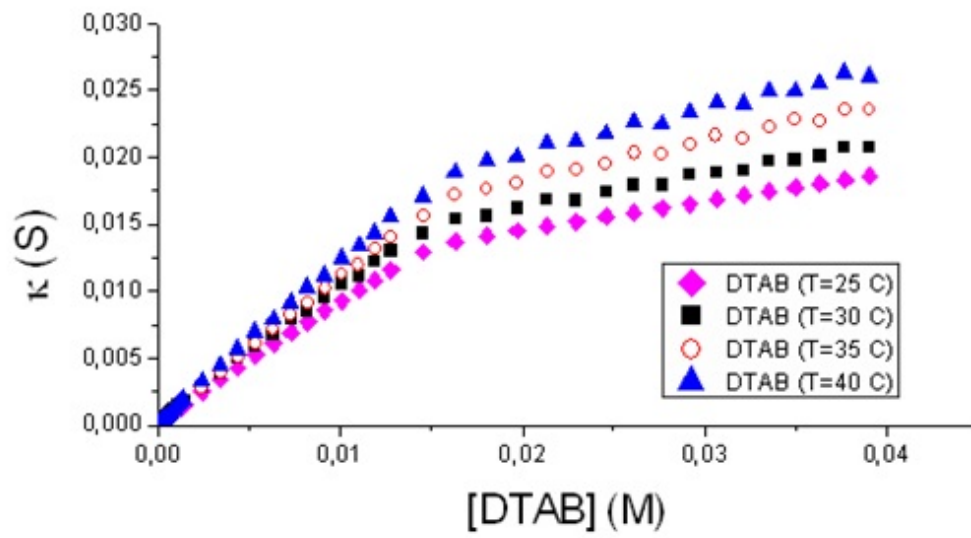


Figura 20- condutividade do DTAB em meio aquoso em função da sua concentração.