

UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
SISBI/UFU

MOU
54
C9331
TES/MEM



1000218906

**SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO FOTOFÍSICO DE
FILMES DE POLIESTIRENO SULFONADO DOPADOS COM Nd³⁺**

Fernando Henrique Cristovan

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação em Química como
parte dos requisitos para obtenção do
título de MESTRE EM QUÍMICA.

Orientador: Prof. Dr. Wellington de Oliveira Cruz

Co-orientadores: Prof. Dr. Alexandre Marletta

Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras

Uberlândia – MG
2004

“Nunca mais ouvi falar nele.
Mas nunca deixei de pensar nele.
Sempre penso nele e sempre vou pensar.
Porque aquele foi o ultimo verão da minha infância.
E, apesar de nunca mais ter visto o que as pessoas estão
pensando.
Ele me deixou um dom duradouro.
O que ele fez foi abrir meus olhos e deixar o futuro entrar.
Eu não trocaria isso, nem um minuto.
Por nada neste mundo”

Stephen King

Dedico este trabalho à João Cristovan,
Sara S. Cristovan, à meus irmãos e
Tatiane M. Arantes



Programa de Pós Graduação em Química- MESTRADO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Instituto de Química
e-mail: cpqquimica@ufu.br
Fone/Fax: 3239-4385

ALUNO: FERNANDO HENRIQUE CRISTOVAN

NÚMERO DE MATRÍCULA: 5022405-8

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: QUÍMICA ORGÂNICA

PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA: NÍVEL MESTRADO

TÍTULO DA DISSERTAÇÃO:

***“Síntese, caracterização e estudo fotofísico
de filmes de poliestireno sulfonado
dopados com Nd³⁺”***

ORIENTADOR: PROF. DR. WELIGNTON DE OLIVEIRA CRUZ

A Dissertação foi **APROVADA** em apresentação pública realizada no Anfiteatro do Bloco X do Campus Santa Mônica em 18 de agosto de 2004 às 09:00 horas, tendo como Banca Examinadora:

NOME:

Prof. Dr. Welington de Oliveira Cruz (IQ/UFU)
(Universidade Federal de Uberlândia)

Prof. Dr. João Marcos Madurro (IQ/UFU)
(Universidade Federal de Uberlândia)

Prof. Dr. Ernesto Chaves P. de Souza (IQ)
(Universidade Federal de São Carlos/SP)

ASSINATURA:

Uberlândia, 18 de agosto de 2004.

Agradecimentos

A Deus por ter me dado forças para superar mais esta etapa de minha vida.

Ao Prof. Dr. Wellington de Oliveira Cruz pela orientação e apoio durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Alexandre Marletta, que de co-orientador passou a ser um grande amigo.

Ao Prof. Dr. Sebastião de Paula Eiras pela amizade e orientação na realização dos experimentos empregando quimiometria.

À Dr.^a Débora T. Balogh, ao Dr. Antonio J. F. de Carvalho e Dr. Alex Magalhães de Almeida pelas contribuições durante algumas discussões.

Ao Grupo de Polímero do IFSC da USP-São Carlos e ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina pelo apoio técnico.

Ao colegas do Grupo de Polímeros e Sistemas Complexos pelo convívio e amizade.

A Eder Alves de Moura pelo desenvolvimento do programa de interfaciamento do espectrofotômetro que facilitou o tratamento dos dados deste trabalho.

À secretaria da Pós-Graduação Isabel e da DIRAC Marina, pelo pronto atendimento, simpatia, competência e agilidade na resolução de todos os problemas.

Aos amigos Erick, Rodrigo, Thiago, Lucas, Eduardo, Daniel, Osmair, Natal, Francislei, Katyuscya, Daniela, Divinomar, dentre outros que aqui não foram citados.

A todos que diretamente ou indiretamente contribuíram de qualquer forma para a realização deste trabalho.

Sumário

Índice de Figura.....	I
Índice de Tabelas.....	III
Lista de Abreviaturas e Símbolos.....	IV
Resumo.....	V
Abstract.....	VI
1. Introdução.....	1
1.1. Materiais Luminescentes.....	1
1.2. Terras Raras ou Lantanídeos.....	1
1.3. Propriedades gerais dos elementos terras-raras.....	7
1.4. Propriedade óticas dos íons lantanídeos (Ln^{3+}).....	9
1.4.1. Cor e espectros.....	9
1.5. Neodímio o novo-gêmeo.....	11
1.6. Matrizes Poliméricas.....	14
1.6.1. Polímeros Iônicos.....	14
1.4.1.1. Polieletrólitos.....	14
1.4.1.2. Ionômeros.....	15
1.6.2. Preparação de poliestireno sulfonado.....	16
1.6.2.1. Preparação dos ionômeros de poliestireno sulfonado.....	17
1.7. Métodos Quimiométricos.....	18
1.7.1. Método Univariado.....	21
1.7.2. Método Planejamento Fatorial.....	21
1.7.2.1. Superfície de resposta.....	22
1.8. Objetivos.....	24
2. Experimental.....	25
2.1. Generalizações.....	25
2.2. Procedimento Experimental.....	27
2.2.1. Tentativa do preparo do Nd-PSS utilizando-se misturas dos precursores.....	27
2.2.2. Tentativa de síntese do Nd-PSS utilizando-se o cloreto de neodímio e poliestireno sulfonado na forma sódica.....	27

2.2.2.1. Teste de solubilidade do gel.....	28
2.2.3. Síntese do Nd-PSS utilizando o NdCl ₃ e poliestireno sulfonado na forma ácida.....	28
2.2.3.1. Conversão do poliestireno sulfonado da forma sódica para a forma ácida.....	28
2.2.3.2. Síntese dos filmes de poliestireno sulfonado dopados com neodímio.....	29
2.3. Determinação da Concentração do Nd ³⁺ nos filmes de poliestireno sulfonado.....	29
2.4. Otimização da síntese dos filmes de Nd-PSS.....	30
2.4.1. Método univariado.....	30
2.4.2. Superfície de resposta.....	30
2.5. Síntese de ionômeros de poliestireno sulfonado.....	30
2.5.1. Tentativa de síntese dos filmes de Nd-PSS utilizando ionômeros de poliestireno sulfonado.....	31
2.6. Determinação da proporção da reação de formação do Nd-PSS.....	31
3. Resultados e Discussão.....	32
3.1. Síntese do Nd-PSS.....	32
3.1.1. Tentativas de síntese do Nd-PSS utilizando-se o NdCl ₃ e o Na-PSS.....	32
3.1.1.1. Teste de solubilidade dos géis (Nd-PSS).....	32
3.1.2. Síntese do Nd-PSS utilizando-se o NdCl ₃ e H-PSS.....	34
3.2. Determinação da concentração de Nd ³⁺	36
3.3. Otimização da síntese dos filmes de Nd-PSS.....	40
3.3.1. Método Univariado.....	40
3.3.2. Método da Superfície de Resposta.....	46
3.4. Síntese de ionômeros de PSS.....	49
3.4.1. Síntese dos filmes de Nd-PSS utilizando ionômeros de PSS.....	50
3.5. Caracterização dos filmes de Nd-PSS.....	51
3.5.1. Determinação da proporção molar da reação entre o NdCl ₃ e o H-PSS.....	51
3.5.2. Espectros de absorção no UV-Vis-IR dos filmes de Nd-PSS	54
3.5.3. Espectro de infravermelho dos filmes de Nd-PSS.....	57
3.5.4. Luminescência no UV-Vis.....	58
3.5.5. Luminescência no Infravermelho.....	60
4. Conclusões.....	62

5. Sugestões para Trabalhos Futuros.....	63
6. Referências Bibliográficas.....	64
Apêndice 1: Espectros dos filmes de Nd-PSS utilizados no Método Univariado.....	70
Apêndice 2: Espectros dos filmes de Nd-PSS utilizados na construção da Superfície de Resposta	76
Apêndice 3: Filmes feitos para se estimar a proporção molar de H-PSS e Nd ³⁺	80

Índice de Figuras

Figura 1.1: Fluxograma com o isolamento e descobridores dos respectivos elementos terras-raras, a partir do mineral Gadolinita.....	3
Figura 1.2: Fluxograma com o isolamento e descobridores dos respectivos elementos terras-raras, a partir do mineral Cerita	5
Figura 1.3: Diagrama dos níveis de energia do Nd^{3+}	12
Figura 1.4: Níveis de energia do Nd^{3+} (esquerda); o desdobramento destes níveis em três tipos de simetrias (centro); os espectros de absorção (direita acima) e emissão (direita abaixo) resultante do íon Nd^{3+} em matriz vítreia.....	13
Figura 1.5: Reação de formação do sulfato de acetila e sulfonação do poliestireno.....	15
Figura 2.1: Esquema do recipiente utilizado no preparo dos filmes de Nd-PSS e suas respectivas dimensões.....	25
Figura 2.2: Esquema do suporte utilizado nas leituras dos espectros de UV/Vis e suas respectivas dimensões.....	26
Figura 3.1: Esquema proposto para a preparação do Nd-PSS.....	35
Figura 3.2: Fotos ilustrativas dos filmes de poliestireno sulfonado dopados com Nd^{3+}	35
Figura 3.3: Estrutura proposta para o Nd-PSS.....	35
Figura 3.4: Espectros normalizados de absorção no UV/Vis do H-PSS 3×10^{-3} mol.L ⁻¹ e do NdCl_3 20×10^{-3} mol.L ⁻¹	36
Figura 3.5: Curva analítica de calibração do cloreto de neodímio em água, tomando-se como máximo de absorção o pico no comprimento de onda de 795 nm.....	37
Figura 3.6: Reação do Nd-PSS com o HCl onde ocorre a troca do Nd^{3+} pelo H^+	38
Figura 3.7: Curva de calibração do cloreto de neodímio em ácido clorídrico 1,0 mol.L ⁻¹ , tomando-se como máximo de absorção o pico em 795 nm.....	38
Figura 3.8: Espectro de UV-Vis-IR dos filmes de Nd-PSS e de suas respectivas soluções em ácido clorídrico.....	40
Figura 3.9: Dependência de incorporação de íons Nd^{3+} , com o aumento da concentração de NdCl_3 utilizada no preparo dos filmes.....	42

Figura 3.10: Modelo de incorporação de neodímio no PSS. a) baixas concentrações até 0,6 mol.L ⁻¹ de NdCl ₃ ; b) concentração de 0,6 mol.L ⁻¹ de NdCl ₃ ; c) concentrações acima de 0,6 mol.L ⁻¹ de NdCl ₃	43
Figura 3.11: Diminuição das distâncias entre os Nd ³⁺ com aumento da razão R _{Nd3+/PSS}	45
Figura 3.12: Superfície de resposta descrita pela equação 3.3.....	47
Figura 3.13: Curvas de níveis da superfície de resposta descrita pela equação 3.3, com rendimento máximo de incorporação de 16 % m/m.....	48
Figura 3.14: a) espectros de infravermelho dos ionômeros de poliestireno sulfonados, obtidos por refletância; b) aumento dos espectro de infravermelho dos ionômeros na região de 1800 a 650 cm ⁻¹	50
Figura 3.15: Gráfico da variação contínua, para determinação da proporção molar dos filmes de Nd-PSS.....	53
Figura 3.16: Espectro de absorção UV-Vis-IR da matriz de poliestireno sulfonado.....	54
Figura 3.17: a) Espectro de absorção no UV-Vis-IR de um filme de Nd-PSS contendo 13,92 % m/m de Nd ³⁺ e do NdCl ₃ em solução aquosa (20 x 10 ⁻³ mol.L ⁻¹); b) diagrama de energia para as transições eletrônicas do neodímio na matriz de poliestireno sulfonado.....	55
Figura 3.18: Espectro de absorção do vidro a base de aluminato com 5 % de Nd ₂ O ₃	56
Figura 3.19: I) Espectros de infravermelho de alguns filmes de Nd-PSS, obtidos em pastilha de KBr; II) Aumento dos espectros na região de 1800 a 400 cm ⁻¹ . Onde os filmes foram feitos sob as seguintes condições experimentais: a) H-PSS; b) 0,12 mol.L ⁻¹ de NdCl ₃ ; c) 0,24 mol.L ⁻¹ de NdCl ₃ ; d) 0,48 mol.L ⁻¹ de NdCl ₃ . Todos os filmes foram preparados utilizando-se 0,15 mol.L ⁻¹ de H-PSS.....	57
Figura 3.20: Estrutura do complexo de Nd ³⁺ com o polímero bitiazol-tetratiapentaleno..	59
Figura 3.21: Espectros de emissão dos filmes H-PSS (a) e Nd-PSS (13,92 % de Nd ³⁺)(b) em função do comprimento de onda de excitação de 200 a 400 nm.....	59
Figura 3.22: Espectro de emissão no infravermelho de um filme de Nd-PSS contendo 13,92 % de neodímio.....	60
Figura 3.23: Diagrama parcial de energia para transições no infravermelho do Nd ³⁺	61

Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Principais minerais contendo elementos terras-raras, composição, e os países onde estão localizados os mais importantes depósitos.....	6
Tabela 1.2: Abundância natural (ppm) dos elementos terras-raras na crosta terrestre.....	7
Tabela 1.3: Algumas propriedades dos elementos terras-raras.....	8
Tabela 1.4: Coloração dos íons Ln^{3+}	10
Tabela 1.5: Ionômeros comerciais e experimentais.....	16
Tabela 3.1: Teste de solubilidade dos géis em diferentes solventes.....	33
Tabela 3.2: Concentrações dos precursores utilizadas para o preparo dos filmes e seus respectivos resultados para a concentração de Nd^{3+}	39
Tabela 3.3: Dados para determinação da concentração nos filmes de Nd-PSS.....	41
Tabela 3.4: Condições experimentais, nas quais os filmes foram feitos e os resultados do planejamento 2^3 obtidos para construção da superfície de resposta	46
Tabela 3.5: Volume dos reagentes e tempo utilizado na sulfonação do PS.....	49
Tabela 3.6: Condições experimentais utilizadas no preparo dos filmes e resultados obtidos para estimativa da proporção molar da reação de formação do Nd-PSS.....	52

Lista de Abreviaturas e Símbolos

Abs	: Absorvância
ADN	: Ácido desoxirribonucléico
CGEE	: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos
CMC	: Carboximetilcelulose
E	: Energia
EPR	: Ressonância Paramagnética Eletrônica
IR	: Infravermelho
Ln^{3+}	: Íons Lantanídeos (III)
M_w	: Massa molecular ponderada
PAA	: Poli(ácido acrílico)
PL	: Luminescência
PS	: Poli(estireno)
PSS	: Poli(estireno sulfonado)
PVC	: Cloreto de poli(vinila)
$R_{\text{Nd}^{3+}/\text{PSS}}$: Razão do número de Nd^{3+} pelo número de moléculas de PSS
TR	: Terras-Raras
u.a.	: Unidades arbitrárias
UV	: Ultravioleta
Vis	: Visível
YAG	: Granada de alumínio e ítrio
α	: Coeficiente de absorção
Δf	: Polarizabilidade de orientação
λ	: Comprimento de onda
ω	: Velocidade angular
[X]	: Concentração de uma espécie presente no processo

Resumo

A área de novos materiais revela sua importância científica, quanto à riqueza dos fenômenos físico-químicos envolvidos, quando relacionados ao desenvolvimento de novos produtos tecnológicos. No caso dos elementos terras-raras (TR), suas aplicações abrangem desde a produção de componentes ópticos, vidros, lâmpadas fluorescentes até equipamentos de energia nuclear. Os lantanídeos são de grande interesse, uma vez que suas propriedades ópticas não dependem muito do material hospedeiro, deste modo a investigação dos íons de TR permite um estudo das propriedades eletrônicas destes materiais, mesmo em estado sólido, sendo que estes sofrem pouca influência do meio em que estão inseridos.

No presente trabalho, foram preparados filmes de poliestireno sulfonado dopados com Nd^{3+} , utilizando-se uma rota sintética simples e economicamente viável. Realizou-se, também, a caracterização química e o estudo fotofísico dos filmes obtidos.

Com o intuito de aprimorar o processo realizou-se a otimização do mesmo aplicando métodos quimiométricos. Estes indicaram as melhores condições experimentais a serem utilizadas no preparo dos filmes e obteve-se, também, o percentual máximo de incorporação de Nd^{3+} de aproximadamente 13,52 %.

Os dados espectroscópicos apresentaram resultados semelhantes aos da literatura. Os espectros de UV-Vis-IR dos filmes mostraram as transições eletrônicas características do Nd^{3+} , sendo que a transição ${}^4\text{I}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2} + {}^2\text{H}_{9/2}$ em 800 nm mostrou-se ser a mais intensa. Os espectros de infravermelho apresentaram um ligeiro alargamento provocado possivelmente pela coordenação do Nd^{3+} com o polímero.

A emissão no infravermelho dos filmes de Nd-PSS mostrou-se semelhante ao do neodímio em outras matrizes vítreas, onde foi evidenciada a emissão do neodímio em 1061 nm (${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$).

Abstract

The new materials sciences are academic important due to their rich physico-chemistry phenomena to the development of new technological equipments. In the case of Rare-Earths (TR), these applications include the production of optical components, glasses, fluorescents lights, nuclear energy equipments and others. The lanthanides are of high interest, once their optical properties are not affected by the host material, and by this way the investigation of the TR ions consent a study of the electronic properties of this materials, even on solid state.

In the present work, was prepared sulfonated polystyrene (PSS) films doped with Neodymium ions (Nd^{3+}), using an easy and economic synthesis route. Was made too a chemistry characterization and the photo-physics study of the films.

With the aim of improve the process, was made an optimization using chemometrics methods. This methods indicates the best experimental condition to the films acquisition and the maximum percentage of incorporation of Nd^{3+} , about 13.52%.

The spectroscopic data presents similar results to the literature. The UV-Vis-IR spectrum presents characteristic electronic transition of the Nd^{3+} , and the $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$ transition at 800 nm was the more intense. The IR spectrum presents an enlargement as a possible result of Nd^{3+} coordination with the polymer.

The IR emission of the Nd-PSS films presents similar to the Neodymium emission in others glasses hosts, where was observed the emission on 1061 nm ($^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$).

1. Introdução

1.1. Materiais Luminescentes

Compostos luminescentes possuem a propriedade de absorver energia quando submetidos a alguma forma de excitação (radiação ultravioleta, raio-X, bombardeamento de elétrons, etc) e convertê-la em radiação emitida em forma de fótons. A luz proveniente de fonte luminescente origina-se da absorção de outras formas de energia que não sejam de origem térmica. Esta radiação eletromagnética pode ser emitida nas regiões do espectro visível, ultravioleta e infravermelho. Tal fenômeno de conversão dessas outras formas de energia para a eletromagnética é conhecido como luminescência^{1,2}.

As propriedades ópticas dos materiais luminescentes dependem de sua composição e estrutura, mas as características morfológicas são igualmente importantes para aplicações tecnológicas específicas³.

Os materiais luminescentes possuem várias aplicações, tais como: fósforos para lâmpadas, tubos para raios catódicos, laser e guias de ondas⁴. No setor de visualização de imagens, os materiais eletroluminescentes, processados como filmes finos, têm apresentado um grande interesse para o desenvolvimento de telas planas⁵.

Alguns materiais luminescentes têm em sua composição terras-raras (TR), estes possuem muitas aplicações tecnológicas e são, portanto, amplamente utilizados na indústria. Devido a estes fatos os TR movimentam um mercado de dois bilhões de dólares por ano, segundo Alfred Leoroy Trujillo, consultor do Centro de Gestão e Estudos Estratégicos (CGEE), ligado ao Ministério de Ciência e Tecnologia^{6,7}.

1.2. Terras Raras ou Lantanídeos

Os elementos compreendidos entre o Lantânio e o Lutécio (nímeros atômicos de 57 a 71) são conhecidos como lantanídeos ou terras raras. O termo terras raras deve-se à descoberta tardia, no final do século XVIII, de um novo minério e à grande dificuldade encontrada na separação dos seus constituintes. Deste novo minério foi isolado um novo óxido ou “terra” chamado inicialmente de gadolinita. O tratamento deste levou ao isolamento dos elementos Ítrio, Gadolínio, Itérbio, Lutécio, Túlio e Disprósio. Em 1751 na

Suécia A. F. Cronstedt descobriu um novo mineral pesado, denominado de Cerita. Em 1803 M. H. Klaproth na Alemanha e independentemente na Suécia J. J. Berzelius e W. Hisinger isolaram um novo óxido chamado de Céria, em homenagem ao asteróide Ceres. A subsequente análise da Céria resultou nos elementos Cério, Lantânio, Gadolínio, Samário, Európio, Praseodímio e Neodímio. Finalmente em 1947, deu-se a descoberta do Promécio^{8,9}.

O tenente do exército sueco, C. A. Arrhenius em 1787, descobriu o minério que foi batizado com o nome de Gadolinita. Após sua descoberta foi separado um novo minério denominado Ytria, por J. Gadolin, do qual foi extraído o Ítrio, a primeira terra-rara a ser isolada. Da Ytria ainda foram separados dois novos minérios por Gadolin, o Velho Érbia e o Velho Térbia. Em 1860, N. J. Barlin separou o Novo Érbia do Velho Térbia. Delafontaine, em 1878 isolou do Velho Érbia o Novo Térbia, na seqüência este mesmo pesquisador separou o elemento Térbio e em 1880 foi extraído, por Marignac, deste mesmo mineral o elemento Gadolínio⁹.

N. J. Barlin além de obter o Novo Érbia, extraiu deste dois novos minerais o Ytérbia e o Érbia. Do mineral Ytérbia foram separados os elementos Itérbio, por Marignac em 1878, no ano seguinte o Escândio, por L.F. Nilson, e por fim em 1907 G. Urbain e colaboradores separaram o Lutécio. Do mineral Érbia, P. T. Cleve em 1879, obteve o Érbio e mais um novo mineral denominado Homia, deste último foram isolados mais três elementos terras-raras, Hólvio e Túlio, ambos descobertos por Cleve em 1879, e o Disprósio por Boisbaudran em 1886. A figura 1.1 apresenta o cronograma das descobertas e obtenção das terras-raras a partir do mineral Gadolinita^{8,9}.

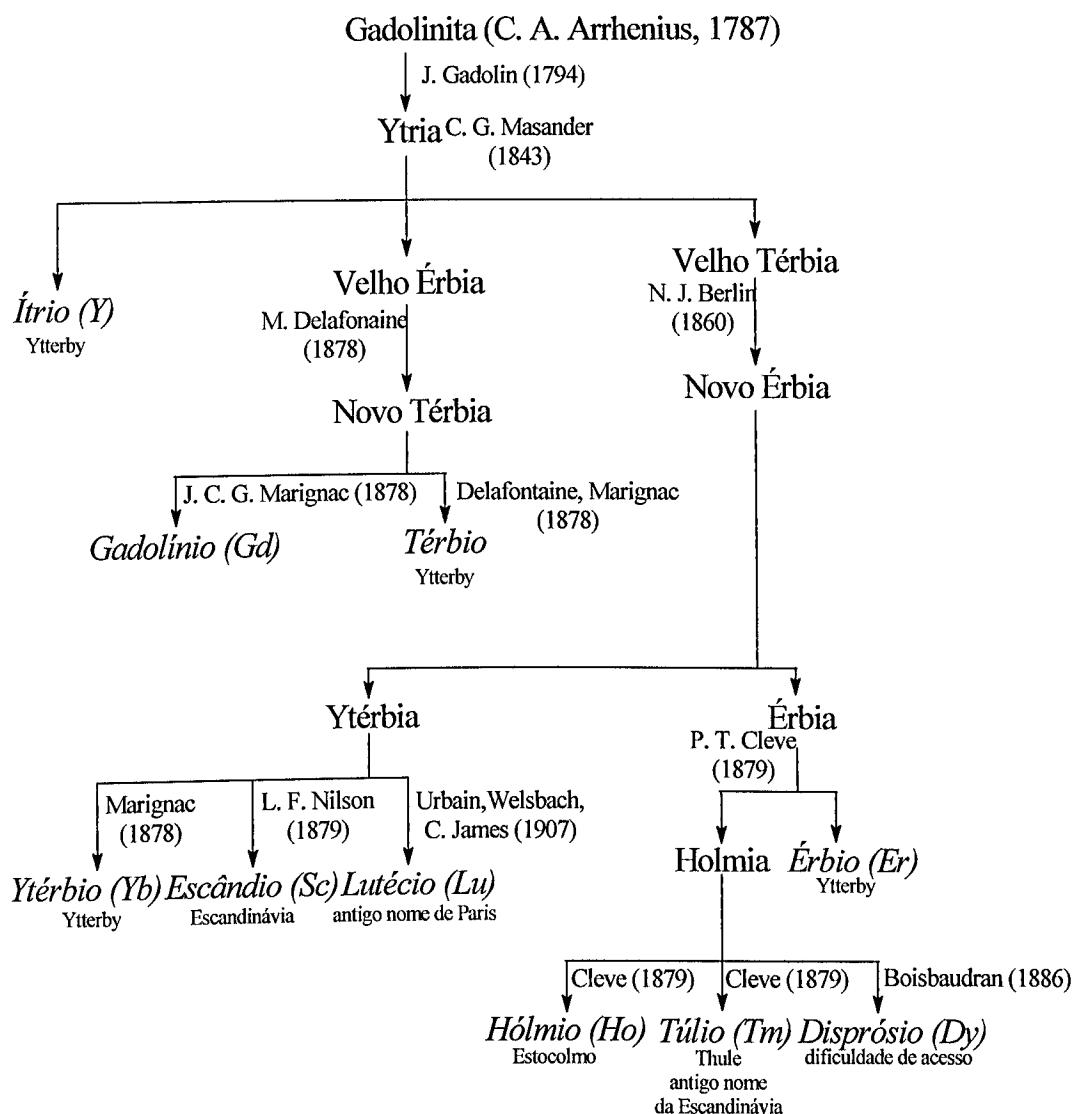


Figura 1.1: Fluxograma com os descobridores dos respectivos elementos terras-raras, a partir do mineral Gadolinita^{9,10}.

Do mineral Cerita, como citado anteriormente, foi extraído o restante dos elementos terras-raras. Este mineral foi descoberto em 1751 pelo sueco A. F. Cronstedt. No entanto, a Cerita esperou 52 anos para que fosse realizada a separação de seus componentes. Da Cerita, Berzelius extraiu a Céria e desta o elemento Cério em 1814. Masander trabalhou três anos (1839-41) para conseguir obter o Lantânio (significa ficar escondido), e o mineral Didímia. Em 1879 Boisbaudran extraiu o mineral Samária e neste mesmo ano isolou o

elemento Samário. Ainda da Samária, Demarçay trabalhou durante cinco anos (1896-01) para conseguir o elemento Európio. Em 1885 do mineral Didímia, Boisbaudran obteve o Gadolínio. Welsbach, neste mesmo ano, isolou da Didímia o Neodímio e o Praseodímio.

Faltava ainda um elemento para completar a família dos lantanídeos, que foi previsto em 1902 e somente obtido em 1947 por fissão do ^{235}U . Este processo possibilitou a obtenção do elemento de número atômico 61, batizado de Promécio (em homenagem ao personagem mitológico Prometeu, que roubou o fogo dos Deuses e ensinou aos homens como fazê-lo) por J. A. Marinsky e colaboradores.

Vale a pena ressaltar que, da descoberta da Gadolinita (1787) até a separação total de seus componentes (1907), mais um século se passou. A figura 1.2 apresenta o cronograma das terras-raras obtidas a partir da Cerita¹⁰.

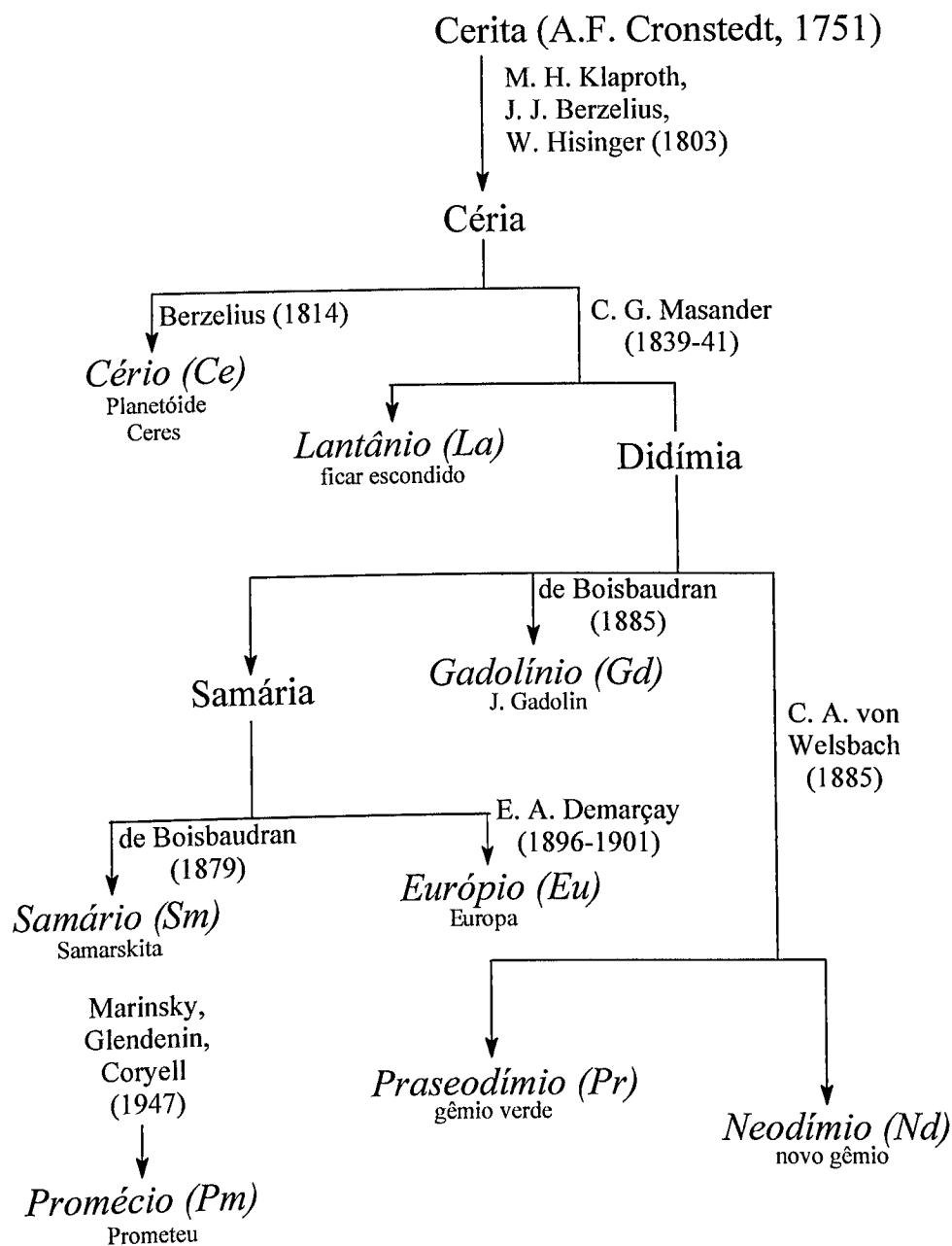


Figura 1.2: Fluxograma com o descobridores dos respectivos elementos terras-raras, a partir do mineral Cerita^{9,10}.

Ao contrário do que se imagina, os elementos terras-raras não são escassos quando se refere a sua ocorrência na natureza. O Cério, o mais abundante, é tão comum quanto o Zinco e o Estanho, enquanto o mais escasso, o Túlio, está presente na crosta em quantidade

similar à da Prata. No entanto, abundância não significa disponibilidade industrial. Dentre os mais de 150 minerais contendo terras-raras, bem poucos podem ser processados industrialmente, sendo os mais importantes à Monazita e a Bastnoesita.

A tabela 1.1 apresenta as principais fontes de obtenção dos óxidos Céricos e Itricos e a ocorrência dos principais depósitos.

Tabela 1.1: Principais minerais contendo elementos terras-raras, composição, e os países onde estão localizados os mais importantes depósitos¹⁰.

Nome do mineral	Composição	Depósitos	
<i>Grupo dos Minerais Céricos</i>			
Monazita	(Ce)PO ₄	49-74 % terras Ce 1-4 % terras Y 5-9 % ThO ₂ 1-2 % SiO ₂ traços de U	África do Sul, Brasil, Índia, USA
Bastnoesita	(Ce)FCO ₃	60-70 % terras de Ce > 1 % terras de Y	Suécia e USA
Cerita	(Ce) ₃ M ^{II} H ₉ Si ₃ O ₁₉ (M=Ca, Fe)	51-72 % terras de Ce 7,6 % de terras de Y traços de Th, U e Zf	Suécia e Cáucaso
<i>Grupo dos Minerais Itricos</i>			
Euxenita	(Y)(Nb, Ta)TiO ₄ .XH ₂ O	13-35 % terras de Y 2-8 % terras de Ce 20-23 % TiO ₂ 25-35 % (Nb, Ta) ₂ O ₅	Austrália e USA
Xenotima	(Y)PO ₄	54-65 % terras de Y 0,1 terras de Ce 3 % ThO ₂ 3,5 % U ₃ O ₈ 2-3 % ZrO ₂	Brasil e Noruega
Gadolinita	(Y) ₂ 3M ^{II} Si ₂ O ₁₀ (M= Be, Fe)	35-48 % terras de Y 2-17 % terras de Ce > de 11,6 % TiO ₂ traços de Th	Noruega, Suécia e USA

A tabela 1.2 mostra a abundância em ppm dos elementos terras-raras na crosta terrestre.

Tabela 1.2: Abundância natural (ppm) dos elementos terras-raras na crosta terrestre⁸.

Elemento	Abundância	Elemento	Abundância
Ce	66,0	Tb	1,20
Pr	9,10	Dy	4,50
Nd	40,0	Ho	1,40
Pm	$4,5 \times 10^{-20}$	Er	3,50
Sm	7,00	Tm	0,50
Eu	2,10	Yb	3,10
Gd	6,10	Lu	0,80

No século XIX o Brasil foi considerado o maior produtor de TR, já no século XX a Austrália passou a ser o principal produtor, com cerca de 30 % da produção mundial¹¹. O consumo anual dos elementos terras-raras na década de 90, no mundo, foi de cerca de 25000 toneladas em óxidos^{9, 12}.

No Brasil se encontra o segundo maior depósito de areia monazítica do mundo, localizado principalmente nas praias do estado do Espírito Santo. Quando da sua descoberta, vários navios europeus que aportavam naquele estado, pediam para retirar areia a fim de usar como lastros. Na volta aos seus países de origem, a areia era vendida a altos preços para as indústrias. Vários anos se passaram até que o governo brasileiro descobrisse o fato e proibisse novas retiradas^{9, 10}.

1.3. Propriedades gerais dos elementos terras-raras

As características, como tamanho e carga dos elementos terras-raras são determinadas pela sua estrutura eletrônica. Todos os lantanídeos são geralmente trivalentes e possuem tamanhos quase idênticos. Logo, suas propriedades químicas são muito similares. Isto ocorre pois os níveis eletrônicos 4f são ligeiramente afetados pelo campo cristalino, devido à blindagem dos elétrons 4f pelos elétrons dos orbitais 5d e 6s, fazendo com que o íon terra-rara trivalente tenha um comportamento próximo daquele íon livre, na maioria dos casos. Assim, a separação dos elementos terras-raras é tarefa extremamente difícil. Os métodos clássicos de separação exploram pequenas diferenças nas propriedades básicas, na estabilidade ou na solubilidade de seus compostos^{8, 13}. A tabela 1.3 apresenta algumas propriedades dos elementos terras-raras.

Tabela 1.3. Algumas propriedades dos elementos terras-raras⁸.

Propriedade	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
nº atômico	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Conf. Eletrônica	4f ¹ 5d ¹ 6s ²	4f ² 6s ²	4f ⁴ 6s ²	4f ⁵ 6s ²	4f ⁶ 6s ²	4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	4f ⁹ 6s ²	4f ¹⁰ 6s ²	4f ¹¹ 6s ²	4f ¹² 6s ²	4f ¹³ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	
Massa Atômica	140,12	140,91	144,24	-	150,36	151,96	157,25	158,92	162,50	164,93	167,26	168,93	173,04	174,97
Raio atômico /pm	181,8	182,4	181,4	183,4	180,4	208,4	180,4	177,3	178,1	176,2	176,1	175,9	193,3	173,8
Raio iônico/pm	IV	87	85	-	-	-	-	-	76	-	-	-	-	-
III	102	99	98,3	97	95,8	94,7	93,8	92,3	91,2	90,1	89,0	88,0	86,8	86,1
II	-	-	129	-	122	117	-	-	107	-	-	103	102	-
E°(M ⁴⁺ /M ³⁺)/V	1,61	2,86	-	-	-	-	-	2,70	-	-	-	-	-	-
E°(M ³⁺ /M ²⁺)/V	-	-	-	-	-1,000	-0,360	-	-	-	-	-	-	-1,205	-
E°(M ²⁺ /M ¹⁺)/V	-2,481	-2,462	-2,431	-2,423	-2,414	-2,407	-2,397	-2,391	-2,353	-2,319	-2,296	-2,278	-2,267	-2,255
PF/°C	804	935	1024	-	1072	826	1312	1356	1407	1461	1497	1545	824	1652
PE/°C	3470	3020	3027	-	1800	1439	3000	2800	2600	2600	2900	1727	1427	3327
ΔH _{fs} /kJ.mol ⁻¹	5,2	11,3	7,13	-	8,9	-	-	-	-	-	-	-	3,35	-
ΔH _{vap} /kJ.mol ⁻¹	398	331	298	-	165	176	101	293	280	280	280	247	159	414
Energia de ionização 1 ^a	541	522	530	536	542	547	595	569	567	574	581	589	603	513
/KJ.mol ⁻¹ 2 ^a	1047	1018	1034	1052	1068	1085	1172	1112	1126	1139	1151	1163	1175	1341
3 ^a	1940	2090	2128	2140	2285	2425	1999	2122	2230	2221	2207	2305	2408	2054
Densidade (25°C)/g.cm ⁻³	6,773	6,475	7,003	7,2	7,536	5,245	7,886	8,253	8,559	8,78	9,045	9,318	6,973	9,84
Resistência elétrica (25°C) /μ.ohm.cm	75	68	64	-	92	81	134	116	91	94	86	90	28	68

A medida em que é preenchida a camada 4f dos elementos terras-raras ocorre uma contração progressiva dos raios iônicos, isto é conhecido como “contração lantanídica”. Percorrendo esta série os elétrons são adicionados à subcamada (n-1)f, enquanto aumenta simultaneamente, a carga nuclear. O aumento de blindagem dos elétrons da subcamada f compensa quase completamente o aumento da carga nuclear, resultando numa pequena redução através da série, fato que explica a “contração lantanídica”. A diminuição do raio é de aproximadamente 0,001 nm de um átomo para o outro, mas como eles são 14 elementos na série, a contração total é de 0,013 nm^{8,10,13}.

1.4. Propriedades óticas dos íons lantanídeos (Ln^{3+})

Como citado anteriormente, os elétrons dos orbitais 4f dos lantanídeos sofrem um forte efeito de blindagem dos orbitais 5d e 6s do ambiente químico. Geralmente isto se manifesta em transições entre os níveis 4f, originando a emissão ou absorção de luz fortemente monocromática. Isto dá a certas terras-raras trivalentes linhas de absorção muito características, produzindo colorações específicas com vantagens na indústria de vidro e cerâmica¹⁰.

1.4.1. Cor e espectros

A maior parte dos íons lantanídeos trivalentes são coloridos, tanto no estado sólido como em solução aquosa. Aparentemente o número de elétrons f desemparelhados influencia na cor destes íons. Freqüentemente os elementos com (n) elétrons f possuem colorações semelhantes aos elementos com (14-n) elétrons f. A tabela 1.4 apresenta a coloração dos íons Ln^{3+} . Contudo, elementos com estados de oxidação II e IV nem sempre apresentam colorações semelhantes às espécies isoelétricas no estado de oxidação III¹³.

Tabela 1.4: Coloração dos íons Ln^{3+} .

Elemento	Nº de e ⁻ 4f	Cor	Elemento	Nº de e ⁻ 4f	Cor
La ³⁺	0	Incolor	Lu ³⁺	14	Incolor
Ce ³⁺	1	Incolor	Yb ³⁺	13	Incolor
Pr ³⁺	2	Verde	Tm ³⁺	12	Verde pálido
Nd ³⁺	3	Lilás	Er ³⁺	11	Rosa
Pm ³⁺	4	Rosa	Ho ³⁺	10	Amarelo pálido
Sm ³⁺	5	Amarelo	Dy ³⁺	9	Amarelo
Eu ³⁺	6	Rosa pálido	Tb ³⁺	8	Rosa pálido
Gd ³⁺	7	Incolor	Gd ³⁺	7	Incolor

No caso dos compostos dos elementos terras-raras, o acoplamento spin-órbita é mais importante que a energia de estabilização do campo cristalino. Todos os íons lantanídeos apresentam espectros com bandas de absorção na região do visível ou do ultravioleta próximo, com exceção do Lu³⁺, que tem o nível f totalmente preenchido. As transições f-f são responsáveis pelas cores observadas. Rigorosamente estas transições são proibidas pela regra de seleção de Laporte¹³, que proíbe transições entre estados com mesma paridade de suas funções de onda. Muitas delas, também, são proibidas por spin, onde as transições entre estados com funções de onda de multiplicidade de spin diferentes não são permitidas por dipolo-magnético^{9, 13, 14}. O relaxamento desta proibição se dá devido ao acoplamento spin-órbita, sendo que não existem estados 4f puros, ou seja, uma mistura entre a configuração 4f e as demais do íon.

Os orbitais f se situam em uma posição mais interna do átomo. Assim, estão bem protegidos das influências das vizinhanças, tais como: a natureza, o número de ligantes que formam os complexos e as vibrações dos ligantes¹³.

Os espectros de absorção dos TR, são úteis tanto para determinação qualitativa como para análise quantitativa desses elementos. Eles, às vezes, são utilizados como traçadores biológicos para acompanhar o caminho percorrido por medicamentos em seres humanos e animais. Essa aplicação deve-se ao fato das terras-raras serem facilmente localizadas no organismo, por meio de técnicas espectroscópicas, pois suas bandas são muito finas e características. Por outro lado, as aplicações desses elementos devem-se às intensas emissões quase monocromáticas quando se encontram diluídos em redes hospedeiras adequadas. Freqüentemente estes hospedeiros são terras-raras que possuem 0, 7 ou 14 elétrons na camada 4f, e compreendem o Ítrio e Lantânio, Gadolínio e Lutécio. Por

exemplo: os televisores em cores, empregam o oxissulfeto de ítrio dopado com Eu^{3+} ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$) para produzir a cor vermelha¹⁰.

1.5. Neodímio o novo-gêmeo

No dia 18 de julho de 1885, o químico austríaco C. Auer von Welsbach declarou na reunião da Acadêmia de Ciências de Viena, que havia conseguido obter Praseodímio (gêmeo verde) e o Neodímio (novo gêmeo) a partir da Didímia (mistura de óxido de lantânio, samário, neodímio e praseodímio)¹⁵.

O Neodímio apresenta número atômico 60 e uma configuração eletrônica $4f^46s^2$. Ele pode ser encontrado em três estados de oxidação: 2+ ($4f^4$, no NdI_2), 3+ ($4f^3$ na maioria dos compostos) e 4+ ($4f^2$, no CS_3NdF_7).

Os íons terras-raras têm uma longa história de aplicação ótica, e dentre eles o que mais se destacou, como meio ativo para laser, foi o Nd^{3+} . Embora não tenha sido o primeiro a emitir luz em um sólido, o Neodímio tornou-se o mais importante ativador de lasers.

Um fato que justifica o interesse por matrizes vítreas ou cristalinas dopadas com Nd^{3+} é a possibilidade de se empregar lasers de diodo em 800 nm ou em outros comprimentos de onda, com fonte de excitação do meio ativo, possibilitando assim a construção de um laser com dimensões pequenas e com baixo consumo de energia. Atualmente, estão disponíveis comercialmente lasers de diodo em 800 e 980 nm com potência de até 40 W. O primeiro laser de Nd^{3+} , no estado sólido, que operou continuamente a temperatura ambiente foi o de $\text{CaWO}_4:\text{Nd}^{3+}$ em matriz vítreia¹⁵. Este fato elevou o interesse em estudar esse íon em outros sistemas.

Para uma melhor compreensão dos lasers de Nd^{3+} , é necessário uma certa familiaridade com a estrutura dos níveis de energia desse íon. A figura 1.3 apresenta o diagrama dos níveis de energia para o Nd^{3+} .

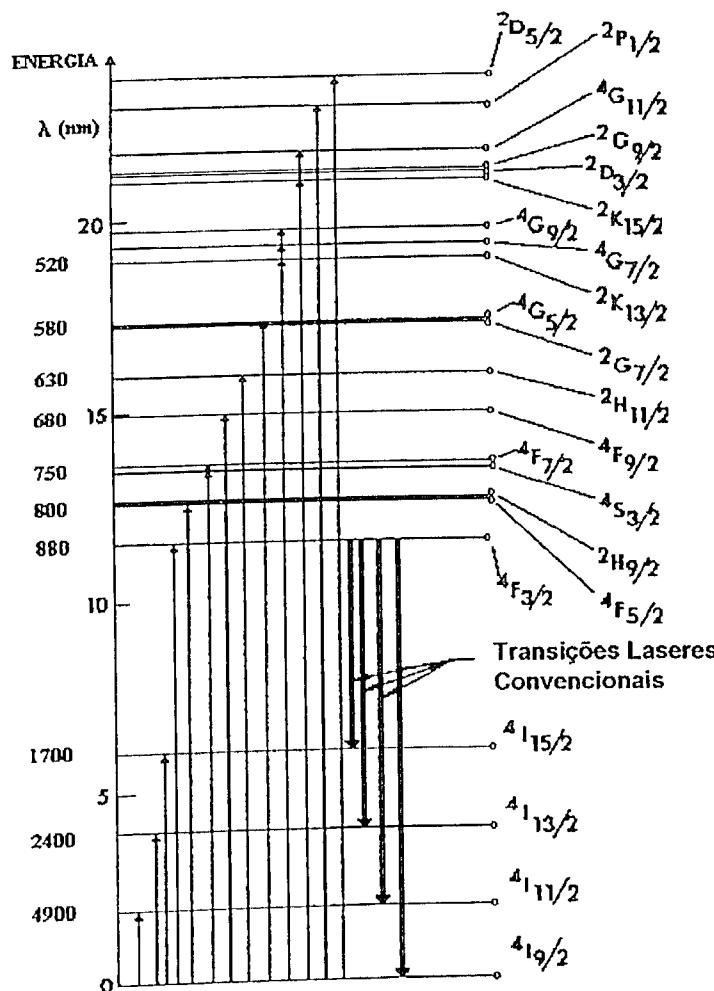


Figura 1.3: Diagrama dos níveis de energia do Nd^{3+} .

O estado fundamental apresenta uma configuração $^4\text{I}_{9/2}$ e a absorção de luz ocorre desse estado para os vários níveis excitados. O íon excitado relaxa via transições radiativas ou não radiativas para o nível de laser $^4\text{F}_{3/2}$. Este possui um tempo de vida da ordem de 200-1100 μs . O nível $^4\text{F}_{3/2}$ decai radiativamente através de quatro transições lasers: $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ (≈ 1500 nm); $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (≈ 1350 nm); $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (≈ 1060 nm); e $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{9/2}$ (≈ 880 nm), sendo que a primeira dificilmente é observada devido a relaxação-cruzada no Nd^{3+} ¹⁶.

De uma matriz para outra pode haver deslocamento, alargamento ou estreitamento das bandas de absorção ou emissão do íon. Isso ocorre devido ao desdobramento e

descolamento dos níveis de energia do íon luminescente pelo campo ligante no qual o íon esta inserido. Esse desdobramento em três tipos de simetria é apresentado na figura 1.4.

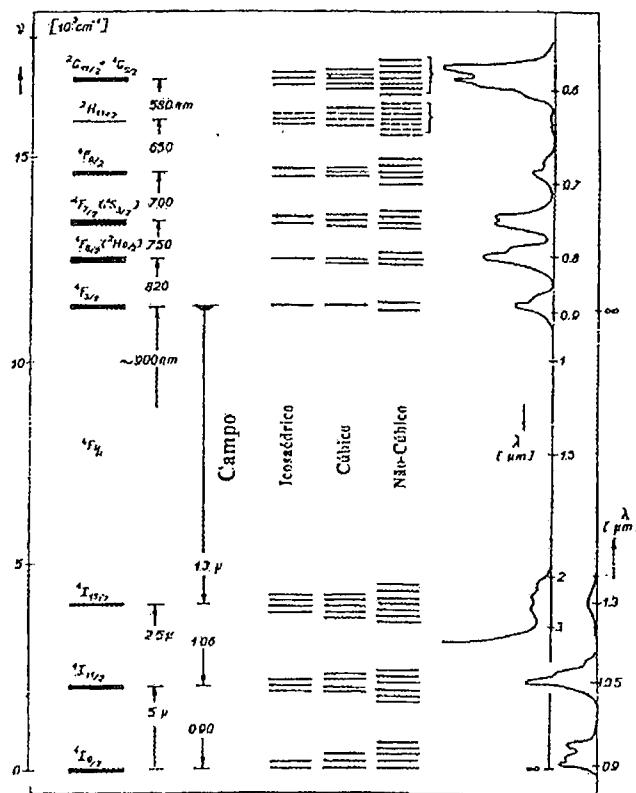


Figura 1.4: Níveis de energia do Nd^{3+} (esquerda); o desdobramento destes níveis em três tipos de simetrias (centro); os espectros de absorção (direita acima) e emissão (direita abaixo) resultante do íon Nd^{3+} em matriz vítreo¹⁷.

As posições da maioria das bandas de absorção e emissão do íon são muito semelhantes na maioria das matrizes. As interações íons-matrizes influenciam diretamente nas intensidades e nos desdobramentos das bandas e estas interações não podem ser consideradas uma propriedade intrínseca do íon.

A probabilidade de transição e consequentemente da intensidade das bandas, depende da força e da forma do campo eletrostático da matriz. A estrutura e a composição da matriz são muito importantes, pois o íon pode apresentar boas propriedades em uma matriz e praticamente nenhuma em outras. Por exemplo: Cr^{3+} é melhor emissor na matriz de Alexandrita (BeAl_2O_4) do que em uma matriz de Safira, já o Nd^{3+} é bom emissor em

matriz de tungstato de cálcio (CaWO_4) ou em granada (garnet) de alumínio e ítrio (YAG) do que em outros cristais.

1.6. Matrizes Poliméricas

O estudo de novas matrizes hospedeiras para os íons terras-raras, teve um grande impulso pelo interesse na área de telecomunicações. Em 1977, as fibras óticas foram utilizadas pela primeira vez em circuitos de telefonia. A partir desta data a pesquisa na melhoria da qualidade destas fibras e a busca por novos materiais têm aumentado. Desde o início, as fibras empregadas nas redes de comunicações são de sílica (SiO_2), apesar de existir fibras de polímeros, que possuem um custo mais baixo e são mais fáceis de produzir. Ainda assim, as fibras de SiO_2 possuem características melhores. Para a transmissão dos sinais, nestas fibras, são empregados lasers com emissões em 850, 1300, 1380 e 1550 nm¹⁸. Entretanto, matrizes constituídas de polímeros iônicos podem ser uma alternativa viável para hospedar os íons TR.

1.6.1. Polímeros Iônicos

Polímeros iônicos são moléculas que possuem grupos ionizáveis ao longo de sua cadeia. Esta classe de polímeros pode ser dividida em subclasses: polieletrólitos e ionômeros. Polieletrólitos possuem uma grande quantidade de grupos ionizáveis e geralmente são solúveis em solventes polares. Já os ionômeros são polímeros que possuem uma estrutura apolar e com uma pequena quantidade de grupos ionizáveis.

Além destes, ainda existem polieletrólitos reticulados, que geralmente são utilizados como resinas de troca iônica. Também existem ionômeros que possuem grupos ionizáveis somente em suas extremidades^{19,20}.

1.6.1.1. Polieletrólitos

Uma definição que pode ser utilizada para esta subclasse de polímeros, diz que: um polieletrólio é uma molécula, agregado ou partícula que possui uma elevada quantidade de carga²¹.

Os polieletrólitos podem ser separados praticamente em três classes: macromoléculas naturais (ex: ácido desoxirribonucléico; ADN), macromoléculas sintéticas (ex: poli(ácido acrílico); PAA) e biopolímeros modificados quimicamente (ex: carboximetilcelulose; CMC).

Pode-se ter, também, uma classificação quanto à natureza química dos grupos ionizáveis, por exemplo: quando o polieletrólito se dissocia e fica carregado negativamente, pela liberação de prótons (H^+) ou outros cátions, este é denominado de poliácido. Já quando o polieletrólito dissociado fica carregado positivamente, pela liberação de um ânion, este é denominado de polibase. Os polieletrólitos que possuem tanto grupos positivos como grupos negativos são chamados de polianfóteros e consequentemente dependendo do pH do meio, onde estes se encontram, estarão carregados positivamente ou negativamente¹⁹.

Os polieletrólitos podem ser preparados pelos seguintes métodos: incorporação de grupos ionizáveis em um polímero não carregado, pela homopolimerização de um monômero carregado, pela copolimerização de monômeros carregados e não carregados e ainda podem ser extraídos de fontes naturais.

1.6.1.2. Ionômeros

Polímeros contendo uma pequena quantidade de grupos ionizáveis em sua cadeia macromolecular são denominados de ionômeros¹⁹⁻²⁶. Aparentemente o termo ionômero foi introduzido pela empresa Du Pont Co, na década de 50²⁷.

Uma outra definição dada para ionômeros foi proposta por Einseberg e Rinaud: são polímeros nos quais suas propriedades são governadas pelas interações iônicas em regiões discretas do material (agregado iônico)¹⁹.

Alguns ionômeros comerciais, experimentais e seus fabricantes são apresentados na tabela 1.5.

Tabela 1.5: Ionômeros comerciais e experimentais²⁸.

Polímero	Nome comercial	Fabricante
<u>Comerciais</u>		
Copolímero ácido metacrilico- etileno	Surlyn	Du Pont
Copolímero ácido acrílico butadieno	Hycar	Goodrich
Polietileno clorado sulfonado	Hypalon	Du Pont
<u>Experimentais</u>		
Copolímero estireno ácido acrílico		
Poliestireno sulfonado		
Alquil metacrilatos sulfonados		

Usualmente os ionômeros são preparados pela copolimerização de monômeros olefínicos com monômeros funcionalizados, ou ainda pela funcionalização de um polímero.

Nos ionômeros os grupos ligados quimicamente na cadeia apolar do polímero exercem influência direta sobre as propriedades deste. O efeito mais importante nos ionômeros é a formação de complexos onde os pares iônicos interagem entre si, formando regiões ricas em íons.

Os ionômeros foram mais estudados no estado sólido, ao contrário dos polieletrolitos. Recentemente os ionômeros começaram a ser estudados em solventes orgânicos polares e de baixas polaridades. Nos solventes onde pode haver a ionização, estes se comportam como polieletrolitos, podendo ser utilizados como modelos deste¹⁹.

1.6.2. Preparação de poliestireno sulfonado

O poliestireno sulfonado dentre os polieletrolitos é o mais estudado, sendo obtido pela homopolimerização do ácido estireno sulfônico ou de seus sais ou ainda pela sulfonação do poliestireno. Entretanto, o método mais utilizado é a sulfonação do próprio poliestireno (PS) e, portanto, é a rota comercial mais importante para a obtenção do polieletrolito em questão.

Um dos primeiros métodos utilizados consistia na reação do poliestireno com ácido sulfúrico a temperaturas superiores a 100 °C^{19, 21, 24, 29}. Entretanto, temperaturas elevadas podem levar à degradação por oxidação da cadeia, podendo ocorrer também o entrecruzamento das cadeias, proveniente da formação de sulfonas. Isso é resultado do ataque dos grupos sulfônicos já inseridos a um polímero a anéis não substituídos^{24, 29}. Além disso, o grau de sulfonação em muitos casos excede 100 %, sendo que portanto, alguns anéis foram dissulfonados.

Alguns autores propuseram a sulfonação do poliestireno na forma granular, utilizando ácido sulfúrico 96 % a 100 °C e sulfato de prata como catalisador. Isso possibilitou a obtenção de um polímero menos degradado e reticulado com um menor tempo de reação³⁰. Houve um aperfeiçoamento do método, onde a sulfonação ocorre em tempos e a temperaturas menores, devido a utilização de ácido sulfúrico 100 % e uma maior quantidade de catalisador. Isso fez com que não houvesse alterações na massa molecular ou na distribuição da massa molecular²⁹.

A desvantagem dos métodos acima citados reside no fato das reações ocorrerem em meio heterogêneo, dificultando o controle da distribuição dos grupos sulfônicos sobre a cadeia polimérica e prejudicando a homogeneidade do produto formado.

O trióxido de enxofre é outro agente sulfonante utilizado na forma de complexos orgânicos. O principal objetivo da complexação é diminuir a reatividade do SO₃ para impedir reações de entrecruzamento. Neste caso, a reação se processa em meio homogêneo³¹.

Um outro método utilizado para a preparação desse polímero é a adição de uma solução de poliestireno em cicloexano a uma mistura de ácido sulfúrico e pentóxido de fósforo, sob forte agitação. O produto formado é obtido na fase aquosa, que se separa do solvente orgânico. Os polímeros obtidos por este método apresentam um grau de sulfonação entre 90 e 95 %²⁹.

1.6.2.1. Preparação dos ionômeros de poliestireno sulfonado

Ionômeros de poliestireno sulfonado podem ser preparados em princípio pela sulfonação do poliestireno. O método mais utilizado foi proposto por Makowski e

colaboradores³², e consiste em adicionar uma solução de sulfato de acetila, a uma solução de poliestireno em um solvente clorado como 1, 2 dicloroetano ou diclorometano.

O sulfato de acetila pode ser preparado dissolvendo-se o anidrido acético em um solvente clorado adicionando-se, em seguida, o ácido sulfúrico. Isto ainda pode ser feito “in-situ”, adicionando-se o anidrido acético seguido do ácido sulfúrico, diretamente no meio reacional³². A reação é conduzida sob agitação a 50 °C pelo período de uma hora. Dickerson³³ propôs procedimento similar à temperatura ambiente por doze horas. O polímero é separado por precipitação com álcool etílico, seguido pela neutralização com uma base de um metal alcalino. Os polímeros preparados utilizando-se este método apresentam um grau de sulfonação na faixa de 1-10 %. A figura 1.5 apresenta a reação de formação do sulfato de acetila.

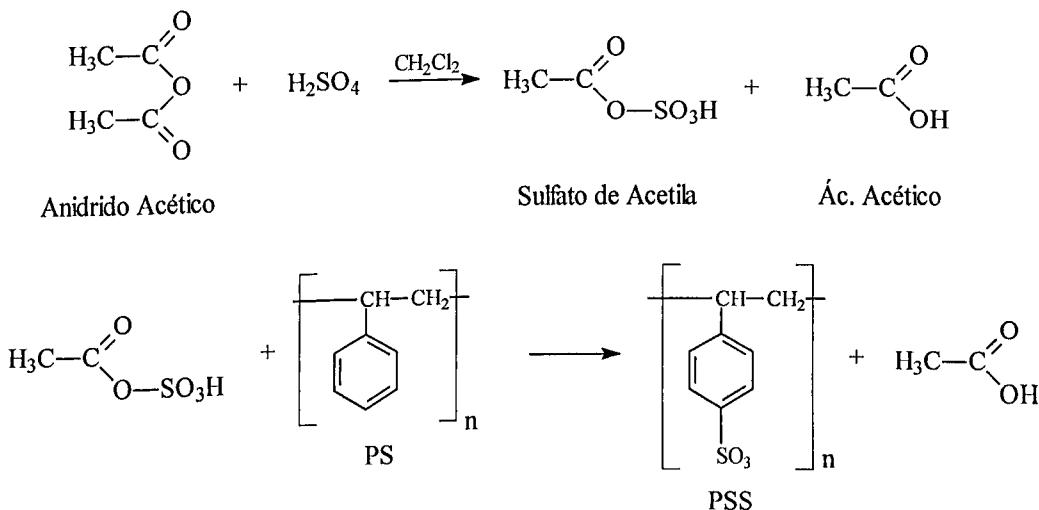


Figura 1.5: Reação de formação do sulfato de acetila e sulfonação do poliestireno.

1.7. Métodos Quimiométricos³⁴

Os métodos de otimização surgiram em função da necessidade de se aprimorar o desempenho dos mais diversos sistemas que ocorrem no cotidiano. Podemos definir otimização como sendo um processo baseado em instruções que permitem obter o melhor resultado de uma dada situação. Cientificamente, estas instruções são freqüentemente expressas através de métodos matemáticos que procuram maximizar ou minimizar alguma propriedade específica do sistema em estudo. A grande parte das discussões está centrada

na escolha da propriedade a ser otimizada e das condições de controle, sobre as quais estão as melhores condições para um desempenho ideal do sistema. Em diversas circunstâncias, esta propriedade a ser otimizada é denominada de função objetivo ou resposta³⁴⁻³⁷.

A análise de dados é uma parte essencial em todo experimento, sendo univariada quando somente uma variável é medida sistematicamente para várias amostras. Há muito tempo, a estatística univariada vem sendo aplicada a problemas químicos, mas a sua utilização tornou-se limitada. Nas últimas décadas, a análise multivariada foi introduzida no tratamento de dados químicos, ganhando rapidamente popularidade³⁸.

Com a sofisticação crescente das técnicas instrumentais, impulsionadas pela invasão de microprocessadores e microcomputadores no laboratório químico, tornou-se necessário um tratamento de dados mais complexo do ponto de vista matemático e estatístico, a fim de relacionar os sinais obtidos com os resultados desejados³⁸.

Por exemplo, pode-se estar interessado na síntese de determinada substância. Nestas circunstâncias a escolha para uma propriedade a ser otimizada ou função objetivo recairá naturalmente sobre a quantidade de substância a ser produzida. Pode-se especificar a massa ou a concentração de material produzido. Entretanto a produção desse material dependerá de diversos fatores ou propriedades, tais como: concentração dos reagentes que participam da síntese, temperatura, pressão, pH, etc. Para se obter um rendimento máximo deve-se escolher todas as propriedades necessárias para descrever o sistema e procurar ajustá-las até se obter a resposta desejada. Entretanto, pode-se chegar a conclusão de que algumas dessas propriedades não interferem significativamente no resultado final e consequentemente, com o intuito de obter resultados significativos mais rapidamente (o que também poderia ser considerado como um processo a ser otimizado), seleciona-se apenas um conjunto restrito de propriedades que se acredita ser responsáveis pela melhor resposta do sistema.

Para a escolha da resposta desejada, deve-se levar em consideração, não apenas a obtenção do produto desejado, mas deve também minimizar os custos de produção. Estes custos dependem do preço dos reagentes a serem utilizados na síntese, o custo da energia elétrica utilizada, o transporte da matéria prima da fonte até a indústria, o tempo de preparação do produto, etc. A correlação de todos estes fatores, através de uma expressão matemática, pode constituir uma função objetivo e pode-se perceber que não deve ser fácil vincular todos estes parâmetros em uma única expressão.

Desta forma, em diversas circunstâncias costuma-se dizer que "teoricamente" pode-se apenas indicar a região onde se encontra a situação desejada na "prática". O termo teoricamente reflete única e exclusivamente a incapacidade de representar, sem equívocos, todos os fatores que controlam os interesses envolvidos em um processo de otimização.

Dentre as atividades habituais com que os químicos se defrontam, muitas destas estão relacionadas com a otimização de parâmetros experimentais, tais como:

1. Desenvolvimento de Métodos

No desenvolvimento de novos métodos analíticos e no melhoramento ou adaptação dos métodos já estabelecidos, estudam-se os fatores que exibem efeito significativo sobre a resposta do sistema e que podem ser ajustados para melhorar os resultados do método (por exemplo, aumentar a sensibilidade, diminuir reações paralelas e melhorar separações entre sinais analíticos).

2. Instrumentação

Para que seja obtido o melhor desempenho, instrumentos analíticos complexos devem estar perfeitamente ajustados num procedimento que envolva o acerto de vários parâmetros instrumentais até que a melhor resposta seja obtida.

3. Tratamento dos Dados

Quando se ajustam dados experimentais para um determinado modelo matemático conhecido, as variáveis da equação teórica são ajustadas até que os valores calculados, segundo o modelo, estejam o mais próximo possível dos valores experimentais.

4. Desenvolvimento de produtos

A otimização pode ser dividida em estágios que se caracterizam por:

- a) definição da função objetivo (resposta). Um ou mais critérios podem ser observados;
- b) determinação dos fatores (variáveis) que apresentam influências significativas sobre a resposta que se deseja otimizar;
- c) otimização propriamente dita, isto é, procurar a combinação dos valores dos parâmetros selecionados que resultem na melhor resposta (maximização ou minimização).

1.7.1. Método Univariado

Este método de otimização é classificado como seqüencial, e é também conhecido como método clássico de pesquisa, método do fator único ou estratégia um-fator-de-cada-vez. Vale a pena ressaltar, que este não é considerado um método quimiométrico, mas é amplamente utilizado na otimização de experimentos. Neste método, fixam-se todos os fatores que estão sendo pesquisados em um certo nível, exceto um. Este último é variado até que se encontre a melhor resposta, passando esta condição a ser fixada e um novo fator é que irá sofrer uma variação. O processo se repete até que todos os fatores tenham sido adequados para fornecer a melhor resposta.

No desenvolvimento do processo de otimização univariado, um ciclo de variações não é suficiente para definir precisamente o ótimo. Um segundo ciclo deve ser realizado iniciando a variação de acordo com a melhor resposta do ciclo anterior. Assim, devem-se efetuar tantos ciclos quantos forem necessários até se observar que não ocorra melhora no resultado em otimização.

Este tipo de procedimento é provavelmente o método de otimização mais comum em química, porém não garante que a região ótima seja localizada. Esta não será alcançada se a superfície de resposta contiver cristas. Este erro é comum nos sistemas químicos, onde além da interdependência de fatores, a localização do ótimo real pelo método univariado depende dos valores iniciais escolhidos para as variáveis a serem otimizadas.

1.7.2. Método Planejamento Fatorial

O planejamento fatorial tem sido muito aplicado em pesquisas básicas e tecnológicas e é classificado como um método do tipo simultâneo, onde as variáveis de interesse que realmente apresentam influências significativas na resposta são avaliadas ao mesmo tempo.

Para realizar um planejamento fatorial, escolhem-se as variáveis a serem estudadas e efetuam-se experimentos em diferentes valores destes fatores. A seguir são realizados experimentos para todas as combinações possíveis dos níveis selecionados.

De um modo geral, o planejamento fatorial pode ser representado por b^n , onde "n" é o número de fatores e "b" é o número de níveis escolhidos. Em geral, os planejamentos

fatoriais do tipo 2^n são os mais comuns. Um dos aspectos favoráveis deste tipo de planejamento é a realização de poucos experimentos. Torna-se óbvio que com um número reduzido de níveis não é possível explorar de maneira completa uma grande região no espaço das variáveis. Entretanto, podemos observar tendências importantes para a realização de novas investigações.

1.8.2.1. Superfície de resposta

No método da análise de superfície de resposta são realizados planejamentos fatoriais, sendo que para resultados obtidos são ajustados modelos matemáticos. Estas etapas, conhecidas como etapa de deslocamento e modelamento, respectivamente, são repetidas várias vezes, mapeando a superfície de resposta obtidas na direção da região ponto de ótimo desejado.

A modelagem normalmente é feita ajustando-se os modelos mais simples, como o linear e o quadrático. Por sua vez, o planejamento fatorial executado, como descrito no item anterior, geralmente constitui-se de um número pequeno e pré-determinado de experimentos, estes também são determinados através do ajuste conseguido para o modelo em questão.

Usam-se as variáveis em sua forma escalonada, de forma que suas grandezas não interfiram no desenvolvimento do processo de otimização. Os cuidados na realização dos experimentos e de suas replicatas devem ser observados.

Escalonamento das variáveis:

$$X_N = \frac{X_x - \bar{X}}{\Delta X / 2} \quad (1.1)$$

X_N = variável escalonada;

ΔX = variação do intervalo;

\bar{X} = média do intervalo

X_x = valor real da variável

O Planejamento de Primeira Ordem permite um ajustamento do modelo polinomial

de primeiro grau do tipo:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \xi \quad (1.2)$$

β_0 é o termo independente. O coeficiente β_1 é a mudança que ocorre na resposta quando X_1 é mudado de uma unidade (escalonada). O efeito principal linear num planejamento fatorial com variáveis escalonadas é a mudança na resposta quando X_1 é variado de -1 para +1, isto é, duas unidades.

Os valores dos coeficientes do polinômio do primeiro grau podem ser estimados através da resolução por mínimos quadrados, de forma direta.

Este modelo é inicialmente escolhido porque, em uma etapa de investigação, normalmente acredita-se estar a uma distância afastada do máximo.

Planejamento de segunda ordem:

Quando a aproximação polinomial de primeiro grau mostra-se ser inadequada na região experimental, uma aproximação polinomial de segundo grau é então considerada:

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{22} X_2^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \xi \quad (1.3)$$

Para que fosse estimado eficientemente todos os seis coeficientes neste modelo e para fornecer uma análise apropriada e uma determinação de erro, o segundo fatorial foi ampliado com um planejamento tipo estrela. Este planejamento é constituído de quatro pontos axiais e duas novas replicatas para o ponto central

Recomenda-se o uso de programa computacional de regressão linear múltipla para obtenção dos coeficientes destas equações, o que diminui a probabilidade de erros na manipulação dos números.

Aceita-se que o modelo fornecido pelo programa, deva observar a superfície de resposta, que é representada pelas linhas de contorno. Admiti-se, que os efeitos de terceira ordem sejam insignificantes, pela maximização analítica da equação polinomial do segundo grau, que representa a superfície de resposta. Chega-se, então, aos valores de X_1 e X_2 que maximizam Y .

1.8. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo a síntese de filmes de poliestireno sulfonado dopados com Nd^{3+} e a otimização do processo através de métodos quimiométricos. Este trabalho tem como objetivo, também, a caracterização físico-química e o estudo fotofísico dos filmes tanto na região do visível quanto na região do infravermelho.

2. Experimental

2.1. Generalizações

O poliestireno sulfonado, da marca Aldrich, cuja massa molecular ponderada é de aproximadamente 70000 g.mol^{-1} (M_w) e o NdCl_3 , da Fluka, utilizados neste trabalho foram gentilmente cedidos pelo Grupo de Polímeros da USP-São Carlos.

Na síntese dos ionômeros de poliestireno sulfonado, foi utilizado o poliestireno da marca Aldrich ($M_w = 280000\text{ g.mol}^{-1}$).

Os solventes empregados no teste de solubilidade do "gel" foram utilizados sem purificação previa.

Para se fazer a conversão catiônica do poliestireno sulfonado da forma sódica para a forma ácida utilizou-se a resina de troca iônica de "grau analítico" Amberlite IR-120, adquirida da Synth.

Os filmes foram preparados em um recipiente de fundo plano confeccionado especificamente para a ocasião. Este é apresentado na figura 2.1.

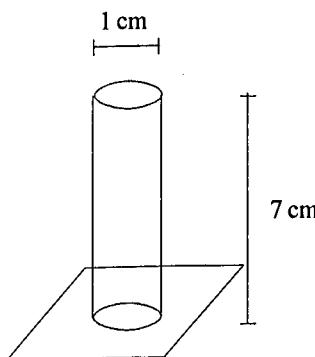


Figura 2.1: Esquema do recipiente utilizado no preparo dos filmes de Nd-PSS e suas respectivas dimensões.

As espessuras dos filmes foram estimadas utilizando-se um micrômetro, com um erro para as medidas de aproximadamente 5 %.

Os espectros de infravermelho dos filmes foram registrados em pastilhas de KBr (1,5-2,0 mg de amostra/ 200mg de KBr), em um espectrofotômetro de infravermelho

SHIMADZU FTIR 8101 (IQ-UFU), e por refletância em um espectrofotômetro NEXUS 470 FT-IR Esp (IF-USP-São Carlos).

Os espectros de absorção no UV-Vis-IR dos filmes de Nd-PSS foram obtidos em um espectrofotômetro Hach 4000 U. Utilizou-se como caminho ótico um suporte confeccionado em PVC e cobre, cujas dimensões são apresentadas na figura 2.2. Varreu-se o espectro no intervalo de comprimento de onda compreendido entre 190 a 1100 nm, utilizando-se passos de 1,0 nm.

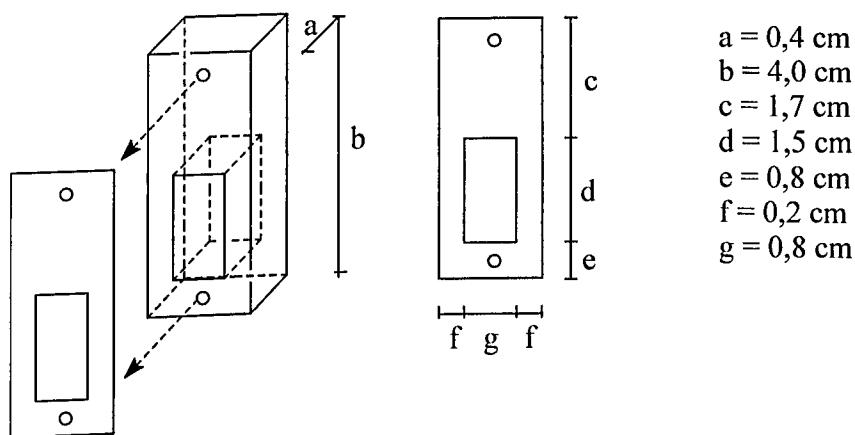


Figura 2.2: Esquema do suporte utilizado nas leituras dos espectros de UV/Vis e suas respectivas dimensões.

As demais medidas envolvendo absorção UV-Vis-IR deste trabalho, foram obtidas utilizando-se este mesmo equipamento e empregando-se uma cubeta de quartzo, de caminho ótico de 1,0 cm.

Para a obtenção dos espectros de fluorescência no visível, foi utilizado um espectrofluorímetro, Hitachi F-4500. O equipamento foi utilizado com a fotomultiplicadora operando a 900 V, com a fenda de excitação e emissão com abertura de 5 nm a 25 °C.

As medidas de fotoluminescência na região do infravermelho foram efetuadas utilizando-se como fonte de excitação um feixe não focalizado de um laser de argônio contínuo emitindo em 514,5 nm. A emissão da amostra foi analisada por um monocromador Jarrel-Ash de 0,5 m, com rede de difração de 590 ranhuras.mm⁻¹ (“blaze”

em 1200 nm), e detectada por um Fotodiodo PIN de InGaAs refrigerado termoelectricamente no modo “lock-in”.

2.2. Procedimento Experimental

2.2.1. Tentativa do preparo do Nd-PSS utilizando-se misturas dos precursores

Em um balão de fundo redondo contendo 1,0 mL de uma solução metanólica de NdCl_3 0,5 mol.L⁻¹, foi adicionado lentamente um 1,0 mL de uma solução metanólica (0,5 mol.L⁻¹) de poliestireno sulfonado na forma sódica. A mistura reacional foi mantida sob agitação magnética e atmosfera inerte (N_2) por uma hora. Em seguida foi vertida em uma placa de Pétri e colocada em dessecador à pressão reduzida até a secura.

2.2.2. Tentativa de síntese do Nd-PSS utilizando-se o cloreto de neodímio e poliestireno sulfonado na forma sódica

Adicionou-se em um balão de duas bocas de 10 mL, equipado com um agitador magnético e um “trap” para gases, 1,50 mL de uma solução aquosa de NdCl_3 0,5 mol.L⁻¹, em seguida adicionou-se 1,50 mL de uma solução aquosa de Na-PSS (0,15 mol.L⁻¹), respectivamente. Selou-se o balão com um septo. A mistura foi mantida sob agitação durante 10 minutos a temperatura ambiente sob linha de nitrogênio. Ao término desse período manteve-se a mistura reacional em repouso por 12 horas a aproximadamente 5 °C. Decorrido este período, houve a formação de um precipitado (gel), descartou-se o sobrenadante, retirou-se uma alíquota do gel, para o teste de solubilidade, e o restante foi seco em dessecador a pressão reduzida.

O procedimento experimental acima descrito foi repetido, variando-se apenas as proporções de cloreto de neodímio e de poliestireno sulfonado, nas razões de 6:1; 5:1; 4:1; 3:1; 2:1; 1:2; 1:3; 1:4; 1:5; 1:6, respectivamente.

2.2.2.1. Teste de solubilidade do gel

Em tubos de ensaios, colocaram-se cerca de 10 μL do gel e aproximadamente 1,0 mL do solvente e deixou-se as misturas sob banho ultrassônico por cerca de 1 hora. Ao final deste período colocou-se aproximadamente mais 1,5 mL de solvente no tubo e deixou-se em repouso por 12 horas, com agitações ocasionais.

2.2.3. Síntese do Nd-PSS utilizando o NdCl_3 e poliestireno sulfonado na forma ácida

2.2.3.1. Conversão do poliestireno sulfonado da forma sódica para a forma ácida

a) *Preparo da coluna de troca iônica*

A resina de troca iônica Amberlite IR-120 (70 g) foi lavada inúmeras vezes com água deionizada em um bêquer. Em seguida verteu-se a mesma, porção por porção, em uma coluna de vidro contendo água deionizada.

Passou-se lentamente 500 mL de uma solução de ácido clorídrico (5 mol.L^{-1}), com uma velocidade de aproximadamente 1,0 mL por minuto. Em seguida lavou-se a resina com água deionizada até pH neutro.

b) *Preparação da amostra e determinação da concentração de poliestireno sulfonado na forma ácida*

Percolaram-se na coluna, preparada conforme o procedimento acima, 25mL de uma solução aquosa ($0,53 \text{ mol.L}^{-1}$), de poliestireno sulfonado na forma sódica. Ao final do processo de percolação foi determinada a concentração do poliestireno sulfonado na forma ácida, por titulação volumétrica, utilizando-se o hidróxido de sódio $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ como titulante. Este foi previamente padronizado com biftalato de potássio. Utilizou-se a fenolftaleína em solução alcoólica como indicador.

2.2.3.2. Síntese dos filmes de poliestireno sulfonado dopados com neodímio

No recipiente de fundo plano, confeccionado especificamente para a síntese, adicionou-se 0,25 mL de uma solução aquosa de cloreto de neodímio ($0,12 \text{ mol.L}^{-1}$). Em seguida adicionou-se 1,50 mL de uma solução aquosa de poliestireno na forma ácida ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$). A mistura foi mantida sob agitação por 10 minutos a temperatura ambiente e atmosfera inerte (N_2). Transcorrido esse período manteve-se a mistura reacional em repouso por 12 horas a aproximadamente 5°C . Ao fim deste período, descartou-se o sobrenadante e secou-se o gel em dessecador a pressão reduzida, obtendo-se o produto desejado.

Para sintetizar os demais filmes deste trabalho, foi utilizado o procedimento acima descrito, variando-se apenas as concentrações de cloreto de neodímio e de poliestireno na forma ácida.

2.3. Determinação da Concentração do Nd^{3+} nos filmes de poliestireno sulfonado

Curva de calibração do cloreto de neodímio em água

Em uma cubeta de quartzo contendo 3 mL de água, adicionou-se uma alíquota (10 μL) de uma solução estoque de cloreto de neodímio $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ em água, para cada ponto da curva era acrescentado mais uma alíquota desta solução. A curva foi construída no intervalo de concentração de cloreto de neodímio de $2,0 \times 10^{-3}$ a $100,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Curva de calibração do cloreto de neodímio em ácido clorídrico

Em uma cubeta de quartzo contendo 3 mL de ácido clorídrico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, adicionou-se uma alíquota (10 μL) de uma solução estoque de cloreto de neodímio $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ em água. Para cada ponto da curva era acrescentada mais uma alíquota desta solução. A curva de calibração foi construída no intervalo de concentração de cloreto de neodímio de $2,0 \times 10^{-3}$ a $60,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

2.4. Otimização da síntese dos filmes de Nd-PSS

2.4.1. Método univariado

No preparo dos filmes fixou-se a concentração de poliestireno na forma ácida em $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$, e variou-se a concentração de cloreto de neodímio de $0,10$ a $1,30 \text{ mol.L}^{-1}$, com intervalos de concentrações de $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 .

Os filmes utilizados nesta etapa do trabalho foram feitos como descrito no item (2.2.4.2). As condições experimentais utilizadas são apresentadas na tabela 3.3 (pág. 41)

2.4.2. Superfície de resposta

As concentrações escalonadas de cloreto de neodímio e de poliestireno sulfonado na forma ácida foram obtidas empregando-se a equação 1.1 (pág. 22). Utilizou-se o intervalo de concentração de $0,3$ - $0,9 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,1$ - $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ de poliestireno sulfonado. Os filmes foram feitos de acordo com o procedimento descrito no item (2.2.4.2). Os resultados foram tratados utilizando-se o programa MODREG, de modo a se obter os parâmetros para a construção da superfície de resposta. A tabela 3.4 (pág. 46) apresenta as concentrações dos precursores utilizadas.

2.5. Síntese de ionômeros de poliestireno sulfonados

Dissolveram-se $20,0 \text{ g}$ do poliestireno em aproximadamente 286 mL de diclorometano, de modo a se obter uma solução 5 \% . A essa solução sob linha de nitrogênio e agitação magnética, adicionou-se o anidrido acético, sempre antes do ácido sulfúrico. Após à adição, o sistema foi mantido por 12 horas em repouso. Ao término desse período retirou-se uma alíquota de 60 mL e manteve-se em repouso por mais 12 horas. Na solução restante adicionou-se novamente anidrido acético e ácido sulfúrico, repetindo-se o procedimento descrito. Após o repouso das alíquotas retiradas, adicionou-se éter de petróleo nas mesmas, de modo a precipitar o produto obtido. O precipitado obtido foi lavado inúmeras vezes com éter de petróleo e seco em dessecador a pressão reduzida. As amostras

secas foram dissolvidas na mistura tetraidrofurano:água (1:2), de modo a se retirar o éter de petróleo residual.

As soluções de poliestireno sulfonado em tetraidrofurano:água foram neutralizadas com hidróxido de potássio até pH ligeiramente básico. Secou-se as amostras em dessecador a pressão reduzida.

O tempo de reação, o volume de anidrido acético e ácido sulfúrico, bem como o grau de sulfonação calculado, são apresentados na tabela 3.5 (pág. 49).

2.5.1 Tentativa de síntese dos filmes de Nd-PSS utilizando ionômeros de poliestireno sulfonado

Preparou-se os filmes de Nd-PSS feitos com os ionômeros de poliestireno sulfonado, utilizando-se o procedimento citado no item (2.1.3.2) e empregando-se como solvente a mistura tetraidrofurano:água (1:2), ao invés de água. As concentrações utilizadas foram $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ dos ionômeros de H-PSS e $0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de neodímio.

2.6. Determinação da proporção da reação de formação do Nd-PSS

Variou-se inversamente as concentrações de cloreto de neodímio ($0,20$ a $0,80 \text{ mol.L}^{-1}$) e de poliestireno sulfonado ($0,2000$ a $0,1250 \text{ mol.L}^{-1}$) utilizados no preparo dos filmes, de acordo com o procedimento descrito no item (2.2.4.2). As condições experimentais empregadas para confecção dos mesmos são apresentadas na tabela 3.6 (pág. 52).

3. Resultados e Discussão

3.1. Síntese do Nd-PSS

3.1.1. Tentativas de síntese do Nd-PSS utilizando-se o NdCl₃ e o Na-PSS

A primeira tentativa de sintetizar os filmes de poliestireno sulfonado dopados com neodímio (Nd-PSS) foi realizada misturando-se o NdCl₃ com o poliestireno sulfonado na forma sódica, ambos em soluções metanólicas. A mistura resultante foi vertida em uma placa de vidro a fim de se facilitar a evaporação do solvente e consequentemente a formação do filme. Com este procedimento foi obtida uma pasta de coloração escura e higroscópica. Possivelmente, isto pode ter sido provocado pelo enovelamento das cadeias do polímero. Os filmes, assim obtidos, perderam as suas propriedades óticas, tornando-se sem importância prática para este trabalho.

Uma variação do procedimento citado foi realizada adicionando-se cloreto de neodímio e, em seguida, Na-PSS em um balão de fundo redondo por 10 minutos sob atmosfera inerte (N₂) e agitação magnética. Esta metodologia foi repetida utilizando-se diferentes proporções destes reagentes. Em seguida a mistura reacional foi mantida em repouso por 12 horas. Após este período, foi evidenciada nas misturas de 1:1; 1:2, 1:3; 1:4; 1:5 e 1:6 de NdCl₃ 0,5 mol.L⁻¹ e Na-PSS 0,15 mol.L⁻¹, respectivamente, a formação de géis (Nd-PSS) de cor rósea, os quais foram submetidos a um teste de solubilidade.

3.1.1.2 Teste de solubilidade dos géis (Nd-PSS)

Testou-se a solubilidade dos géis obtidos na etapa anterior, com o objetivo de se preparar filmes mais homogêneos. Este estudo foi realizado utilizando-se diversos solventes orgânicos e variando-se a polaridade, desde o metanol (polar) ao tolueno (apolar). Vale a pena ressaltar que para classificar os solventes quanto à polaridade, foi utilizado o parâmetro polarizabilidade de orientação (Δf)³⁹. A tabela 3.1 apresenta os resultados obtidos com os solventes, os quais foram dispostos em ordem decrescente de Δf .

Tabela 3.1: Teste de solubilidade dos géis em diferentes solventes.

<i>Solvente</i>	<i>Δf</i>	<i>Resultados</i>
Água	0,319	Insolúvel
Metanol	0,307	Insolúvel
Acetonitrila	0,305	Insolúvel
Etanol	0,299	Insolúvel
Propanona	0,285	Insolúvel
N, N dimetilformamida	0,275	Insolúvel
Dimetilsulfóxido	0,267	Insolúvel
Diclorometano	0,218	Insolúvel
Tetraidrofurano	0,212	Insolúvel
Acetato de etila	0,198	Insolúvel
Clorofórmio	0,148	Insolúvel
Tolueno	0,013	Insolúvel

Os géis mostraram-se insolúveis em todos os solventes utilizados, dos mais polares até os menos polares. Para tentar explicar a insolubilidade dos géis deve-se considerar algumas propriedades relevantes dos polieletrólitos e do íon Nd^{3+} :

1. *polieletrólitos e ionômeros formam agregados em solventes de baixa polaridade*²⁰;
2. *polieletrólitos são solúveis em soluções aquosas e em solventes polares*;
3. *os íons Nd^{3+} podem coordenar com três ligantes*⁸;
4. *pode ter ocorrido o enovelamento das cadeias do polímeros*;

O PSS é constituído de uma parte hidrofóbica (cadeia de poliestireno) e uma hidrofilica (grupos sulfônicos). Assim, levando-se em consideração que o Nd^{3+} pode estar ligado a três grupos sulfônicos, a maior parte dos grupos hidrofilicos do polímero não estaria livre para interagir com as moléculas dos solventes polares. Desta forma apenas a parte hidrofóbica poderá interagir com o solvente. Ainda existe a possibilidade de ter ocorrido o enovelamento das cadeias poliméricas. A soma de todos este fatores pode ter ocasionado a insolubilidade do produto obtido.

A insolubilidade dos geis fez com que fosse abandonada a idéia de se preparar o filme de Nd-PSS utilizando-se técnicas convencionais⁴⁰.

Após os testes, os géis foram colocados em um dessecador a pressão reduzida, para secagem final. Foram obtidos, como resultado, filmes esbranquiçados e quebradiços, entretanto auto-sustentáveis. Estes filmes apresentam vantagens significativas em relação a outros tipos de filmes, pois não sendo preparados em substratos (partes utilizadas para sustentar os filmes), não sofrem interferência destes.

A cor esbranquiçada dos filmes, provavelmente resultou da formação de sais de sódio (NaCl). Esta coloração fez com que as propriedades óticas do material fossem afetadas, prejudicando estudos posteriores. Devido aos problemas encontrados utilizando-se o Na-PSS, optou-se em convertê-lo para a forma ácida (H-PSS).

3.1.2. Síntese do Nd-PSS utilizando-se o NdCl₃ e H-PSS

O PSS na forma sódica foi convertido para a forma ácida, utilizando-se a resina de troca iônica Amberlite IR-120. Esta é fortemente ácida, devido a grande quantidade de grupos ionizáveis existentes em sua estrutura. A sua capacidade de troca de íons é de 1,90 meq.g⁻¹ *(ou 190 meq / 100 cm⁻³)⁴¹. A concentração do H-PSS foi determinada através de titulação volumétrica com o NaOH.

Após a determinação da concentração do PSS na forma ácida, prepararam-se os filmes, em um recipiente de fundo plano, onde o NdCl₃ sempre foi adicionado antes do H-PSS, em atmosfera inerte a 25 °C, sob agitação por 10 minutos. Em seguida, a mistura reacional foi mantida em repouso por 12 horas. Ao término deste período, ficou evidenciada a formação do gel. Descartou-se, então, o sobrenadante e o produto obtido foi seco em dessecador a pressão reduzida, havendo assim, a formação do filme de Nd-PSS. A figura 3.1 apresenta a rota utilizada no preparo dos filmes.

* 190 meq/100 cm³ este valor refere-se a 100mL da suspensão da resina

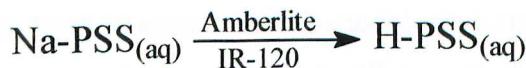


Figura 3.1: Esquema proposto para a preparação do Nd-PSS.

Os filmes preparados por essa metodologia apresentam uma coloração rósea transparente. Esta cor é proveniente da incorporação dos íons Nd^{3+} na estrutura polimérica, sem a interferência de íons Na^+ e Cl^- . Os filmes obtidos são homogêneos e auto-sustentáveis. Estas propriedades são favoráveis, pois nos estudos das propriedades óticas é interessante que os filmes apresentem o máximo de homogeneidade e transparência e que não contenham interferentes, os quais podem levar a interpretações equivocadas dos resultados. A figura 3.2 apresenta uma foto ilustrativa do filme de Nd-PSS.

Figura 3.2: Fotos ilustrativas dos filmes de poliestireno sulfonado dopados com Nd³⁺.

A figura 3.3 apresenta a estrutura proposta para o Nd-PSS, onde o neodímio está coordenando com 3 moléculas de poliestireno sulfonado.

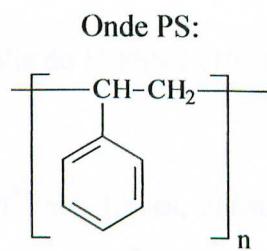
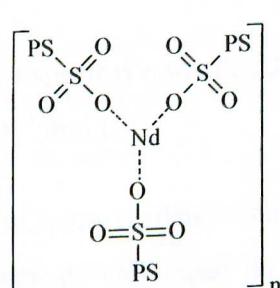


Figura 3.3: Estrutura proposta para o Nd-PSS.

Obtidos os filmes de Nd-PSS através dessa metodologia e verificadas as proporções onde os mesmos podem ser preparados, optou-se por utilizar a relação de 1:6 do NdCl_3 e do H-PSS, respectivamente. Na seqüência dos estudos os filmes utilizados foram preparados com essa relação.

3.2. Determinação da concentração de Nd^{3+}

A figura 3.4 apresenta os espectros de absorção do Nd^{3+} e do H-PSS. Analisando-se estes, percebe-se que o H-PSS absorve até aproximadamente o comprimento de onda de 400 nm, tendo como máximo de absorção o pico em 261 nm. Já o cloreto de neodímio absorve praticamente em quase toda a região do espectro e apresenta o seu máximo de absorção em 795 nm. Este pico não sofre nenhuma interferência da absorção do PSS.

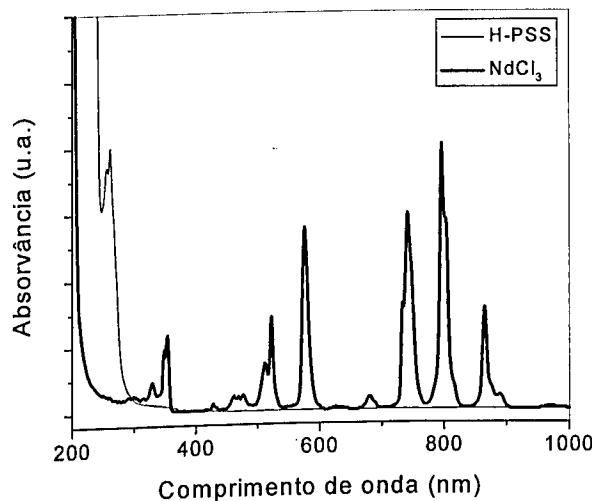


Figura 3.4: Espectros normalizados de absorção no UV/Vis do H-PSS 3×10^{-3} mol.L $^{-1}$ e do NdCl_3 20×10^{-3} mol.L $^{-1}$.

Assim, para se determinar a concentração de Nd^{3+} nos filmes, construiu-se uma curva analítica de calibração do cloreto de neodímio em água. Como somente o Nd^{3+} absorve em 795 nm (valor correspondente ao máximo de absorção), optou-se por utilizar esse comprimento de onda na construção da curva. A figura 3.5 apresenta a curva analítica de calibração para o NdCl_3 em água.

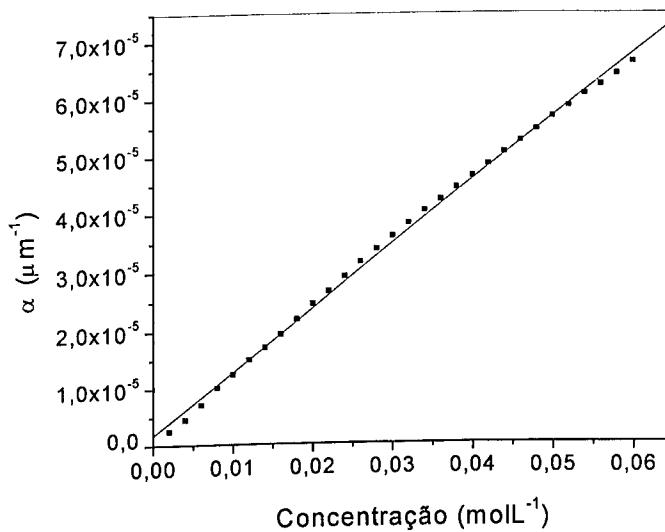


Figura 3.5: Curva analítica de calibração do cloreto de neodímio em água, tomando-se como máximo de absorção o pico no comprimento de onda de 795 nm.

A equação do ajuste linear da curva obtida é descrita a seguir:

$$\alpha = 0,00119 \times [\text{Nd}^{3+}] + 1,78736 \times 10^{-4} \quad (3.1)$$

A equação apresenta uma correlação para o ajuste de 0,999. O limite de detecção e de quantificação foi calculado de acordo com a literatura*^{42, 43}, sendo que os valores estimados são $8,975 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,992 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, respectivamente.

Para se obter diretamente dos filmes a concentração de Nd^{3+} , dividiu-se a absorvância das soluções de cloreto pela espessura da cubeta (1 cm), de modo a se ter o coeficiente de absorção (α) da solução. No entanto, não se conseguiu estimar a concentração de neodímio nos filmes utilizando esta curva, pois suas absorções estavam bem acima da região em que a curva de calibração foi construída. Ainda, houve um pequeno deslocamento batocrômico do máximo de absorção dos filmes de Nd-PSS, que levou a uma estimativa incorreta da concentração do Nd^{3+} .

* Limite de detecção = $3 \times$ desvio padrão do branco
 Limite de quantificação = $10 \times$ desvio padrão do branco

Devido a este fato, optou-se por construir uma curva analítica de calibração do cloreto de neodímio em ácido clorídrico ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$). A solução foi obtida devido a troca ocorrida entre o Nd^{3+} e o H^+ nos filmes, como mostrado na figura 3.6.

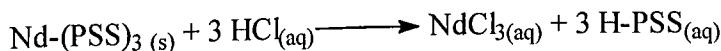


Figura 3.6: Reação do Nd-PSS com o HCl onde ocorre a troca do Nd^{3+} pelo H^+ .

Como pode-se notar esta é a reação inversa de formação dos filmes de Nd-PSS. A partir da obtenção das soluções dos filmes em HCl ($1,0 \text{ mol.L}^{-1}$), construiu-se uma nova curva analítica de calibração do NdCl_3 neste ácido, apresentada na figura 3.7.

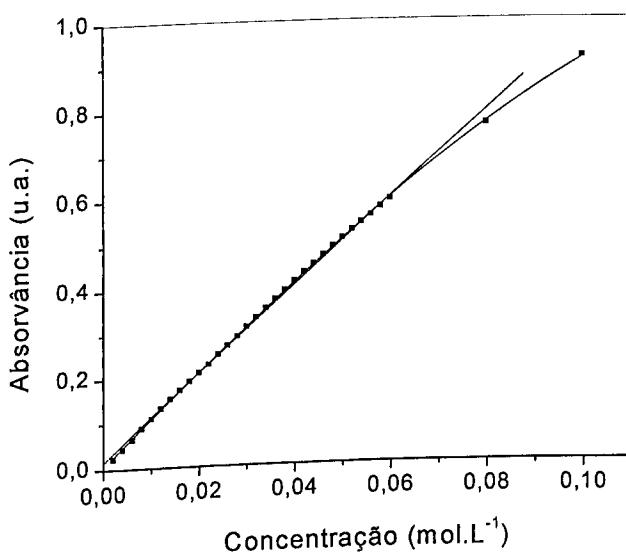


Figura 3.7: Curva de calibração do cloreto de neodímio em ácido clorídrico $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$, tomando-se como máximo de absorção o pico em 795 nm.

O ajuste linear para a curva obtida é descrito pela equação 3.2:

$$\text{Abs} = 9,71584 \times [\text{Nd}^{3+}] + 0,01542 \quad (3.2)$$

A correlação do ajuste é de 0,999. O limite de detecção e o de quantificação estimado é de $1,5 \times 10^{-4}$ mol.L⁻¹ e $5,0 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, respectivamente. A linearidade desta curva se dá em aproximadamente 0,06 mol.L⁻¹.

Com o intuito de se avaliar a curva analítica, foram preparados dois filmes de Nd-PSS. A tabela 3.2 apresenta as condições experimentais em que filmes foram feitos e os resultados obtidos para a concentração de Nd³⁺, utilizando-se equação 3.2.

Tabela 3.2: Concentrações dos precursores utilizadas para o preparo dos filmes e seus respectivos resultados para a concentração de Nd³⁺.

Experimento	[H-PSS] mol.L ⁻¹	[NdCl ₃] mol.L ⁻¹	Massa do filme (g)	Espessura (μm)	Abs	[Nd ³⁺] mol.L ⁻¹ nos filmes
A	0,9	0,35	0,0229	120	0,049	$3,46 \times 10^{-3}$
B	0,9	0,47	0,0365	150	0,076	$6,24 \times 10^{-3}$

As concentrações de Nd³⁺ nos filmes a e b obtidas foram $3,46 \times 10^{-3}$ e $6,24 \times 10^{-3}$ mol.L⁻¹, respectivamente. As concentrações dos demais filmes de Nd-PSS deste trabalho foram estimadas utilizando-se este mesmo procedimento.

Os espectros de absorção no UV-Vis-IR dos filmes e das soluções em ácido clorídrico são mostrados na figura 3.8.

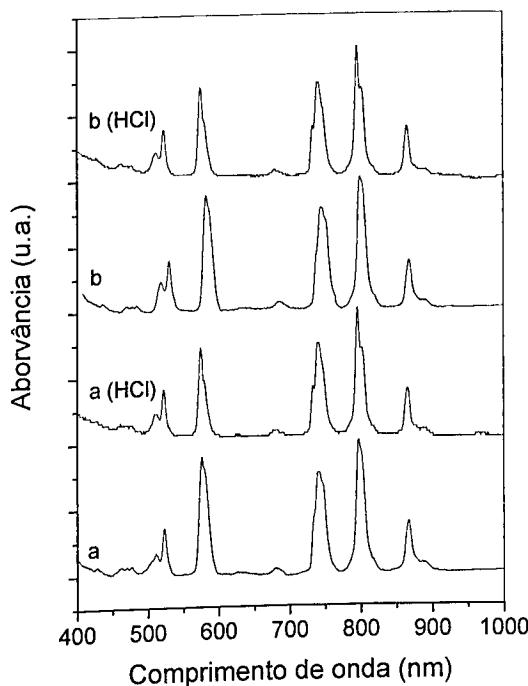


Figura 3.8: Espectro de UV-Vis-IR dos filmes de Nd-PSS e de suas respectivas soluções em ácido clorídrico.

Os espectros de absorção dos filmes são similares aos de Nd-PSS em solução ácida, mostrando a reversibilidade do processo de sua formação. Os espectros de absorção serão discutidos mais adiante, no item 3.5.2.

3.3. Otimização da síntese do filmes de Nd-PSS

3.3.1. Método Univariado

Com o objetivo de se otimizar a concentração de Nd^{3+} contida nos filmes de Nd-PSS, utilizou-se o Método Univariado, no qual fixam-se todos os fatores que estão sendo pesquisados em um certo nível exceto um. Este último, então, é variado até que se encontre a melhor resposta. Pois quanto maior a porcentagem deste nos filmes, maior será absorção em 800 nm e provavelmente maior será a emissão em 1064 nm. Assim, fixou-se a

concentração de H-PSS e variou-se a de neodímio. As condições experimentais e os resultados obtidos no primeiro ciclo são apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3: Dados para determinação da concentração no filmes de Nd-PSS.

Condições experimentais	Massa do filme	Espessura (μm)	Abs	[Nd ³⁺] mol.L ⁻¹	Mols de Nd ³⁺ no filme	% Nd ³⁺ m/m	Rendimento de incorporação %	R _{Nd/PSS}
[NdCl ₃] mol.L ⁻¹	[H-PSS] mol.L ⁻¹	(g)						
0,1	0,15	-	-	-	-	-	0,00	-
0,3	0,15	0,0287	140	0,059	4,49x10 ⁻³	2,24x10 ⁻⁵	11,27	1,49
0,5	0,15	0,0483	150	0,106	9,32x10 ⁻³	4,66x10 ⁻⁵	13,92	1,86
0,7	0,15	0,0377	140	0,089	7,57x10 ⁻³	3,79x10 ⁻⁵	14,49	1,07
0,9	0,15	0,0222	110	0,052	3,76x10 ⁻³	1,88x10 ⁻⁵	12,23	0,42
1,1	0,15	0,0146	070	0,030	1,50x10 ⁻³	7,50x10 ⁻⁵	07,62	1,36
1,3	0,15	0,0095	060	0,020	0,50x10 ⁻³	2,36x10 ⁻⁵	03,58	0,36

Devido a similaridade dos espectros de absorção no UV-Vis-IR e de infravermelho dos filmes de Nd-PSS deste experimento, optou-se por omiti-los nessa parte do trabalho e apresentando-os no apêndice 1.

Analizando-se a tabela 3.3 observa-se que os filmes apresentam espessuras na ordem de micrômetros, que diminuem à medida que se aumenta a concentração do NdCl₃ utilizado no preparo dos mesmos.

O rendimento de incorporação de neodímio no polímero é menor que 2 %, em relação a quantidade de cloreto de neodímio utilizada na síntese. No entanto esta incorporação aparentemente não é linear, sendo que os filmes apresentam no máximo uma concentração de 14,49 % de Nd³⁺. Em trabalhos utilizando-se vidros, a base de aluminato de cálcio dopado com este íon, observa-se uma concentração de Nd³⁺ de no máximo 5 %. Salienta-se que em maiores concentrações desse íon no vidro ocorre a cristalização, prejudicando as propriedades óticas do mesmo⁹.

Para efeito de comparação calculou-se a porcentagem de neodímio em relação à massa de poliestireno sulfonado nos filmes. Deste modo, foi feito um gráfico da dependência da incorporação desse íon pela concentração de NdCl₃ utilizado na síntese. A figura 3.9 apresenta este gráfico.

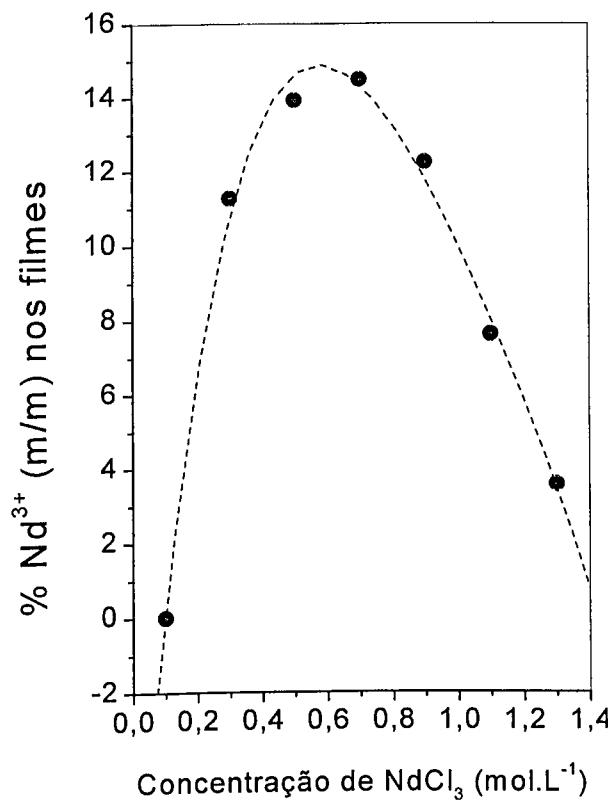
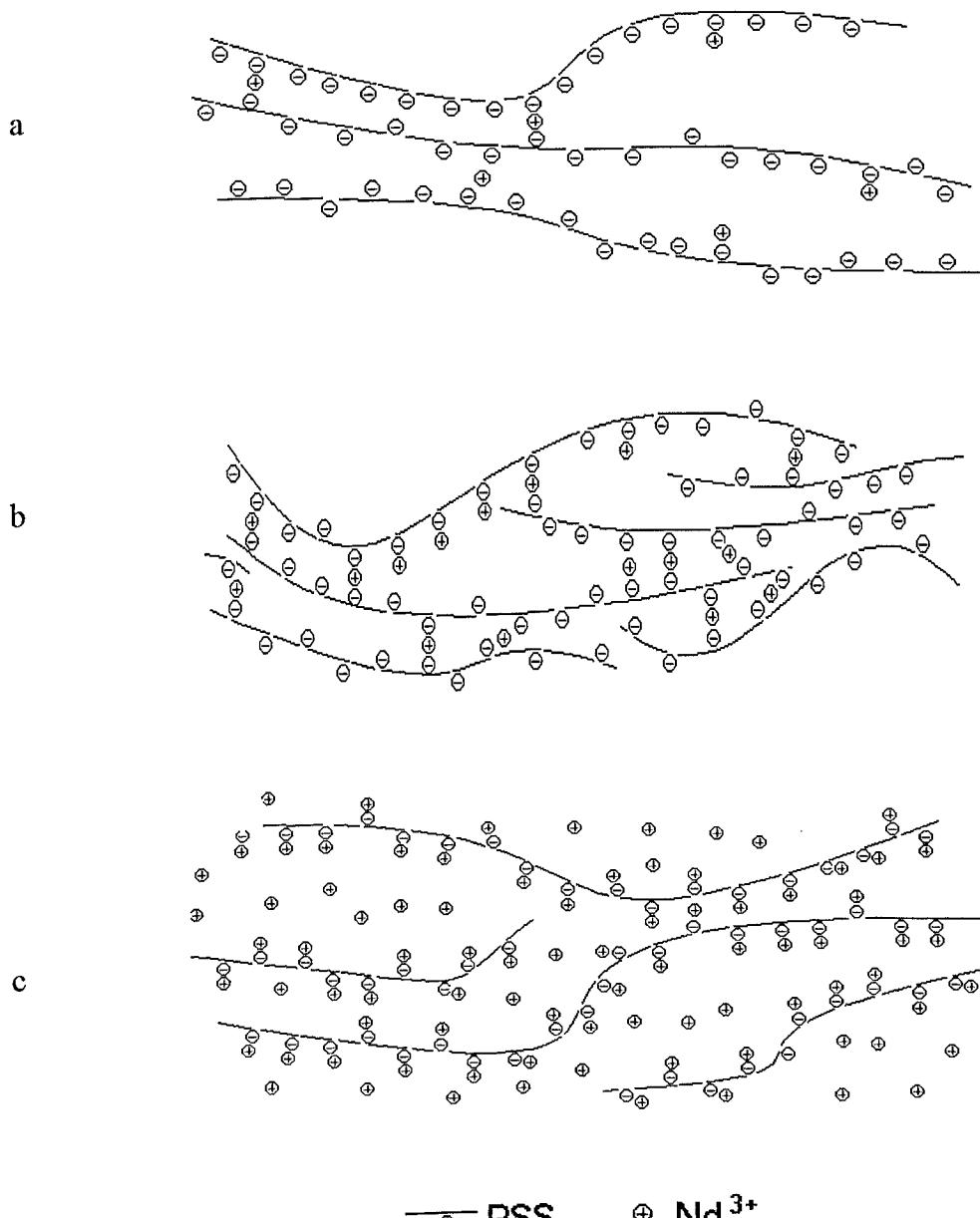


Figura 3.9: Dependência de incorporação de íons Nd³⁺, com o aumento da concentração de NdCl₃.

Analizando-se o gráfico, observa-se que quando é utilizada na preparação do Nd-PSS a concentração de 0,6 mol.L⁻¹ de NdCl₃, há uma incorporação de aproximadamente 15% (valor teórico) deste íon, sendo este o valor máximo obtido por este método. Para a concentração de 0,1 mol do sal de Nd³⁺, observa-se que não ocorre a formação do gel. Entretanto, observa-se a formação dos filmes em uma faixa estreita que é compreendida entre 0,15 a 1,3 mol.L⁻¹. Extrapolando-se a curva, não deve haver mais inclusão da terra-rara em concentrações iguais ou superiores a 1,5 mol.L⁻¹ do sal. Para justificar este comportamento propõe-se o modelo, apresentado na figura 3.10.



Onde:



Figura 3.10: Modelo de incorporação de neodímio no PSS. a) baixas concentrações até 0,6 mol.L⁻¹ de NdCl₃; b) concentração de 0,6 mol.L⁻¹ de NdCl₃; c) concentrações acima de 0,6 mol.L⁻¹ de NdCl₃.

A figura 3.10a esquematiza algumas moléculas do polieletrólico, quando se utilizam baixas concentrações (até 0,6 mol.L⁻¹) de NdCl₃ na síntese. O gel (filme) apresenta nestas condições baixo grau de interação com o íon. Logo, grandes quantidades de grupos sulfônicos estarão livres, provocando um alto grau de solubilidade do produto na mistura reacional. Conseqüentemente existirão baixas concentrações de íons neodímio ligados no polímero. As interações entre o polímero e o íon aumentam proporcionalmente ao aumento da concentração de NdCl₃ até 0,6 mol.L⁻¹.

Nos filmes em 0,6 mol.L⁻¹ de NdCl₃ mostrados na figura 3.10b, observa-se uma forte interação do Nd³⁺ com as moléculas de PSS, ou seja, nesta condição há uma maior incorporação do íon no PSS. A baixa quantidade de grupos sulfônicos livres leva a uma baixa solubilidade do gel na mistura reacional.

Em altas concentrações de NdCl₃ (maiores que 0,6 mol.L⁻¹) o modelo da figura 3.10c começa a prevalecer. A incorporação de Nd³⁺ no gel (filme) é inversamente proporcional à quantidade de sal utilizada na síntese. Isto se deve ao excesso dos íons TR que podem estar interagindo com todos os grupos sulfônicos, não havendo assim mais grupos livres para interagir com outros Nd³⁺. Portanto começa a ocorrer a repulsão entre as cadeias, ocasionada pelo excesso de cargas positivas. Este fato faz o gel ser solúvel no meio reacional, não ocorrendo assim interação entre as cadeias dos PSS e consequentemente nem a formação do gel.

A razão entre o número de íons e o de moléculas do polieletrólico nos filmes de Nd-PSS, segue a mesma tendência da porcentagem Nd³⁺ inseridos no polímero. Entretanto, quando comparado com a distância entre cada íon na molécula do PSS há um decaimento nesta distância. A figura 3.11 demonstra esta tendência.

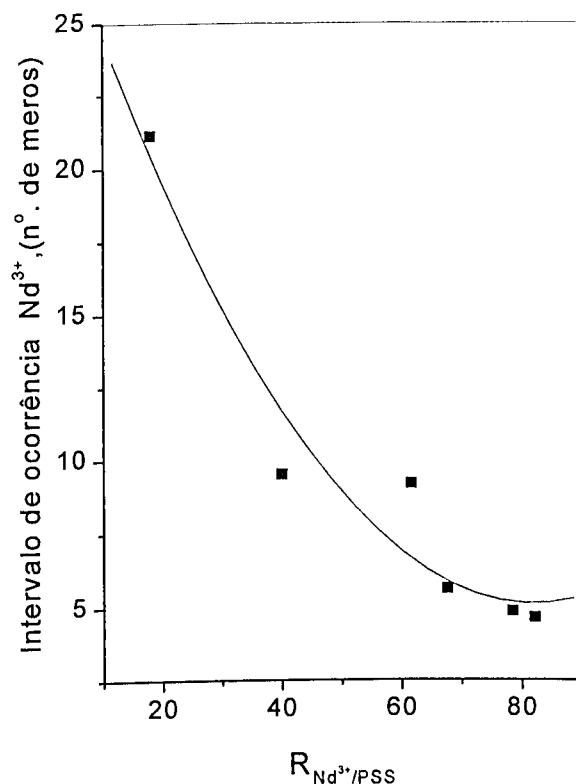


Figura 3.11: Diminuição das distâncias entre os Nd^{3+} com aumento da razão $R_{Nd^{3+}/PSS}$.

O intervalo de ocorrência foi calculado dividindo-se o número de meros de PSS (aproximadamente 380 meros) pelo número de Nd^{3+} em cada molécula de PSS, que é dado pela razão $R_{Nd^{3+}/PSS}$. Considerou-se, ainda que a distribuição dos íons na molécula é simétrica.

Para explicar o decréscimo no intervalo entre as distâncias dos Nd^{3+} , levou-se em consideração que à medida em que a razão $R_{Nd^{3+}/PSS}$ aumenta, as distâncias entre cada neodímio diminui, devido à inclusão de mais íons ao polímero. Isto ocorre até aproximadamente a distância de 5 monômeros do PSS, na razão de cerca de 60 neodímios para molécula do polieletrólico. A partir deste ponto as distâncias tendem a se manter constantes, levando-se em consideração a repulsão entre os íons e o efeito estérico. Deve-se

ressaltar, que esta distância pode ser ainda menor levando-se em consideração que cada íon está ligado a três moléculas de PSS.

Considerando os resultados obtidos, como estudos preliminares, optou-se em se empregar o método quimiométrico de análise de superfície de resposta, usado para se determinar a melhor condição experimental de preparo dos filmes.

3.3.2. Método da Superfície de Resposta

A partir dos resultados obtidos utilizando-se o método univariado decidiu-se construir uma superfície de resposta empregando-se um planejamento fatorial 2^2 , do tipo estrela. Foi utilizada, como ponto central (feito em triplicata), a condição experimental (0,6 mol.L⁻¹ de NdCl₃ e 0,15 mol.L⁻¹ de H-PSS) onde houve maior incorporação de neodímio (resultado obtido no estudo anterior). As condições experimentais e os resultados para este planejamento estão dispostos na tabela 3.4.

Tabela 3.4: Condições experimentais nas quais os filmes foram feitos e os resultados do planejamento obtidos para construção da superfície de resposta.

N*	Variáveis		Concentrações		Massa do	Espessura	Abs	[Nd ³⁺]	Mols de	% Nd ³⁺					
	escalonadas		utilizadas na												
			síntese (mol.L ⁻¹) :		No filme										
	X	Y	NdCl ₃	H-PSS											
1	-1	-1	0,30	0,10	0,0184	080	0,040	2,53x10 ⁻³	1,26x10 ⁻⁵	09,92					
2	+1	-1	0,90	0,10	0,0143	070	0,037	2,22x10 ⁻³	1,11x10 ⁻⁵	11,20					
3	-1	+1	0,30	0,20	0,0346	100	0,068	5,41x10 ⁻³	2,71x10 ⁻⁵	11,28					
4	+1	+1	0,90	0,20	0,0278	130	0,066	5,21x10 ⁻³	2,60x10 ⁻⁵	13,51					
5	-2 ^{1/2}	0	0,18	0,15	0,0125	100	0,026	1,09x10 ⁻³	5,44x10 ⁻⁵	06,28					
6	+2 ^{1/2}	0	1,02	0,15	0,0155	100	0,037	2,22x10 ⁻³	1,11x10 ⁻⁵	10,33					
7	0	-2 ^{1/2}	0,60	0,08	0,0111	080	0,026	1,09x10 ⁻³	5,44x10 ⁻⁵	07,08					
8	0	+2 ^{1/2}	0,60	0,22	0,0320	060	0,070	5,62x10 ⁻³	2,81x10 ⁻⁵	12,66					
9	0	0	0,60	0,15	0,0248	100	0,055	4,07x10 ⁻³	2,04x10 ⁻⁵	11,85					
10	0	0	0,60	0,15	0,0228	120	0,050	3,56x10 ⁻³	1,78x10 ⁻⁵	11,26					
11	0	0	0,60	0,15	0,0239	120	0,053	3,87x10 ⁻³	1,93x10 ⁻⁵	11,67					

* número do experimento

As concentrações dos precursores do Nd-PSS foram escalonadas utilizando-se a equação 1.1. Os dados obtidos foram tratados utilizando-se o programa MODREG, de acordo como proposto por Barros Netto e colaboradores³⁴. Deste modo, obteve-se o modelo matemático que melhor representa a incorporação de Nd³⁺ nos filmes, o qual é descrito pela equação 3.3.

$$Z = 11,5838 + 1,1560 x + 1,4465 y - 1,0444x^2 - 0,2572 y^2 + 0,2375 xy \quad (3.3)$$

A superfície de resposta dada por esta equação e suas curvas de níveis, são apresentadas nas figuras 3.12 e 3.13, respectivamente.

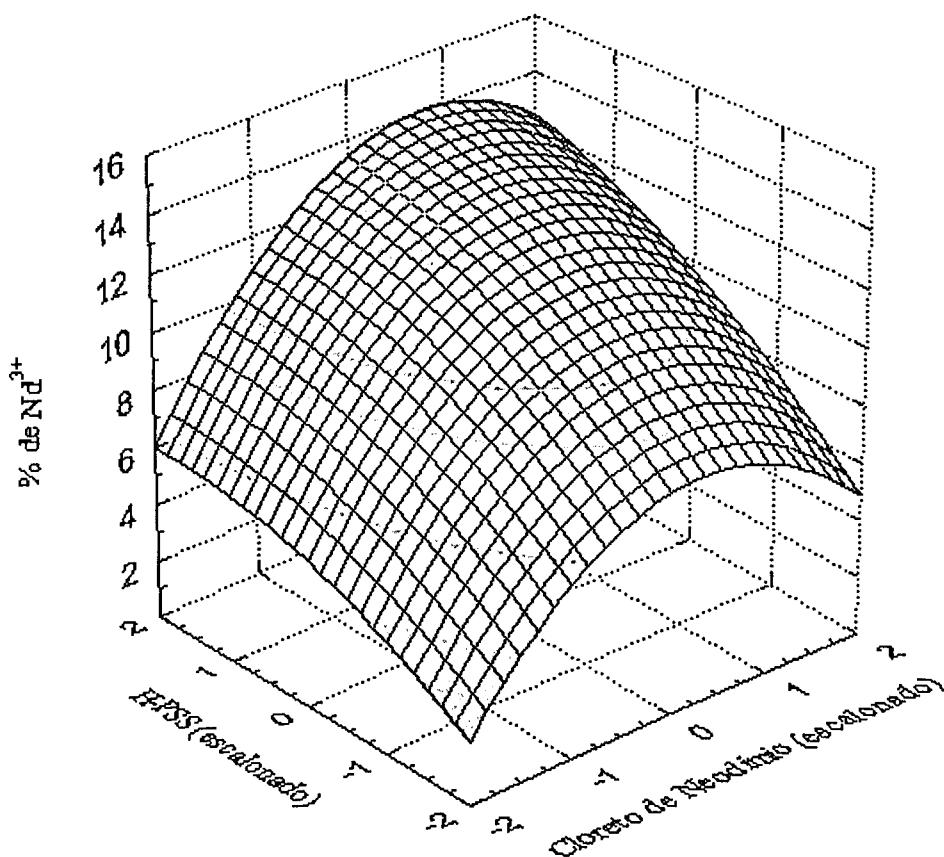


Figura 3.12: Superfície de resposta descrita pela equação 3.3.

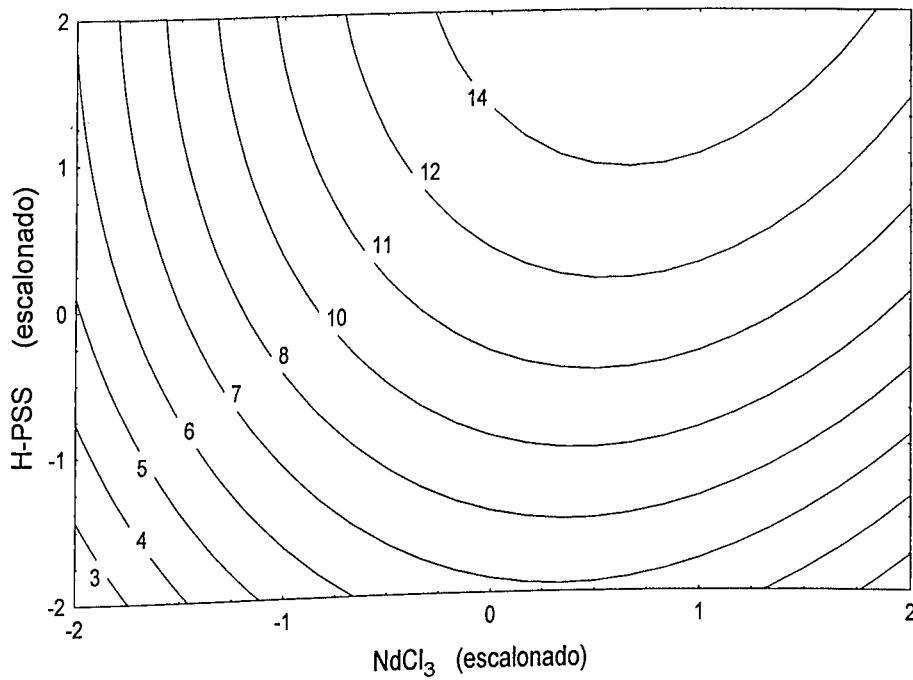


Figura 3.13: Curvas de níveis da superfície de resposta descrita pela equação 3.3, com rendimento máximo de incorporação de aproximadamente 14 %.

Analizando-se as curvas de nível da superfície de resposta, encontra-se um valor máximo para incorporação de Nd^{3+} de aproximadamente 14 %. Como pode-se perceber o valor desta incorporação depende igualmente das concentrações dos precursores utilizados no preparo dos filmes. As duas variáveis são dependentes, ou seja, quando se aumenta a concentração de NdCl_3 utilizado no preparo, é necessário aumentar também a de H-PSS, para se obter uma maior incorporação do íon nos filmes. É importante salientar que, nas condições experimentais utilizadas, a coluna de troca iônica é um fator limitante no sistema utilizado. A concentração máxima de H-PSS que pode ser obtida é de $0,22 \text{ mol.L}^{-1}$, portanto, para aumentar essa concentração deve-se aumentar o tamanho da coluna.

Como o modelo linear não se mostrou adequado à região experimental, com ajuste extremamente baixo (cerca de 30 %), utilizou-se o método de superfície de resposta, obtendo um ajuste de 79%.

Os espectros de absorção no UV-Vis-IR e os de infravermelhos dos filmes de Nd-PSS feitos para construção desta superfície de resposta se encontram no apêndice 2.

3.4. Síntese de ionômeros de PSS

Com o objetivo de diminuir a presença de grupos OH nos filmes, pois os mesmos suprimem a emissão no infravermelho do Nd³⁺, optou-se por preparar os ionômeros de PSS¹, que por possuirem uma menor quantidade de grupos sulfônicos, diminuem os números de OH.

A síntese dos ionômeros foi realizada conforme o descrito na literatura¹⁸⁻²⁵, sem maiores dificuldades, pois trata-se de um método bastante simples e eficaz. A princípio preparou-se ionômeros com diferentes graus de sulfonação, sendo estes 12 %, 24%, 44 %, 65% e 85 %. A tabela 3.5 apresenta os volumes de ácido sulfúrico e anidrido acético utilizados na síntese e o tempo de reação.

Tabela 3.5: Volume dos reagentes e tempo utilizado na sulfonação do PS.

% de sulfonação	volume de anidrido acético (mL)	volume de H ₂ SO ₄ (mL)	Tempo de reação (horas)
12	4,36	1,28	12
22	2,90	0,85	24
44	4,36	1,28	36
65	3,05	0,90	48
85	1,45	0,43	60

São encontrados na literatura muitos textos sobre a sulfonação do poliestireno utilizando o sulfato de acetila¹⁸⁻²⁵. Este processo não é linear, pois se verifica que há uma incorporação completa de até 20 % desse grupo no polímero. Acima desse valor a inclusão diminui, devido ao aumento do número dos grupos -SO₃ na cadeia polimérica. A eficiência deste método se dá até 50 %. Isto ocorre, devido ao processo utilizado ser afetado pela conformação e arranjo do polímero durante a sulfonação²⁸. Assim, o grau de sulfonação do poliestireno deve ser menor que o valor calculado.

Porém, os espectros de infravermelho dos poliestirenos sulfonados mostram claramente a incorporação dos grupos sulfônicos, quando comparados com os dos poliestirenos. A figura 3.14 apresenta estes espectros.

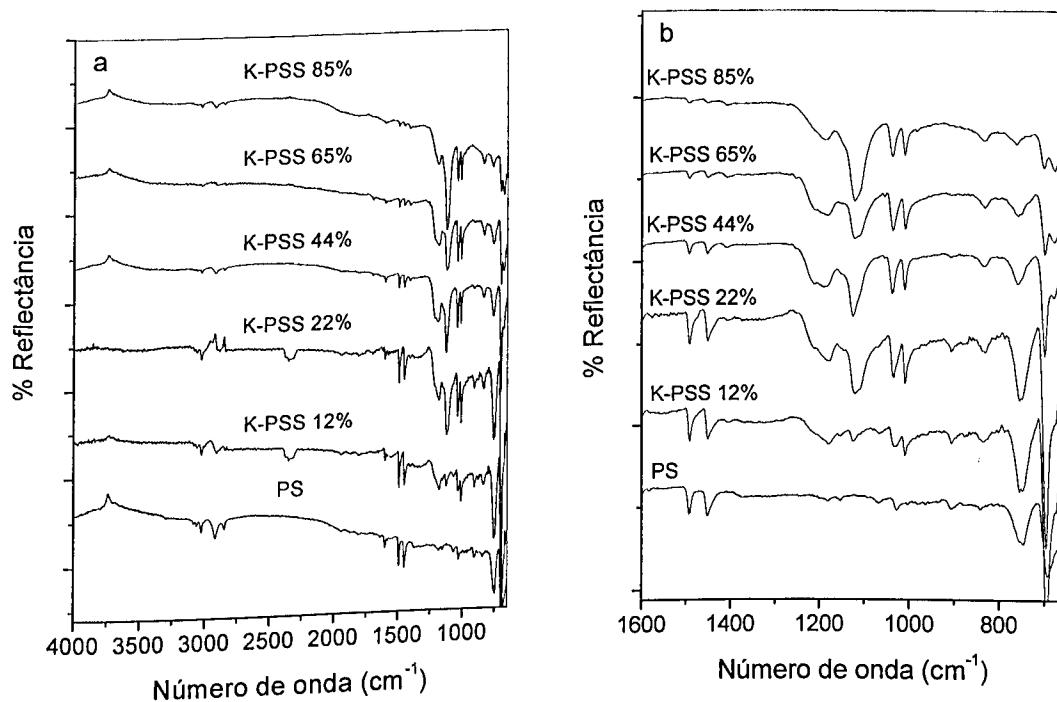


Figura 3.14: a) Espectros de infravermelho dos ionômeros de poliestireno sulfonados, obtidos por refletância; b) aumento dos espectros de infravermelho dos ionômeros na região de 1800 a 650 cm⁻¹.

Os espetros de IR destes filmes e dos demais filmes de K-PSS são semelhantes ao do PS. A absorção em torno de 800 cm⁻¹ é proveniente da deformação angular fora do plano dos C-H aromáticos de anéis *para* substituídos. A absorção em torno de 1190 cm⁻¹ é proveniente do estiramento simétrico da ligação S=O. Já os picos em torno de 1000 e 1030 cm⁻¹ são provenientes dos estiramentos simétricos das ligações O-S-O⁴⁴⁻⁴⁶.

3.4.1. Síntese dos filmes de Nd-PSS utilizando ionômeros de PSS

Para se preparar os filmes utilizou-se 0,6 mol.L⁻¹ de NdCl₃ e 0,15 mol.L⁻¹ H-SPS. Estes filmes foram sintetizados para se tentar maximizar a emissão em 1064 nm. No entanto, os Nd-PSS obtidos apresentaram-se esbranquiçados, provavelmente devido à má

conversão do ionômero para a forma ácida e à formação de sais. Para explicar este fato, ressalta-se que os ionômeros foram neutralizados com hidróxido de potássio. Os filmes, também, apresentaram-se quebradiços, provavelmente devido à maior interação do Nd³⁺ com os grupos sulfônicos dos ionômero. Assim, estes foram desconsiderados, pois perderam suas propriedades óticas e mecânicas, ficando sem importância prática para o trabalho.

3.5. Caracterização dos filmes de Nd-PSS

Nos itens seguintes serão apresentados os estudos feitos para se determinar a razão molar da reação de formação dos filmes, os espectros de infravermelho e os de absorção no UV-Vis-IR, bem como o estudo fotofísico dos Nd-PSS.

3.5.1. Determinação da proporção molar da reação entre o NdCl₃ e o H-PSS

Para a continuação dos estudos era de fundamental importância a elucidação da estrutura do Nd-PSS. Devido à grande dificuldade de se determinar a estrutura de materiais amorfos. Optou-se, por estimar quantas monômeros de H-PSS estavam ligados a cada átomo de Neodímio. Isto foi realizado, empregando-se o método da variação contínua, que é aplicado geralmente para se determinar a estequiometria de reações dentre outros⁴⁷.

A proporção molar da reação de formação do Nd-PSS foi estimada variando-se inversamente as concentrações das espécies envolvidas na reação, ou seja, a medida em que se aumentava a concentração de NdCl₃ ocorria uma diminuição na concentração de H-PSS. Os resultados obtidos foram tratados conforme descrito na literatura⁴⁷. As condições experimentais utilizadas no preparo dos filmes e os resultados obtidos para a determinação da proporção molar entre o NdCl₃ e H-PSS são apresentado na tabela 3.6.

Tabela 3.6: Condições experimentais utilizadas no preparo dos filmes e resultados obtidos para estimativa da proporção molar da reação de formação do Nd-PSS.

Condições experimentais		Massa do	Espessura	Abs	[Nd ³⁺]	Mols de	%	Proporção
[NdCl ₃]	[H-PSS]	filme (g)	(μm)		mol.L ⁻¹	Nd ³⁺	Nd ³⁺	
mol.L ⁻¹	mol.L ⁻¹					no filme	m/m	
0,20	0,2000	0,0316	120	0,057	4,28x10 ⁻³	2,14x10 ⁻⁵	09,77	6,00
0,25	0,1875	0,0165	130	0,032	1,71x10 ⁻³	8,53x10 ⁻⁶	07,46	4,50
0,30	0,1750	0,0161	130	0,038	2,32x10 ⁻³	1,16x10 ⁻⁵	10,41	3,50
0,35	0,1625	0,0208	120	0,044	2,94x10 ⁻³	1,47x10 ⁻⁵	10,20	2,79
0,40	0,1500	0,0274	120	0,057	4,28x10 ⁻³	2,14x10 ⁻⁵	11,26	2,25
0,45	0,1375	0,0194	080	0,041	2,63x10 ⁻³	1,32x10 ⁻⁵	09,79	1,83
0,50	0,1250	0,0202	130	0,044	2,94x10 ⁻³	1,47x10 ⁻⁵	10,50	1,50
0,55	0,1125	0,0173	090	0,039	2,43x10 ⁻³	1,21x10 ⁻⁵	10,11	1,23
0,60	0,1000	0,0151	080	0,036	2,12x10 ⁻³	1,06x10 ⁻⁵	10,11	1,00
0,65	0,0875	0,0098	060	0,025	9,86x10 ⁻⁴	4,93x10 ⁻⁶	07,27	0,81
0,70	0,0750	0,0092	050	0,023	7,80x10 ⁻⁴	3,90x10 ⁻⁶	06,12	0,64
0,75	0,0625	0,0094	050	0,024	8,83x10 ⁻⁴	4,42x10 ⁻⁶	06,78	0,50
0,80	0,0500	0,0071	050	0,018	2,66x10 ⁻⁴	1,33x10 ⁻⁶	02,70	0,38

Através de um gráfico da porcentagem de Nd³⁺ incorporada nos filmes pela concentração das espécies em questão, é obtida a proporção molar da reação, a qual é fornecida pela extrapolação da curva, na intersecção das tangentes. Este gráfico é apresentado na figura 3.15.

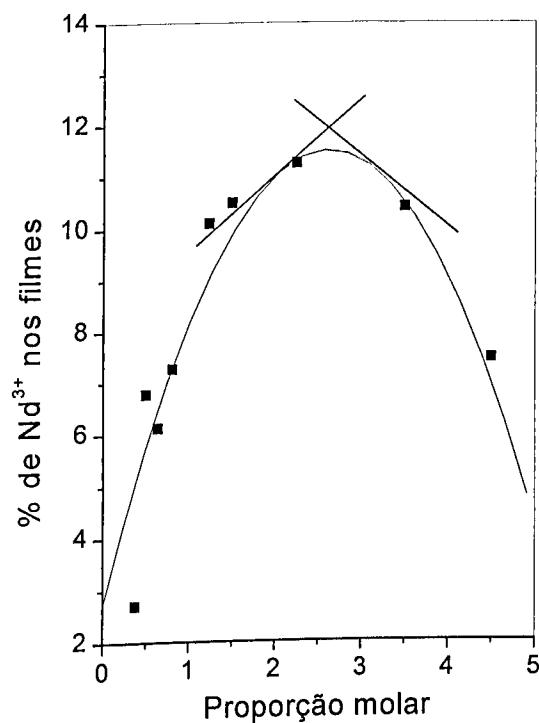


Figura 3.15: Gráfico da variação contínua, para determinação da proporção molar dos filmes de Nd-PSS.

O gráfico é semelhante aos da literatura⁴⁷. A intersecção das tangentes ocorre quando é utilizada no preparo dos filmes a concentração de $0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,1500 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS. A razão calculada para estes valores é de aproximadamente 2,50. Para se obter um valor inteiro, multiplica-se a razão por dois, assim, tem-se a proporção molar de cinco moléculas de poliestireno sulfonado para cada dois átomos de neodímio, ou seja, um átomo neodímio está ligado a três moléculas de PSS e outro a duas, respectivamente.

Os espectros de UV-Vis-IR e os de infravermelho para este experimento estão disponibilizados no apêndice 3.

3.5.2. Espectros de absorção no UV-Vis-IR dos filmes de Nd-PSS

Realizou-se um estudo dos espectros de absorção no UV-Vis-IR dos filmes de Nd-PSS, com o intuito de se verificar as transições eletrônicas possíveis para o neodímio na matriz de poliestireno sulfonado.

A matriz de poliestireno sulfonado apresenta um espectro de absorção mais largo que o deste mesmo polímero em solução aquosa. Isto ocorre possivelmente pela formação de agregados e/ou pelo espalhamento de luz devido a não homogeneidade do filme. O espectro para esta matriz é apresentado na figura 3.16.

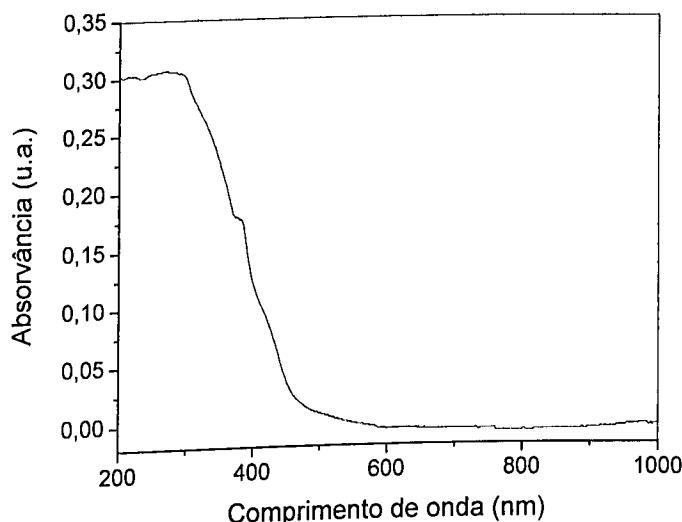


Figura 3.16: Espectro de absorção UV-Vis-IR da matriz de poliestireno sulfonado.

A figura 3.17 mostra um espectro de absorção UV-Vis-IR de um filme de Nd-PSS contendo 13,92 % de Nd³⁺ em sua composição, juntamente com o espectro de uma solução aquosa de NdCl₃. Ao lado deste foi adicionado um diagrama de energia construído com o objetivo de apresentar as transições eletrônicas do neodímio observadas para os filmes.

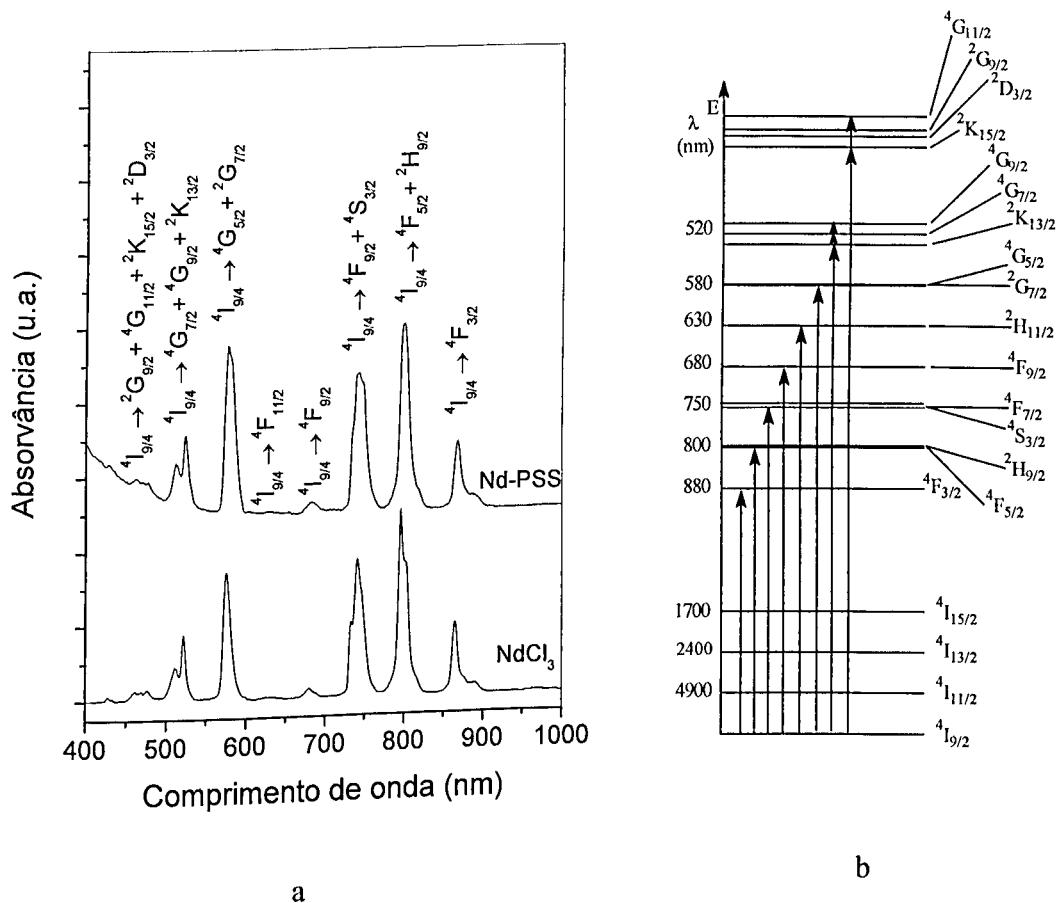


Figura 3.17: a) Espectro de absorção no UV-Vis-IR de um filme de Nd-PSS contendo 13,92 % m/m de Nd³⁺ e do NdCl₃ em solução aquosa (20×10^{-3} mol.L⁻¹); b) diagrama de energia para as transições eletrônicas do neodímio na matriz de poliestireno sulfonado.

Os espectros de UV-Vis-IR do filme e do NdCl₃ foram normalizados para efeito de comparação. O espectro do filme apresenta um deslocamento batocrômico (deslocamento para o vermelho) em relação ao do NdCl₃, cerca de 5 nm, isto ocorre, pois há um melhor acomodamento do íon na matriz polimérica do que na solução.

Nos filmes, as transições eletrônicas do Nd³⁺ em comprimentos de ondas menores que 400 nm não são observadas devido ao espalhamento da matriz. Entretanto, não há o aparecimento de novos picos nos espectros do Nd-PSS em relação ao espectro do sal em solução. Também, não se observa nenhuma mudança significativa nos espectros com o aumento da porcentagem de neodímio.

Os espectros de todas as amostras apresentam bandas mais largas em relação ao do neodímio em solução aquosa. As intensidades de absorção em 580 nm e 800 nm dos filmes foram comparadas com as mesmas do NdCl_3 em solução. Estas são provenientes das transições $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$ e $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{F}_{5/2} + ^2\text{H}_{9/2}$, respectivamente.

Analizando-se o espectro do filme (figura 3.17) observa-se que o pico de absorção em 800 nm é o mais intenso, apresentando uma absorção aproximadamente 20 % maior em relação ao pico em 580 nm. Porém, comparando-se as absorção em 580 nm, dos espectros, observa-se que esta é 30% maior que a mesma absorção do Nd^{3+} em solução aquosa. Esta banda representa uma transição hipersensiva $^4\text{I}_{9/2} \rightarrow ^4\text{G}_{5/2} + ^2\text{G}_{7/2}$, ou seja, apesar da forte blindagem das camadas mais externas, essa transição é sensível a mudanças no ambiente químico ao redor do íon terra-rara; bem como sua estrutura e intensidade variam de matriz para matriz⁹. O interesse por estas duas bandas se deve ao fato de que estão posicionadas energeticamente na região de excitação com lasers de diodo em (808 nm) e de corante (588 nm), visando as emissões no infravermelho.

Para efeito de comparação apresenta-se na figura 3.18 o espectro de absorção UV-Vis-IR de uma mostra de vidro a base de aluminato de cálcio contendo 5% de Nd_2O_3 a 300K.

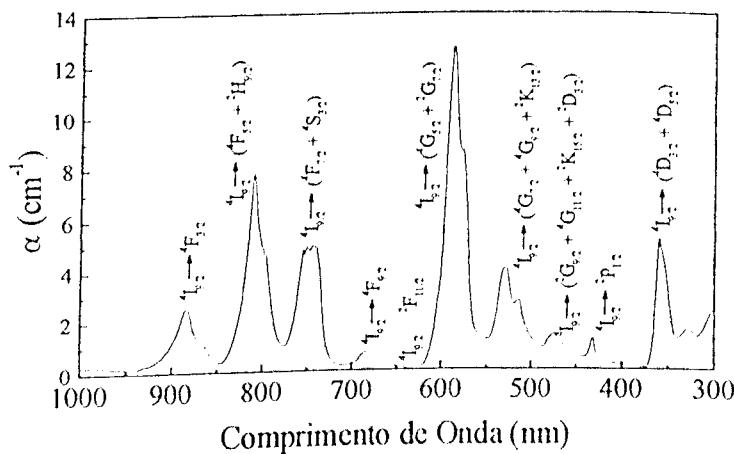


Figura 3.18: Espectro de absorção do vidro a base de aluminato com 5 % de Nd_2O_3 ⁹.

Nos espectros dos vidros, a base de aluminato de cálcio dopados com o íon neodímio, são observadas bandas características deste íon, como nos espectros dos filmes. Entretanto, os espectros de absorção no UV-Vis-IR dos vidros apresentam bandas mais

largas em relação ao do Nd^{3+} em solução. A absorção em 590 nm é a mais intensa sendo 60 % maior que a em 800 nm. Assim como nos filmes de Nd-PSS, esta também representa uma transição hipersensiva⁹.

A vantagem dos filmes de Nd-PSS sob os vidros a base de aluminato deve-se ao fato dos filmes apresentarem uma absorção mais intensa em 800 nm. Em vidros quando é feita a excitação do meio, com lasers em 514 nm há uma maior probabilidade de perdas de energia por decaimentos via fônon, pois as separações entre o nível excitado e os níveis abaixo possuem energias próximas à energia de fônon da matriz.

3.5.3. Espectro de infravermelho dos filmes de Nd-PSS

Os espectros de infravermelho de alguns filmes de Nd-PSS são apresentados nas figuras 3.19.

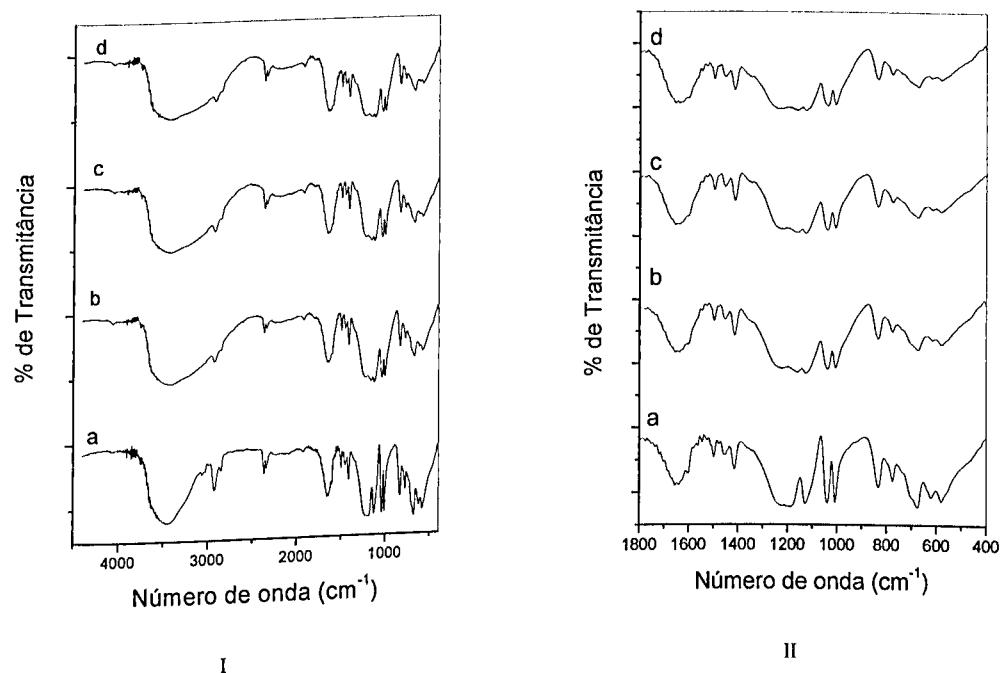


Figura 3.19: I) Espectros de infravermelho de alguns filmes de Nd-PSS, obtidos em pastilha de KBr; II) Aumento dos espectros na região de 1800 a 400 cm^{-1} , onde os filmes foram feitos sob as seguintes condições experimentais: a) H-PSS; b) 0,12 mol. L^{-1} de NdCl_3 ; c) 0,24 mol. L^{-1} de NdCl_3 ; d) 0,48 mol. L^{-1} de NdCl_3 . Todos os filmes foram preparados utilizando-se 0,15 mol. L^{-1} de H-PSS.

Os espetros de infravermelho destes filmes e dos demais filmes de Nd-PSS são semelhantes ao do H-PSS, os quais apresentam as absorções características dos grupos sulfônicos. A absorção em torno de 1190 cm^{-1} é proveniente do estiramento simétrico da ligação S=O. Já os picos em torno de 1000 e 1030 cm^{-1} são provenientes dos estiramentos simétricos das ligações O-S-O. A absorção em torno de 800 cm^{-1} é proveniente da deformação angular fora do plano dos C-H aromáticos de anéis *para* substituídos⁴⁵⁻⁴⁷.

Sun e colaboradores⁴⁸, em seu trabalho com o polímero bitiazol-tetraipentaleno dopado com Nd^{3+} , cuja estrutura proposta é apresenta na figura 3.20, mostraram que o espectro de infravermelho do complexo sofre um alargamento em toda sua extensão. Sun atribui este fenômeno à coordenação do Nd^{3+} com o S e o N do polímero. De maneira análoga, este mesmo comportamento, também, é observado nos espectros dos filmes de Nd-PSS, provavelmente pela coordenação do neodímio com os grupos sulfônicos do polímero.

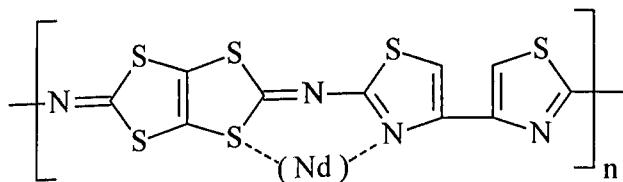


Figura 3.20: Estrutura do complexo de Nd^{3+} com o polímero bitiazol-tetraipentaleno.

3.5.4. Luminescência no UV-Vis

Na figura 3.20 são apresentados os espectros de emissão no UV-Vis (normalizados) de um filme de H-PSS (Fig. 3.21a) e Nd-PSS (Fig. 3.21b) em função do comprimento de onda de excitação à temperatura ambiente.

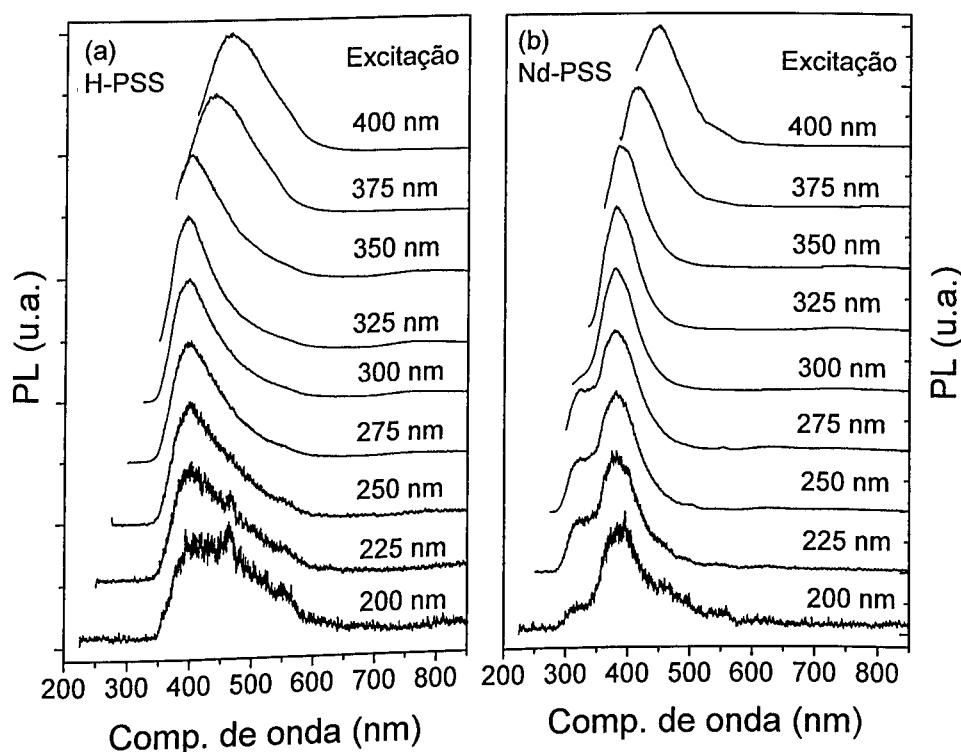


Figura 3.21: Espectros de emissão dos filmes H-PSS (a) e Nd-PSS (13,92 % de Nd³⁺)(b) em função do comprimento de onda de excitação de 200 a 400 nm.

No caso do H-PSS verifica-se uma banda intensa na região espectral compreendida entre 350 e 650 nm. Este resultado corrobora com o fato de que, geralmente, em estado sólido, a interação intermolecular é mais intensa com a formação de agregados. À medida que a excitação é feita em comprimentos de onda maiores (375 e 400 nm), o espectro de emissão apresenta um deslocamento para o vermelho com uma maior definição dos picos.

A inclusão do Nd³⁺ produz dois efeitos: i) deslocamento hipsocrômico de 50 nm da emissão do poliestireno sulfonado e ii) um estreitamento das linhas de emissão. Estes dados indicam que a inclusão do neodímio na matriz diminui a interação dos grupos aromáticos. Pode-se assim supor, que estas emissões estejam associadas com a formação de excímeros.

3.5.5. Luminescência no Infravermelho

O espectro de emissão no infravermelho (normalizado) de uma amostra de filme contendo 13,92 % de neodímio em sua composição é apresentado na figura 3.22.

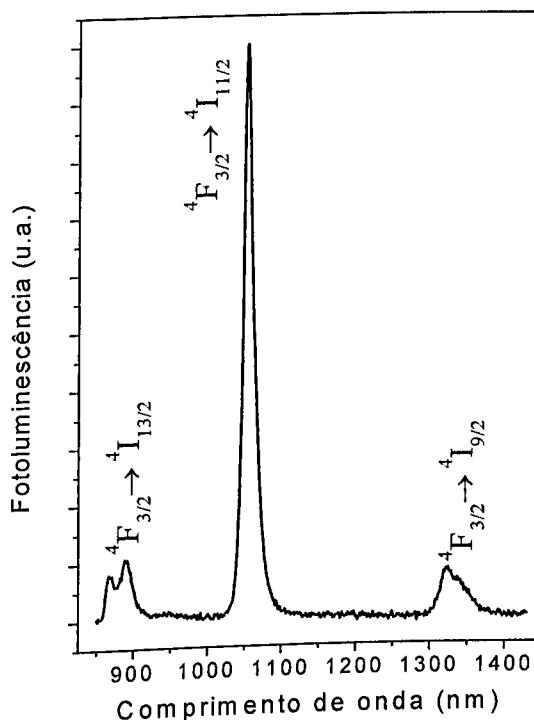


Figura 3.22: Espectro de emissão no infravermelho de um filme de Nd-PSS contendo 13,92 % de neodímio.

As amostras foram excitadas em 514 nm a 25 °C (300 K). As transições observadas são provenientes do nível emissor $4F_{3/2}$ para os níveis: $4I_{9/2}$ (893 nm); $4I_{11/2}$ (1055 nm) e $4I_{13/2}$ (1324 nm), onde a transição mais intensa é a 1055 nm. Em geral, vidros dopados com neodímio (III) possuem espectros de emissão praticamente iguais aos obtidos para os filmes.

Os espectros de emissão no infravermelho de vidros, quando estes são excitados em 514 ou 800 nm, são idênticos ao apresentado. No entanto, o espectro de emissão dos filmes de Nd-PSS é muito mais definido que o espectro de emissão dos vidros e espectro das poliimidas dopadas com Nd^{3+} ^{9,49}.

A figura 3.23 apresenta um diagrama de energia com as transições observadas para os Filmes de Nd-PSS.

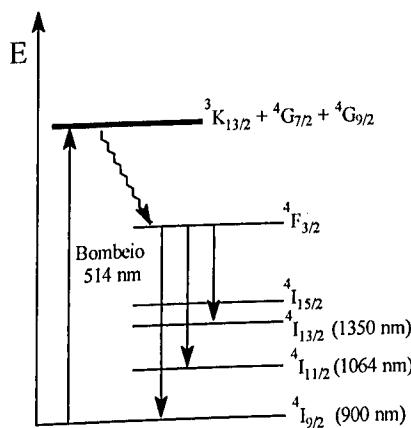


Figura 3.23: Diagrama parcial de energia para transições no infravermelho do Nd^{3+} .

Analizando-se o diagrama, fica clara a possibilidade de ainda se ter mais uma transição $4\text{F}_{3/2} \rightarrow 4\text{I}_{15/2}$. Esta banda deveria ocorrer por volta de 1580 nm, no entanto, não é observada por limitações experimentais.

A intensidade de luminescência no infravermelho do Nd^{3+} depende diretamente da concentração deste íon na matriz. Deste modo, todos os filmes de Nd-PSS apresentaram espectros de emissão semelhantes ao da figura 3.22, as quais são disponibilizados no apêndice I. Não foi possível realizar um estudo mais aprofundado da influência da porcentagem do íon Nd^{3+} nos filmes, pois as amostras continham espessuras e caminhos ópticos diferentes.

4. Conclusões

O fato do Nd-PSS ser um novo material houve grande dificuldade em se encontrar na literatura, trabalhos sobre o assunto. Tomou-se por base nas discussões e proposições, estudos com vidros dopados com Nd³⁺. Apesar disso, o objetivo geral deste trabalho foi atingido. A rota sintética proposta para o material possibilitou a preparação do filme desejado a um baixo custo operacional. Esta rota possivelmente poderá ser utilizada no preparo de filmes empregando-se o poliestireno sulfonado, como matriz, e qualquer outro cloreto de terra-rara, já que estes íons possuem propriedades químicas semelhantes.

A otimização da porcentagem de Nd³⁺ incorporada nos filmes de Nd-PSS utilizando-se métodos quimiométricos apontou as melhores concentrações dos precursores a serem utilizadas, 0,90 mol.L⁻¹ de NdCl₃ e 0,20 mol.L⁻¹ de H-PSS, obtendo-se um filme contendo 13,51 % de neodímio. A superfície de resposta mostra que este valor poderia ser maior, porém, o tamanho da coluna de troca iônica e a falta do cloreto de neodímio, limitaram os experimentos.

Os espectros de absorção no UV-Vis-IR do Nd-PSS apresentaram as transições características para o Nd³⁺, sendo que a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4F_{5/2} + ^2H_{9/2}$ em 800 nm mostrou ser a mais intensa, o que é um fator positivo, pois está na região de excitação com lasers de diodo em 808 nm, visando as emissões no infravermelho. Já os espectros de infravermelho dos filmes apresentaram um ligeiro alargamento ocasionado pela interação do neodímio com o polímero.

O estudo da emissão na região do UV-Vis mostrou que a inclusão do neodímio na estrutura do polímero diminui as interações dos anéis aromáticos desse composto. Já os espectros de emissão no infravermelho, excitados em 514 nm, apresentaram as transições eletrônicas esperadas para o Nd³⁺, que foram idênticas à da literatura.

No preparo dos ionômeros de poliestireno sulfonado foi utilizado o procedimento descrito na literatura, o qual pode ser executado sem maiores dificuldades. Entretanto, os filmes preparados com os ionômeros não apresentaram os resultados esperados, pois perderam todas as propriedades físicas desejáveis para prosseguimento dos estudos.

5. Sugestões para Trabalhos Futuros

- Estudar novas matrizes de polieletrolitos dopadas com neodímio.
- Fazer um estudo mais aprofundado da emissão no UV-Vis dos filmes de Nd-PSS, para se verificar a possibilidade da conversão ascendente de energia dos íons Nd³⁺ e confirmar a existência de excímero.
- Estudar a influência da porcentagem de Nd³⁺ na emissão do Nd-PSS.
- Utilizar novos íons TR na dopagem do poliestireno sulfonado, empregando-se a rota sintética sugerida.
- Fazer a co-dopagem do poliestireno sulfonado com Nd³⁺ e outros íons metálicos.
- Obter os espectros de EPR dos filmes de Nd-PSS, para se compreender melhor a estrutura do complexo.
- Determinar a propriedades térmicas dos filmes.
- Calcular os parâmetros de Judd Ofeld.

6. Referências Bibliográficas

- 1- Niyama, E.; Alencar, A.C.; Vila, L.D.; Stucchi, E.B.; Davolos, M.R.; Filmes Delgados Luminescentes Obtidos a Partir de Hidroxcarbonatos de Ítrio Ativados por Európio ou Térbio; *Química Nova* **2004**, 27, 193.
- 2- Blasse, G.; Grabmaier, B.C.; *Luminescent Materials*, Springer-Verlag: Berlin, 1994.
- 3- Blasse, G.; Meijerink, A.; Donegá, C.M.; Vibronic Rare Earth Spectroscopy: Results and Pitfalls; *J. Alloys Compd.* **1998**, 225, 669.
- 4- Ronda, C.R.; Jüstel, J.; Nikol, H.; Rare Earth Phosphors: Fundamentals and Applications; *J. Alloys Compd.* **1998**, 277, 669.
- 5- Leskelä, M.; Rare Earths in Electroluminescent and Field Emission Display Phosphors; *J. Alloys Compd.* **1998**, 277, 702.
- 6- *Terras-Raras: Um Mercado Estratégico para o Brasil.* Disponível em:<http://www.cgee.org.br/not/index.php?in_news=89>. Acessado em 27/07/2004
- 7- Chaves, A.P.; *Estado da Arte em Tecnologia Mineral no Brasil.* Disponível em: <http://www.mct.gov.br/Pesquisa/query.asp>. Acessado em 27/07/2004
- 8- Greenwood, N.N.; Earnshaw, A.- *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press: New York, 1984, 1424.
- 9- Pecoraro, E.; Estudo Espectroscópico de Vidros a Base de Aluminato de Cálcio Dopados com Nd^{3+} e de Vidros a Base de fluoreto de Chumbo Dopados com Pr^{3+} e Pr^{3+}/Yr^{3+} , tese apresentada ao programa de Pós-graduação da USP-São Paulo, 1999.

- 10- Moeler, T.; *The Chemistry of the Lanthanides*, Reinholt Publ. Coop: New York, 1963.
- 11- Zongsen, Y.; Mimbo, C.; *Rare Earth and Their Applications*, Metallurgical Industry Press: Beijing, 1995.
- 12- Maestro, P.; Materials: *Today and Tomorrow*. Rhône-Poulenc, Ed. Paris, 1991, 301.
- 13- Lee, J.D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*, 5^a ed., Ed. Edgard Blücher Ltda: São Paulo, 1999, 437.
- 14- Richardson, F.C.; Site-Isolated Luminescent Europium Complexes with Polyester Macroligands: Metal-Centered Heteroarm Stars and Nanoscale Assemblies with Labile Block Junctions; *Chem. Rev.* **1970**, *31*, 304.
- 15- Trifonov, D.N.; *O Preço da Verdade*, Ed. Mir Moscovo: 1988, 16.
- 16- Miniscalco, W.J.; *Optical and Electronic Properties of Rare Earth Ions in Glasses: in Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Ed. Marcel Dekker: 1993, 44.
- 17- Pátek, K.; Glass Lasers-CRC Press, 1970.
- 18- Hecht, J.; *Entendendo Fibras Óticas*, Ed. Berkeley: São Paulo, 1993, 553.
- 19- Carvalho, A.J.F.; Curvelo, A.A.S.; Effect of Sulfonation Level on Solubility and Viscosity Behavior of Low Medium Charged Sulfonated Polystyrenes; *Macromolecules* **2003**, *36*, 5304.
- 20- Hara, M.; Wu, J.L.; Lee, A. H.; Effect of Intermolecular Interactions on Solution Properties of Sulfonated Polystyrene Ionomers; *Macromolecules* **1988**, *21*, 2214.

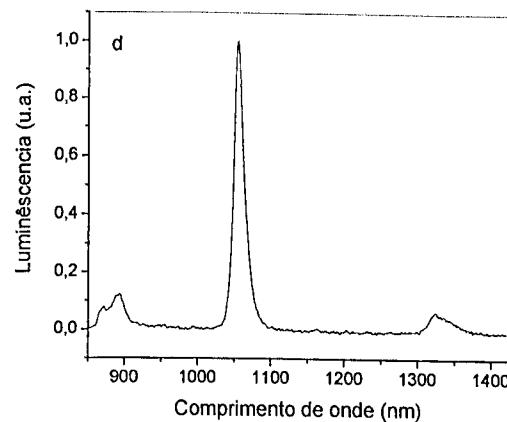
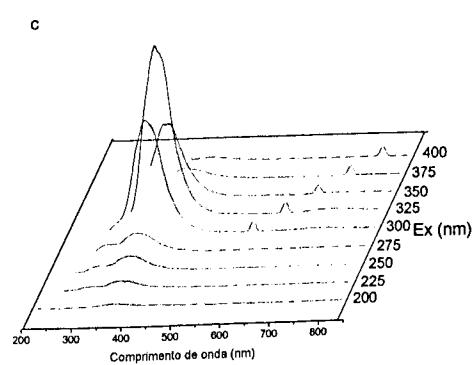
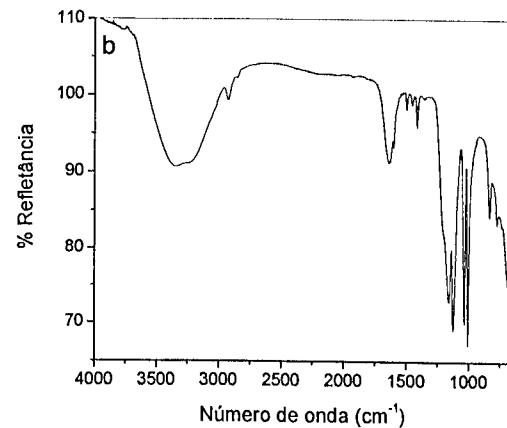
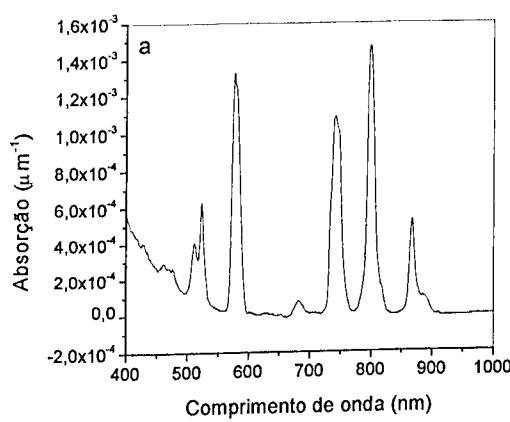
- 21- Colchesqui, L.M.B.; Caracterização de Poliestireno Sulfonados em Solução Através de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) e Viscosidade, tese apresentada ao programa de Pós-graduação da USP-São Carlos, 1996.
- 22- Thaler, W.A.; Hydrocarbon-Soluble Sulfonating Reagents. Sulfonation of Aromatic Polymers in Hydrocarbon Solutin Using Soluble Acyl Sulfates; *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *16*, 623.
- 23- Weiss, H.T.R.; Frank, H.A.; Electron Spin Resonance Studies of Ionic Interactions in Sulfonated Polystyrene Ionomers: Manganese (II) Salts; *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *17*, 2104.
- 24- Wiley, R.H.; Smith, N.R.; Ketterer, C.C.; Sulfostyrene. Preparation and Polymerization of Potassium p-Vinylbenzenesulfonate; *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *76*, 720.
- 25- Martins, C.R.; Ruggeri, G.; De Paoli, M.A.; Synthesis in Pilot Plant and Physical Properties of Sulfonated Polystyrene; *J. Braz. Chem. Soc.* **2003**, *14*, 797.
- 26- Touriumi, H.; Weiss, R.A.; Frank, H.A.; Electron Spin Resonance Studies of ionic Interactions in Sulfonated Polystyrene Ionomers: Manganese (II) Salts; *Macromolecules* **1984**, *17*, 2104.
- 27- Pouchert, C.J.; Aldrich Library of Infrared Spectra, Wisconsin, 2^a ed., Aldrich Chemical Company: 1975.
- 28- Lindberg, R.D.; "Ionic Polymers" in: *Encyclopediа of Polymer Science and Engineering*, 2^a ed., Wiley Interscience: v. 8, 1988, 396.

- 29- Carvalho, A.J.F.; Efeito do Grau de Sulfonação no Comportamento Viscosimétrico de Soluções Diluídas de Polieletrólitos e Ionômeros de Poliestireno, dissertação apresentada ao programa de Pós-graduação da USP-São Carlos, 1991.
- 30- Holboke, A.E.; Pinnell, R.P.; Sulfonation of Polystyrene; *J Chem. Educ.* **1989**, *66*, 613.
- 31- Thoson, R.A.M.; *Developments in Ionic Polymers*, 2^a ed., Elsevier Applied Science Publishers: London, 1986, 1.
- 32- Makowski, H.S.; et al.; United States Patent 3, 870, 841, (1975).
- 33- Dickerson, R.T.; *Chemical Abstr.* **1968**, *69*, 7332.
- 34- Neto, B.B.; Scarmineo, I.S.; Bruns, R.E.; *Planejamento e Otimização de Experimentos*, 2^a ed., Ed. da Unicamp: Campinas, 1995.
- 35- Sena, M. M.; Collins, C. H.; Collins, K. E.; Scarminio, I. S.; Aplicação de Métodos Quimiométricos na Determinação de Cr (VI) em Solução Aquosa; *Química Nova* **2001**, *24*, 331.
- 36- Eiras, S. P.; Cosione, A. R.; Andrade, J. C.; Custódio, R.; *Métodos de Otimização em Química*, Disponível em: <http://www.chemkeys.com/bra/md/peeo_6/mdoeq_1/mdoeq_1.htm> Acessado em 27/07/04.
- 37- Sena, M. M; Poppi, R. J.; Frighetto, R. T. S.; Valarini, P. J.; Avaliação do Uso de Métodos Quimiométricos em Análise de Solos; *Química Nova*. **2000**, *23*, 547.
- 38- Harvey, D.; *Modern Analytical Chemistry*, MacGraw Hill: Boston, 2000.

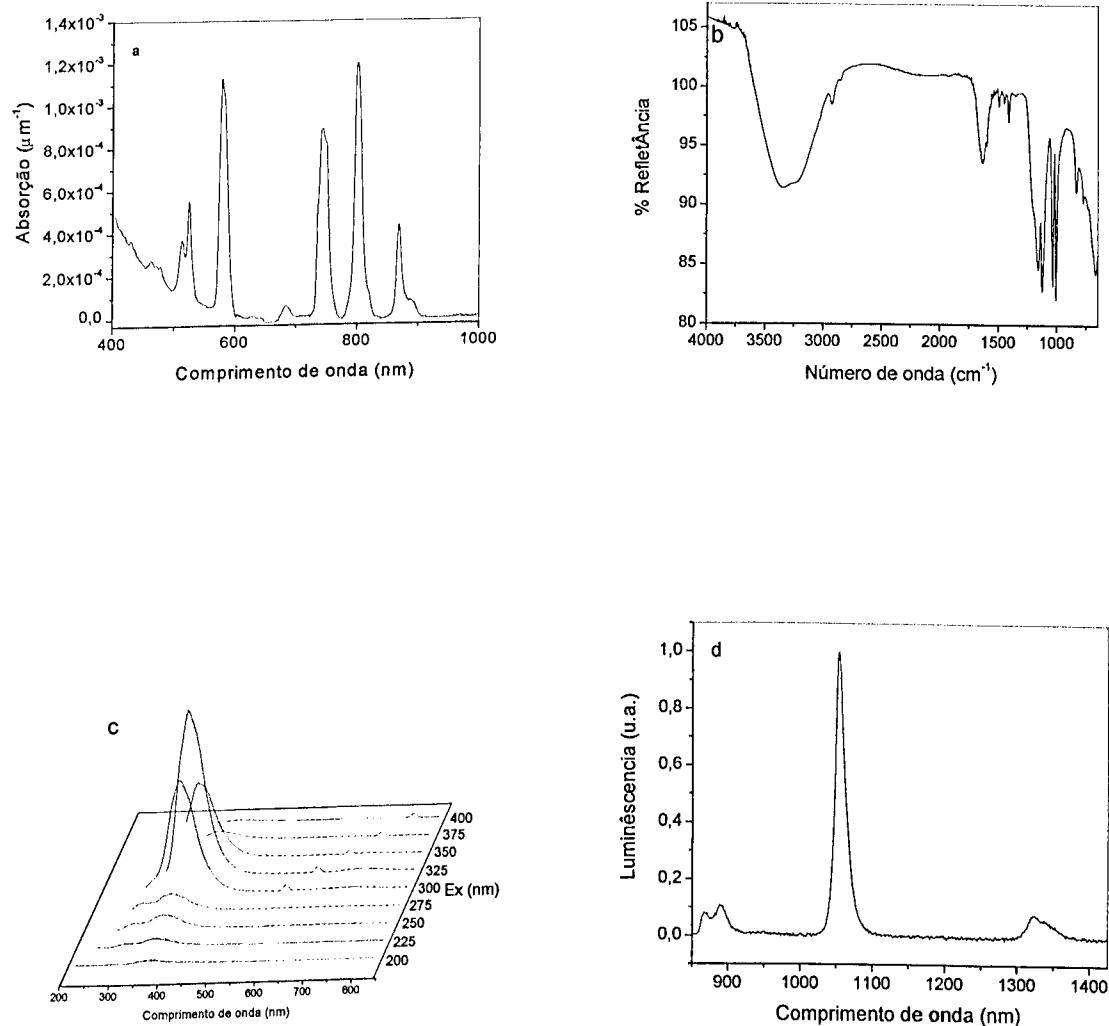
- 39- Lakowicz, J.R.; *In Principles of Fluorescence Spectroscopy*, 2^a ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers: New York, 1999.
- 40- Marletta, A; Propriedades Ópticas de Semicondutores Orgânicos à Base de Polímeros Emissores de Luz, tese apresentada ao programa de Pós-graduação da USP-São Carlos, 2001.
- 41- Collins, C.H.; Braga, G.L.; Bonato, P.S.; *Introdução a Métodos Cromatográficos*, 5^a ed., Ed. da Unicamp: Campinas, 1993.
- 42- Winerfordner, J.D.; Petrucci, C.L.; Stevenson, C.L. Smith, B.W.; Theoretical and Practical Limits in Atomic Spectroscopy; *J. Analytical Atomic Spectrometry* 1994, 9, 131.
- 43- Analytical Methods Committee-Recommendations for the Definition, Estimation and Use of the Detection Limit; *Analyst*. 1987, 112, 199.
- 44- Paiva, D.L.; Lampman, G.M.; Kris, G.S.; *Introduction to Spectroscopy*, 2^a ed., Saunders College: USA, 1996.
- 45- Pretsch, E.; Clerc, T.; Seibl, J.; Simon, W.; *Tablas para la Elucidacion Estrutural de Compostos Organicos por Metodos Espectroscópicos*, Ed. Alhambra: Espanha, 1980.
- 46- Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morrill, T.C.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos*, 5^a ed., Ed. Guanabara: Rio de Janeiro, 2000.
- 47- Sawyer, D.T.; Heineman, W.R.; Beebe, J. M.; *Chemistry experiments for instrumental methods*, John Wiley e Sons: USA, 1984.

- 48- Sun, W.; Jiang, L.; Weng, J.; He, B.; Cen, D.; A novel biothiazole-tetrathiapentalene polymer and its metal complexes, *Reactive e Functional Polymers*, 2003, 55, 249.
- 49- Lin, Sihan; Feuerstein, R.J.; Mickelson, A.R.; A study of neodymium-chelate-doped optical polymer waveguides; *J. Appl Phys.* 1995, 79, 2868.

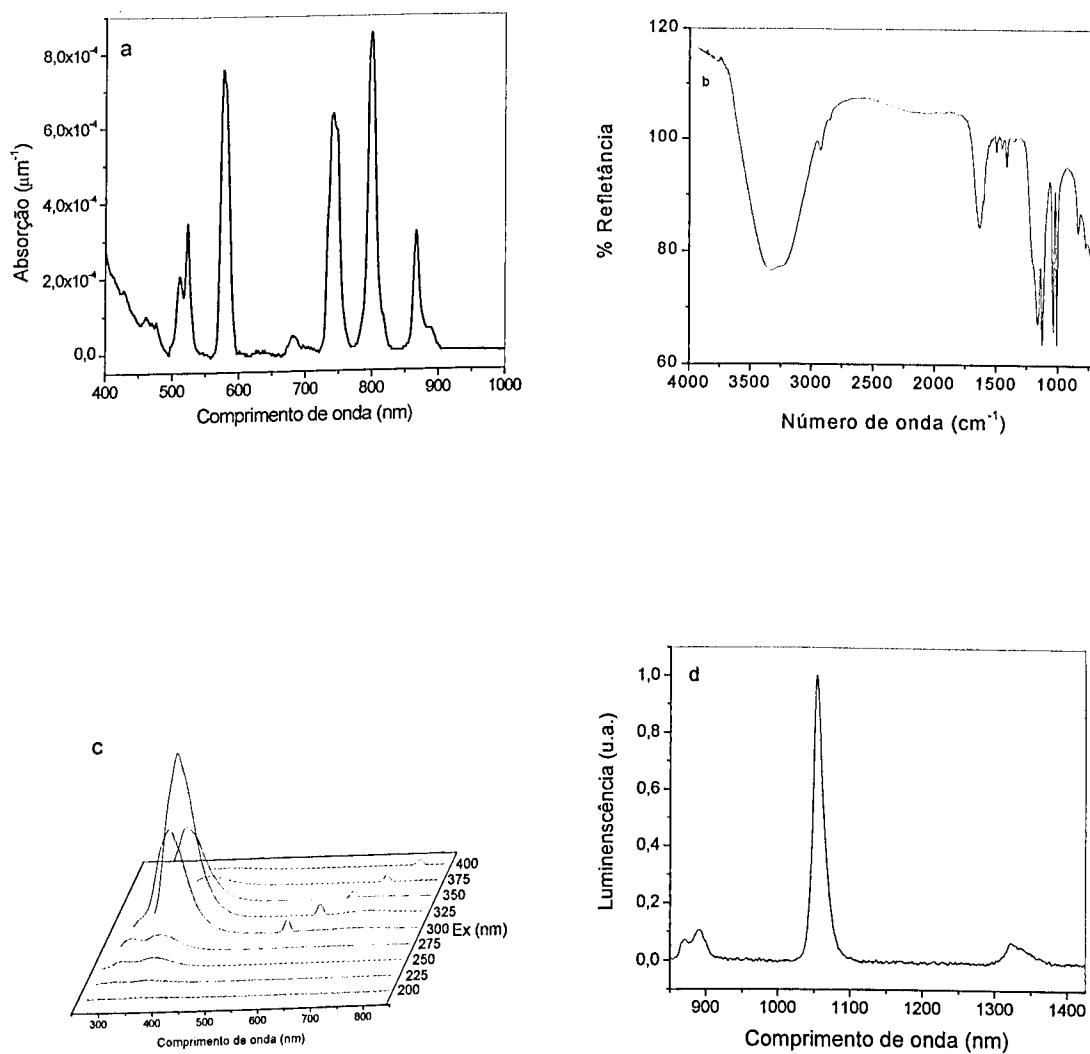
Apêndice 1: Espectros dos filmes de Nd-PSS, utilizados no Método Univariado



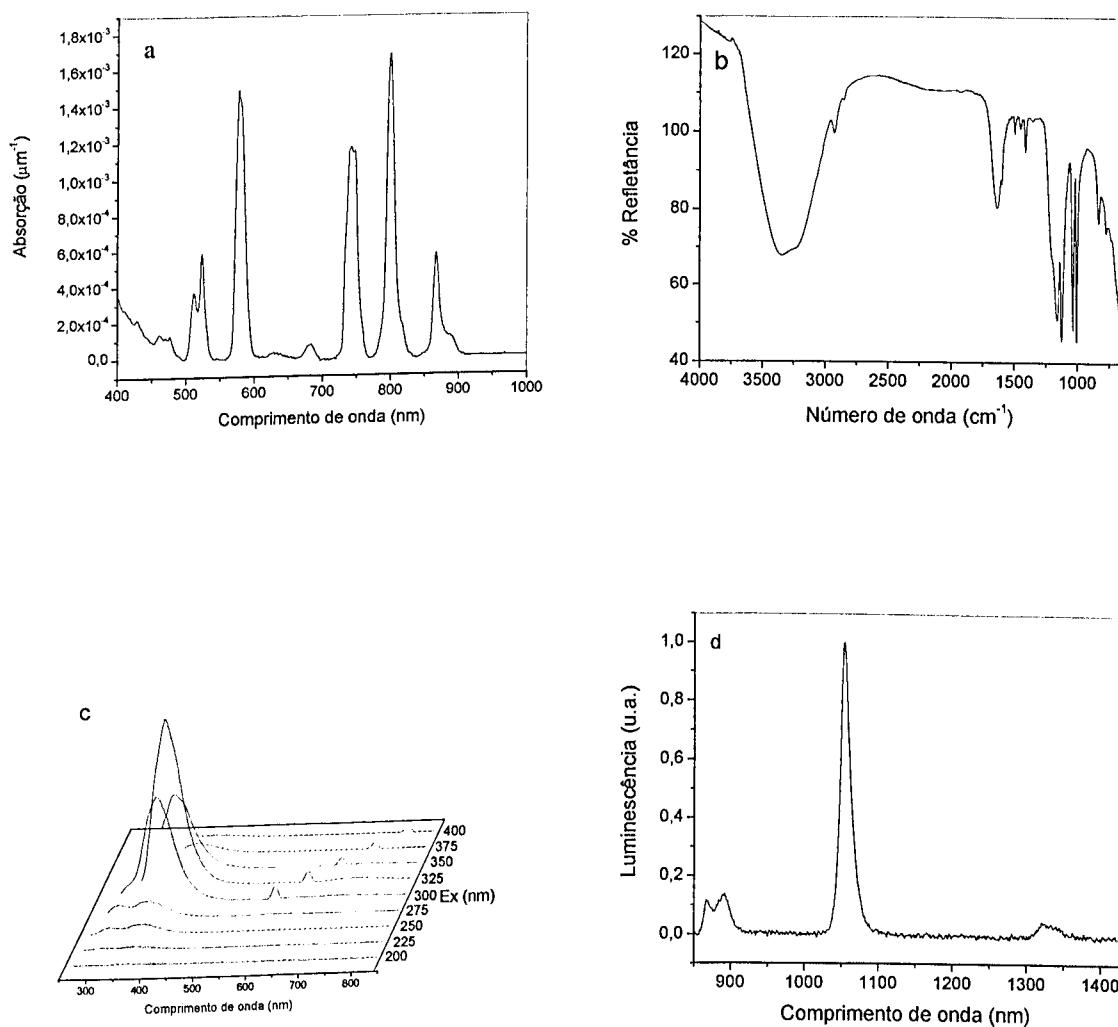
1. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS; c) Espectros de emissão utilizando diferentes comprimentos de excitação; d) Emissão no infravermelho, excitação em 514 nm.



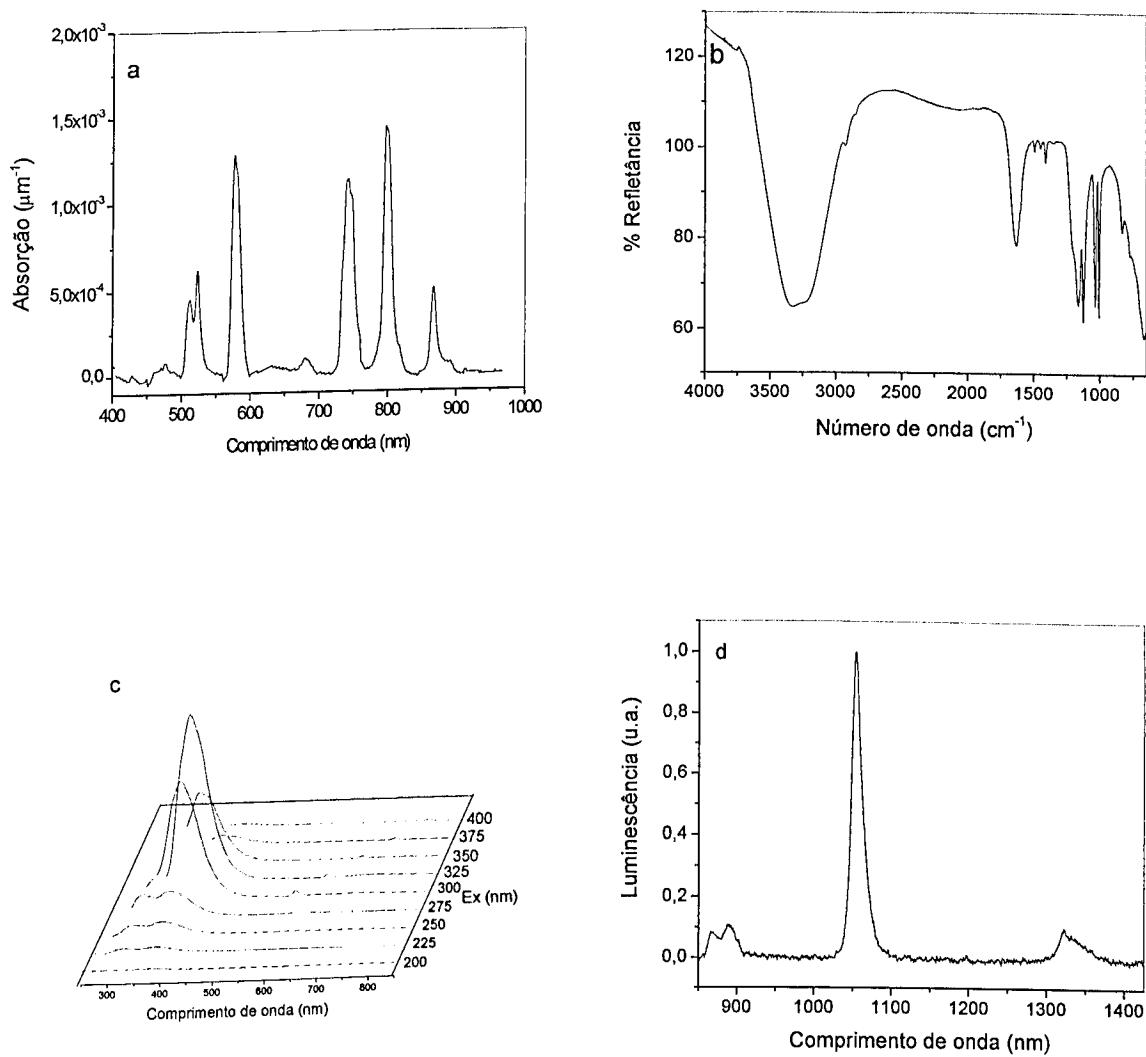
2. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS; c) Espectros de emissão utilizando diferentes comprimentos de excitação; d) Emissão no infravermelho, excitação em 514 nm.



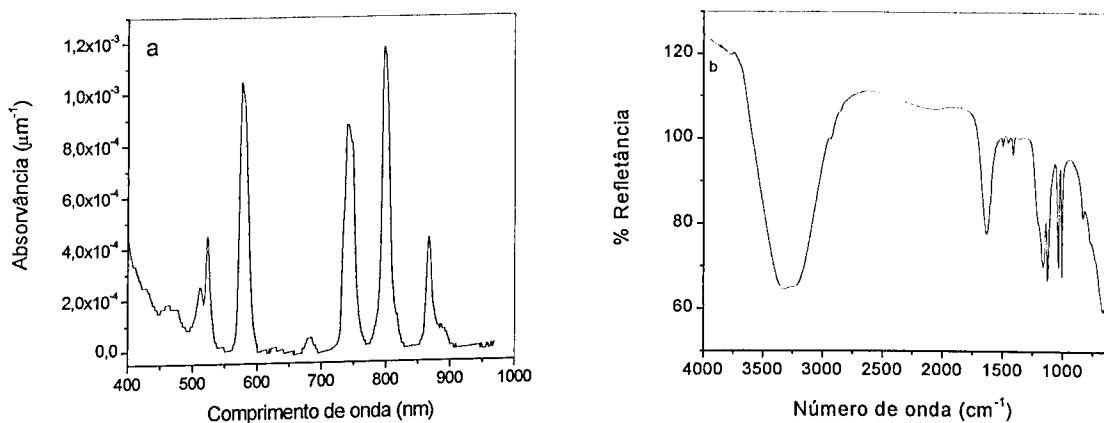
3. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS; c) Espectros de emissão utilizando diferentes comprimentos de excitação; d) Emissão no infravermelho, excitação em 514 nm.



4. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,9 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS; c) Espectros de emissão utilizando diferentes comprimentos de excitação; d) Emissão no infravermelho, excitação em 514 nm.

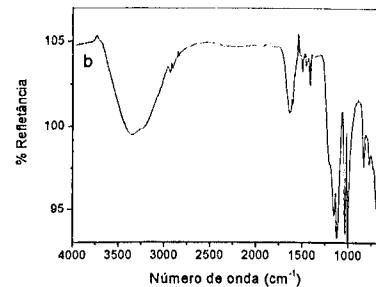
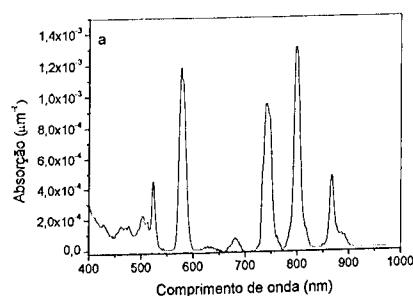


5. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($1,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS; c) Espectros de emissão utilizando diferentes comprimentos de excitação; d) Emissão no infravermelho, excitação em 514 nm.

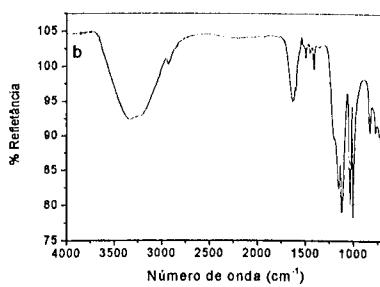
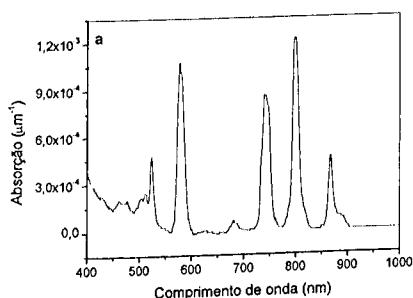


6. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($1,3 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.

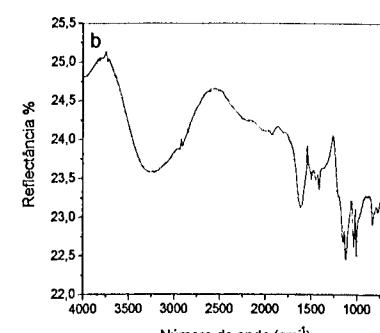
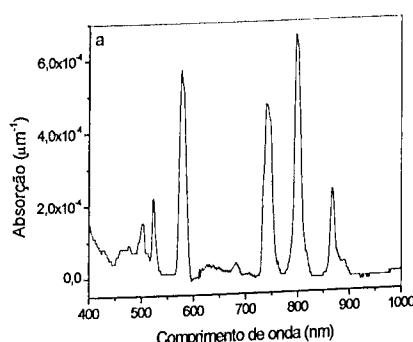
Apêndice 2: Espectros dos filmes de Nd-PSS utilizados na construção da Superfície de Resposta



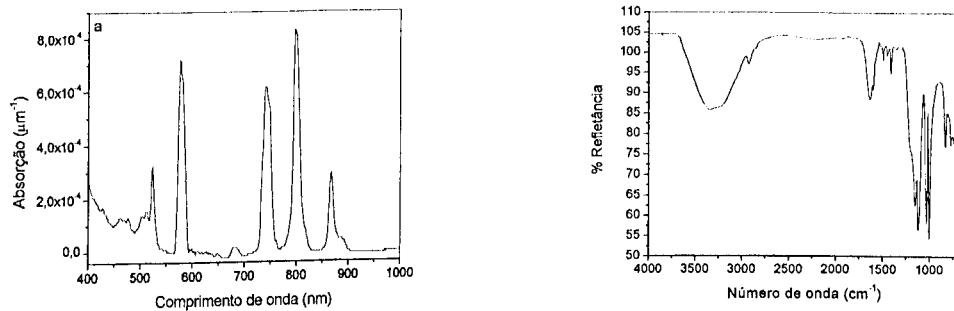
1. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, (0,3 mol.L⁻¹ de NdCl₃ e 0,10 mol.L⁻¹ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



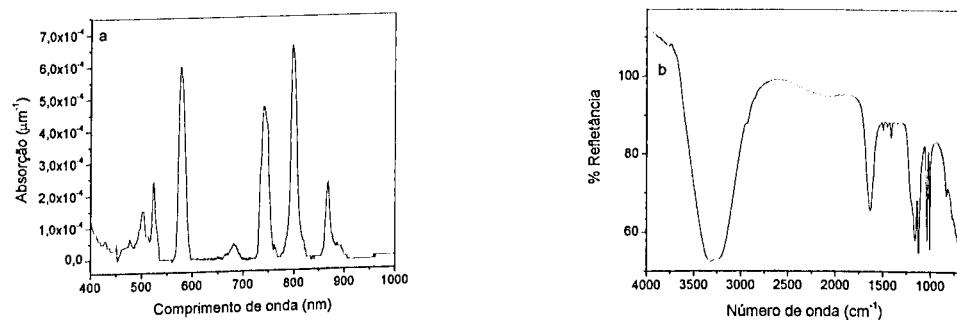
2. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, (0,9 mol.L⁻¹ de NdCl₃ e 0,10 mol.L⁻¹ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



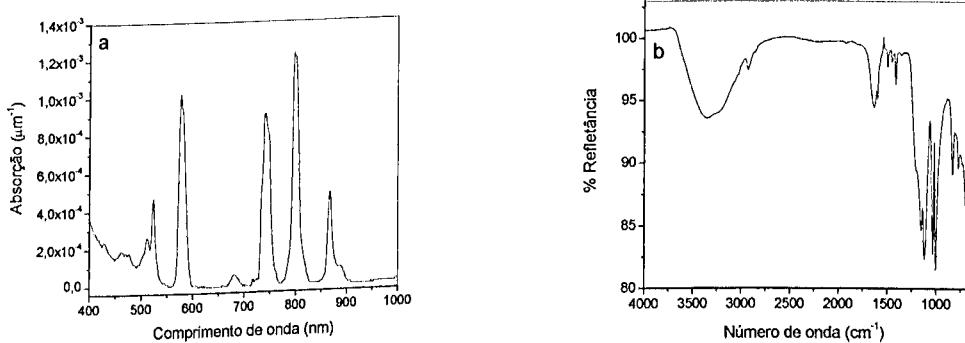
3. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, (0,3 mol.L⁻¹ de NdCl₃ e 0,20 mol.L⁻¹ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



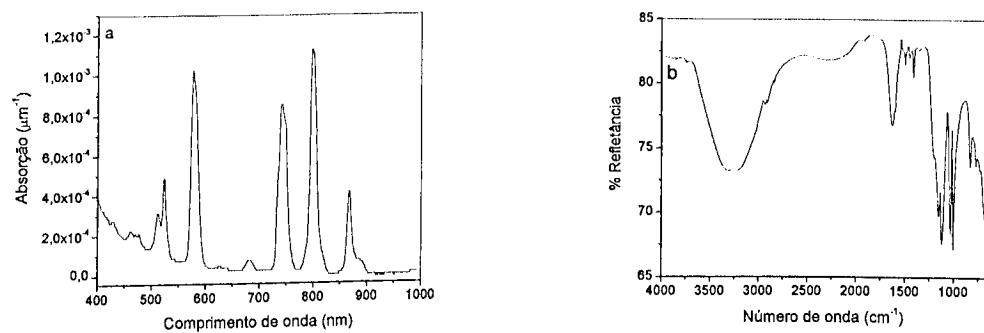
4. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,9 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



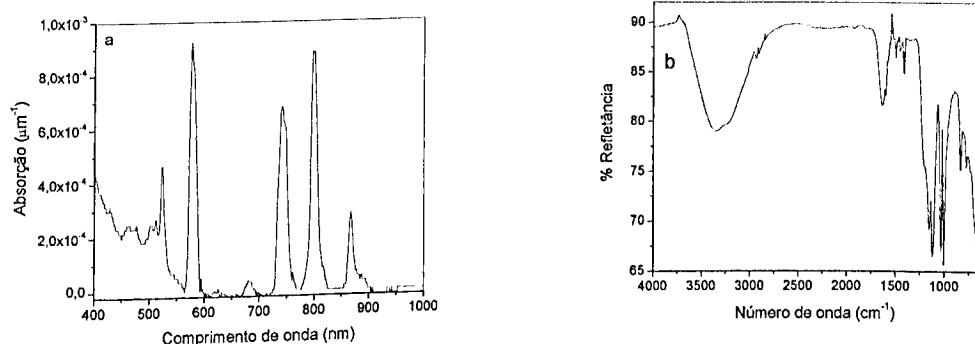
5. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,18 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



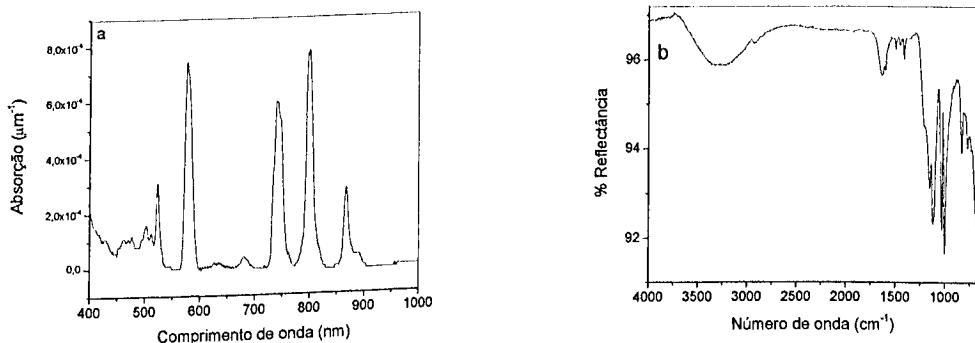
6. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($1,02 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



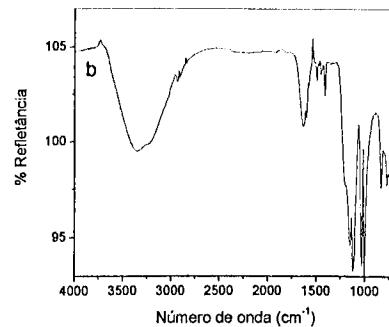
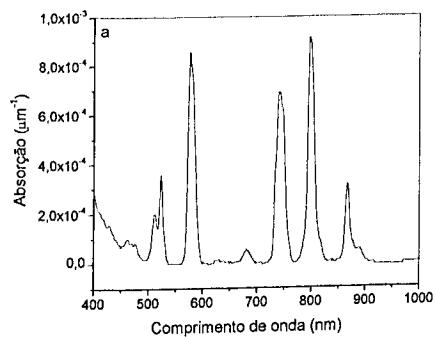
7. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,60 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,08 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



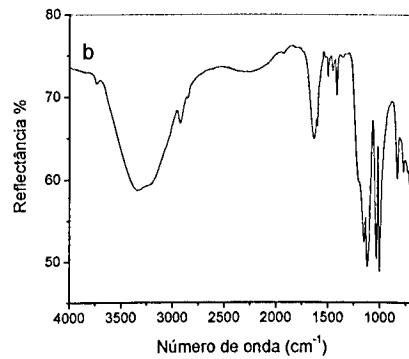
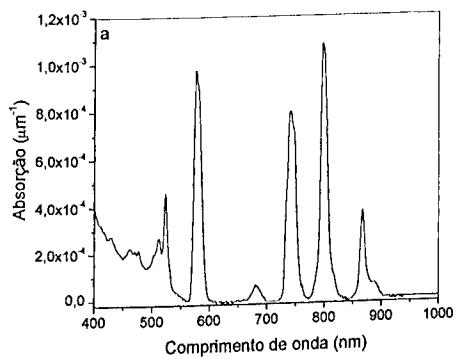
8. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,60 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,22 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



9. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,60 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.

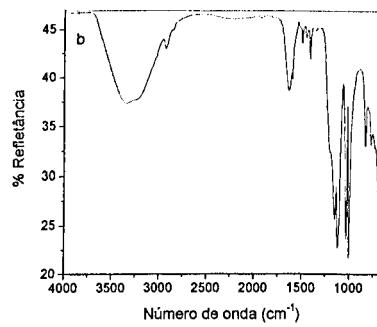
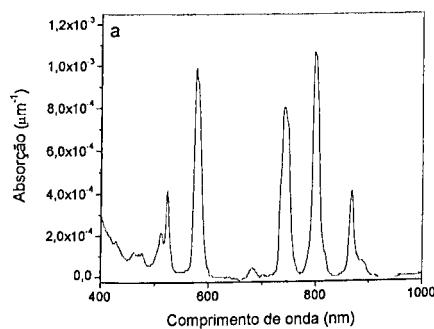


10. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, duplicata, ($0,60 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.

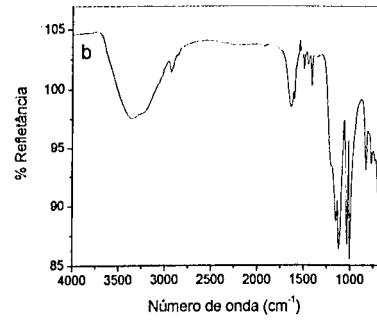
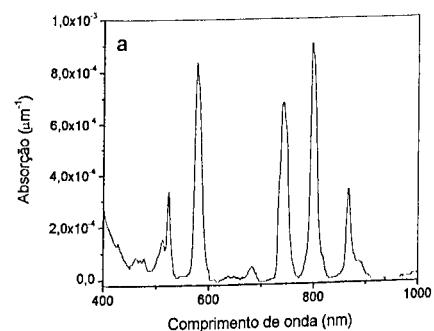


11. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, triplicata, ($0,60 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.

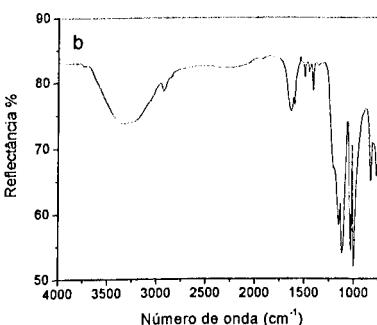
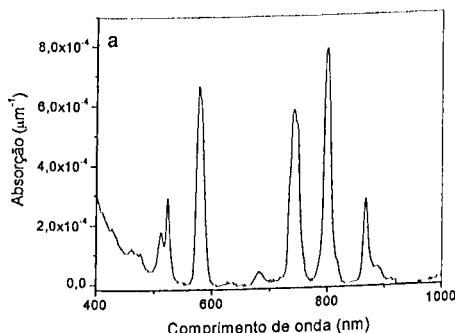
Apêndice 3: Filmes feitos para se estimar a proporção molar de H-PSS e Nd³⁺.



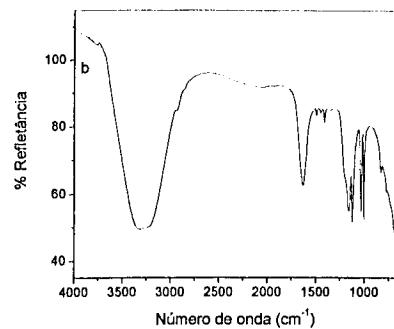
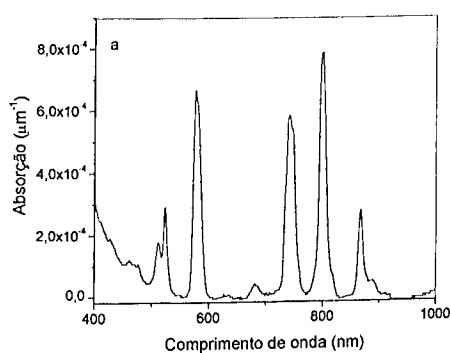
1. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, (0,20 mol.L⁻¹ de NdCl₃ e 0,2000 mol.L⁻¹ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



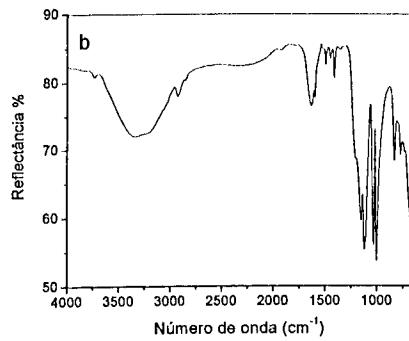
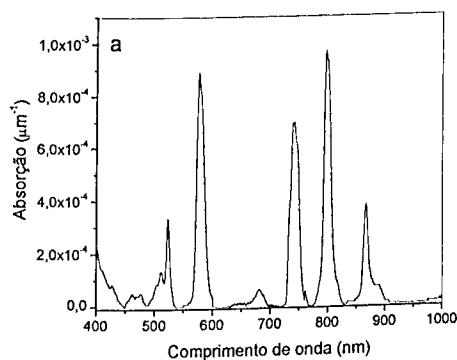
2. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, (0,25 mol.L⁻¹ de NdCl₃ e 0,1825 mol.L⁻¹ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



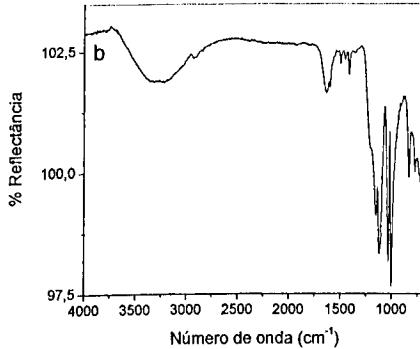
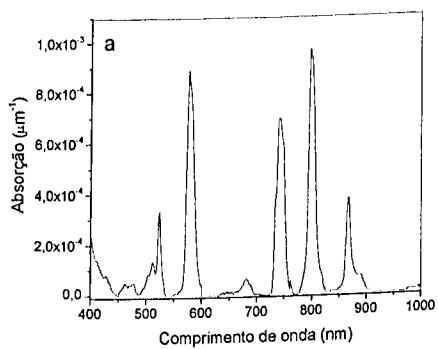
3. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, (0,30 mol.L⁻¹ de NdCl₃ e 0,1750 mol.L⁻¹ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



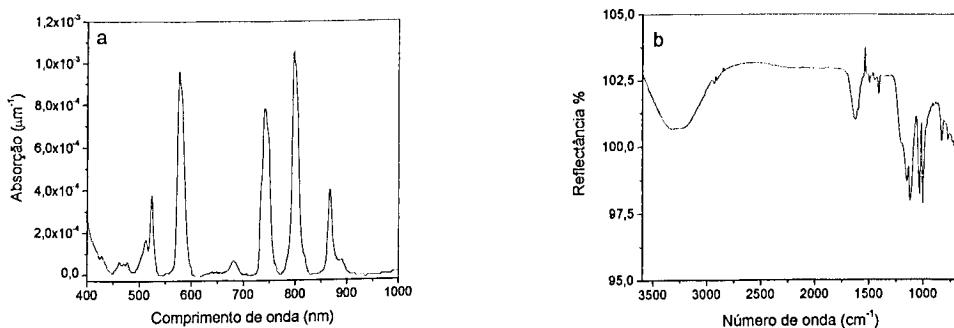
4. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,35 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,1625 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



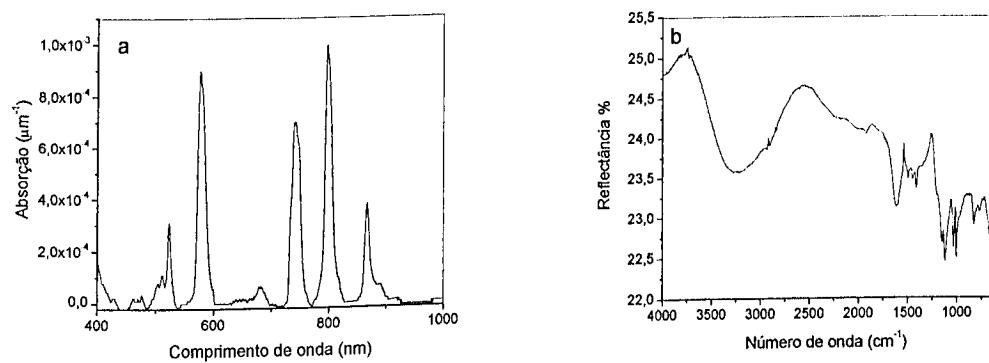
5. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,40 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,1500 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



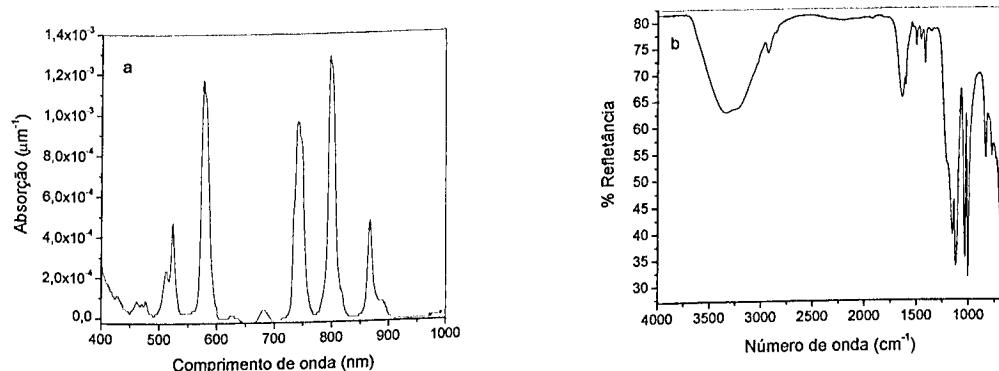
6. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,45 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,1375 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



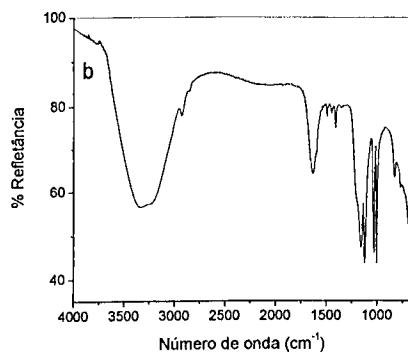
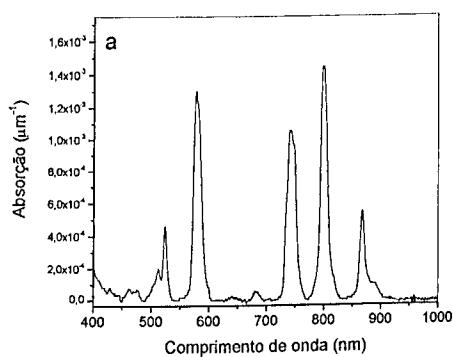
7. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,50 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,1250 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



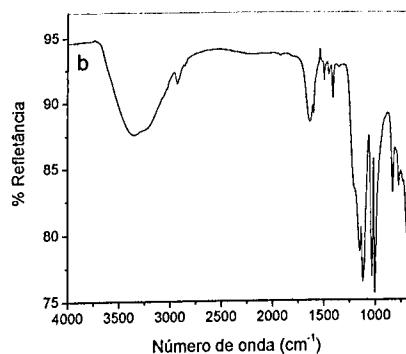
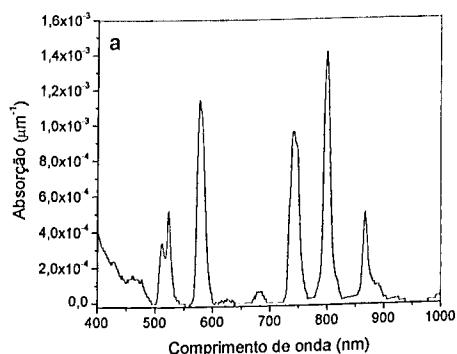
8. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,55 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,1125 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



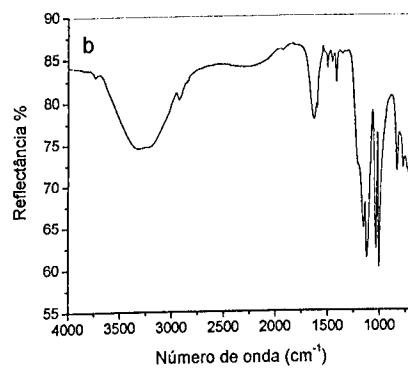
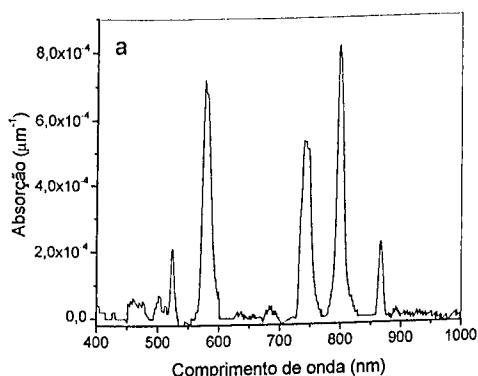
9. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, ($0,60 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,1000 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



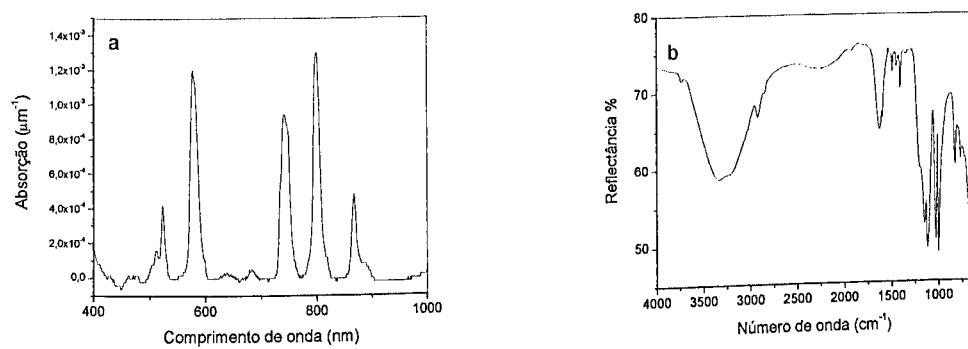
10. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, duplicata, ($0,65 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,0875 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



11. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, triplicata, ($0,70 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,0750 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



12. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, triplicata, ($0,75 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,0625 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.



13. a) Espectro de absorção do filme de Nd-PSS, triplicata, ($0,80 \text{ mol.L}^{-1}$ de NdCl_3 e $0,0500 \text{ mol.L}^{-1}$ de H-PSS); b) Espectro de infravermelho do filme de Nd-PSS.