

ELIANE RIBEIRO JANUÁRIO

**Aplicação de um marcador luminescente contendo o íon Tb^{3+} para
detecção de possíveis adulterações em etanol combustível**

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade
de São Paulo, como parte das exigências para a
obtenção do título de Mestre em Ciências.
Área: Química.

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo Antonio Serra

Ribeirão Preto- SP
2011

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada à fonte.

Catálogo da Publicação

**Preparada pela Biblioteca do Serviço de Biblioteca
e Documentação**

**Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto
da Universidade de São Paulo**

Januário, Eliane Ribeiro.

Aplicação de um marcador luminescente contendo o íon Tb^{3+} para detecção de possíveis adulterações em etanol combustível / Eliane Ribeiro Januário; Orientador Osvaldo Antônio Serra –Ribeirão Preto, 2011.

Nº de folhas: 46 pp.

Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto – Universidade de São Paulo. Departamento de Química. Área de concentração: Química Inorgânica.

1. Marcador Luminescente. 2. Etanol combustível. 3. Tértio. 4. Complexos β - dicetonatos.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Assinatura: _____

Born to Lose,

Live to Win.

(Lemmy Kilmister)

***Dedico este trabalho a todos os que me apoiaram.
Em especial ao meus pais, Eronídes e Madalena, meu namorado
Guilherme (Mocinho) e aos amigos que encontrei nessa caminhada.***

AGRADECIMENTOS

Ao Inami-CNPq pela bolsa concedida, a CAPES e a FAPESP pelo apoio financeiro.

Ao Departamento de Química da FFCLRP pela oportunidade oferecida.

Ao prof. Osvaldo Antônio Serra por essa grande oportunidade de aprendizado, orientação e enriquecimento deste e de outros trabalhos.

Ao prof. Paulo Sérgio Calefi pela orientação durante a iniciação científica, pois sem essa primeira oportunidade, jamais estaria concluindo o meu mestrado; por me incentivar desde o início a continuar meus estudos.

Aos professores deste departamento por agregar conhecimento a todos os alunos dessa instituição.

Aos membros do Laboratório de Terras Raras- A Juliana- (D. Ju), por sempre ter me auxiliado no laboratório para o desenvolvimento desse e outros trabalhos; ao Paulo César (PC) pelas várias medidas fluorométricas e discussões sobre conceitos da química das Terras Raras; ao Vitor, Ana Cecília, Jonathan e Ariane pela convivência no laboratório. A Janete pela ajuda no projeto dos nanotubos de titânio; ao Cláudio por sempre estar disposto a nos auxiliar e pela contribuição que deu neste trabalho.

Ao pessoal do laboratório de Bioinorgânica- Lucas Skywalker, pelos inúmeros momentos de incontroláveis gargalhadas e pelas sugestões ao trabalho dos nanotubos. Aos ex- ICs Francisco (Chiko) e Nicholas (Shrek) pelos momentos de risada. Aos ICs Fabrício, Fernanda (D. Fer), Daniela (D. Dani) e Fábio pela amizade e por sempre permitir que eu utilizasse o laboratório.

Ao meu namorado, Guilherme pelo companheirismo, amor e conselhos: se não fosse você jamais teria prestado a prova da USP-RP.

Aos amigos da Casa 12: Msc. Felipe, Prof. Dra. Jaqueline (Jaque), Prof. Msc. Gabriela (D. Gabi), Grace Kelly (D. Grace), Janaína (D. Jana), Lidervan (Lider) e

respectivos, pela grande amizade, risadas, conselhos, saídas às quartas e quintas. Vocês me mostraram o verdadeiro sentido de amizade e companheirismo. Vocês são muito especiais!!!.

A nova geração da casa: Ana Paula, Andresa, Elton, Pamina, Danielle, Gilberto e Cia LTDA. por manterem a alegria e ao menos tentarem manter a “organização” da casa.

Aos amigos do PAE – Wesley (Meninão), Marcel (Bacilus), Catarina (Tia Cata), Felipe (Miss USP) e Julio César (J.C) pelos milhões de mapas conceituais, discussões super relevantes, pelas risadas, amizade e as várias saídas (principalmente para o Paddock ☺).

Aos prof. Eduardo José Nassar e Marcelo A. Firmino pela participação na banca de qualificação e as inúmeras dicas e observações que ajudaram a finalizar este projeto.

Aos prof. Elia Tfouni e Yassuko Iamamoto pelas análises de infravermelho e UV-Vis.

E a todos que de uma forma ou outra me ajudaram na conclusão dessa jornada. Obrigada.

RESUMO

Este trabalho foi direcionado á síntese de um marcador luminescente eficiente e economicamente viável, capaz de atestar a origem do etanol utilizado como combustível automotivo. Os complexos formados a partir da acetilacetona (Hacac) e a benzoiltrifluoroacetona (Hbtfa) ligada ao íon Tb^{3+} foram caracterizados por meio de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica principalmente, medidas espectrofluorométricas. Compostos β -dicetonatos apresentam como características principais a alta absorvidade de radiação ultravioleta, além de forte capacidade de transferência de energia para íons terras raras (TR). Baseado na metodologia descrita por Hemmila *et al.* (1992), foi utilizada também a β -dicetona pivaloiltrifluoroacetona (Hpta) a fim de se atingir um bom limite de detecção do íon Tb^{3+} utilizando o íon Y^{3+} como co-fluorescente. Inicialmente foi utilizado o etanol laboratorial para as medidas espectrofluorométricas e encontrou-se um limite de quantificação de 1×10^{-8} mol L⁻¹ e 1×10^{-10} mol L⁻¹, ou seja, 0,05 ppb como limite de detecção. Em etanol combustível (contendo aditivos/marcadores adicionados pela distribuidora, ex. Ipiranga), não foi possível determinar uma faixa em que a intensidade permanecesse estável, não viabilizando assim o seu uso como marcador.

Palavras- chave: 1. Marcador Luminescente. 2. Etanol combustível. 3. Térióbio
4. β - Dicetonatos.

ABSTRACT

Efficient synthesis of economically viable of luminescent markers for certification of the origin of the ethanol fuel used in automobiles is reported. The complex formed from acetylacetonate (Hacac) and benzoyltrifluoroacetone (Hbtfa) bond to Tb^{3+} ion was characterized by elemental analysis, infrared spectroscopy and primarily fluorescence. β - Diketones adsorb ultraviolet radiation, efficiently and are able to transfer energy to rare earth ions (RE). Based on the methodology described by Hemmila et al (1992) β - diketone pivaloyltrifluoroacetone (Hpta) was also employed, so that good detection limit would be achieved for the Tb^{3+} ion, using Y^{3+} as co-fluorescent. Laboratory ethanol was initially utilized for the fluorimetric measurements limits of quantification and detection of 1×10^{-8} and 1×10^{-10} mol L⁻¹, ie, 0,05 ppb was obtained respectively. In ethanol fuel, it was not possible to determine a range in which the intensity remained stable, due the presence of compounds added by the retail company (ex. Ipiranga), not thus enabling its use as a marker.

Keywords: 1. Luminescent marker. 2. Ethanol Fuel. 3. Terbium .
4. β - diketonates.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Crescimento de veículos leves produzidos movidos a etanol combustível.[2]	2
Figura 2- Evolução dos índices de não- conformidade no Brasil.[3].....	4
Figura 3- Gráfico das não-conformidades apresentadas pelas amostras	5
Figura 4- Estrutura do marcador Solvent Red 19.	6
Figura 5- Distribuição radial das densidades eletrônicas.....	7
Figura 6- Processos fotofísicos em complexos lantanídeos	8
Figura 7- Fórmula estrutural geral de β -dicetonas. [7].....	10
Figura 8- Estrutura de algumas β -dicetonas e nível de energia do tripleto T_1	11
Figura 9- Estrutura do complexo $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$	16
Figura 10- Estrutura do complexo $[Tb(btfa)_3.(H_2O)_2]$	17
Figura 11- Esquema das diluições das soluções contendo	20
Figura 12- Espectro na região do infravermelho do ligante Hacac livre.	21
Figura 13- Espectro na região do infravermelho $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$	22
Figura 14- Espectro na região do infravermelho do ligante Hbtfa livre	23
Figura 15- Espectro na região do infravermelho $[Tb(btfa)_3.(H_2O)_2]$	24
Figura 16- Espectros na região do UV-Vis A) etanol laboratorial e combustível 92% (Ipiranga) B) E-Esso, P-Petrobras, B-“Bandeira Branca”.	26
Figura 17 - Espectro de UV-Vis do etanol combustível contendo o complexo de $[Tb(acac)_3(H_2O)_2]$ na concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$	27
Figura 18- Gráfico da decomposição térmica do $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ e sua derivada.	28
Figura 19- Espectro de emissão $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol laboratorial 92%. $f_{exc} = 20 \text{ nm}$ $f_{em} = 5 \text{ nm}$; $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$	30
Figura 20- Espectro de emissão do $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol laboratorial 92%. $f_{exc} = 20 \text{ nm}$ $f_{em} = 5 \text{ nm}$; $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$	31
Figura 21- Espectro de emissão do $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol laboratorial 92% $f_{exc} = 20 \text{ nm}$ $f_{em} = 5 \text{ nm}$; $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$	31
Figura 22- Espectro de emissão do $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol laboratorial 92%. $f_{exc} = 20 \text{ nm}$ $f_{em} = 5 \text{ nm}$; $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$	32
Figura 23- Espectro de emissão $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ $1 \times 10^{-4} \text{ mol. L}^{-1}$ em presença das soluções de otimização em etanol 92% $f_{exc} = 7,2 \text{ nm}$ $f_{em} = 0,36 \text{ nm}$; $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$...	34
Figura 24- Espectro de emissão $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em presença da solução otimizadora em etanol 92%. $f_{exc} = 7,2 \text{ nm}$ $f_{em} = 0,36 \text{ nm}$; $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$	35
Figura 25- Espectro de emissão $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em presença das soluções de otimização em etanol combustível 92%. $f_{exc} = 20 \text{ nm}$ $f_{em} = 5 \text{ nm}$; $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$	37
Figura 26- Espectro de emissão $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ presença das soluções de otimização em etanol combustível. 92%. $f_{exc} = 20 \text{ nm}$ $f_{em} = 5 \text{ nm}$; $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$	37
Figura 27 - Gráfico de Intensidade versus tempo (minutos) $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em presença das soluções de otimização em etanol combustível 92%. $f_{exc} = 20 \text{ nm}$ $f_{em} = 5 \text{ nm}$; $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$	39
Figura 28 - Gráfico das intensidades <i>versus</i> o tempo da solução de origina da $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em presença das soluções de otimização em etanol combustível.	40

Figura 29- Gráfico do log das intensidades *versus* -log das concentrações de $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ em presença das soluções de otimização em etanol combustível após 1,5 h.....41

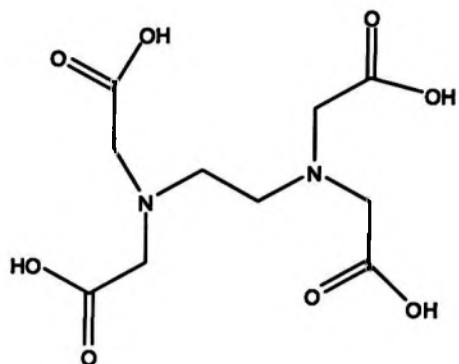
Figura 30- Espectro de emissão $[\text{Tb}(\text{bfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ 1×10^{-4} mol L⁻¹ em etanol laboratorial 92%.42

LISTA DE QUADROS

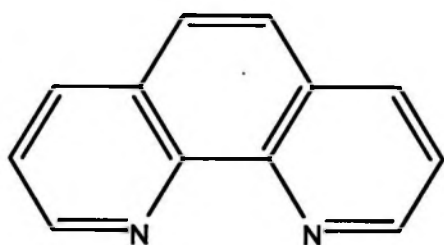
Quadro 1- Especificações do AEAC e do AEHC (Dados: ANP - Fevereiro/2011).....	3
Quadro 2- Características e especificações de alguns marcadores (corantes)[3].....	6
Quadro 3– Transições do íon Tb^{3+} e suas principais características. [11].....	10
Quadro 4 – Constantes de estabilidade dos complexos acetilacetonatos de Tb^{3+} e Eu^{3+} [14 - D3]	12
Quadro 5- Resultados de análise elementar de C e H	25
Quadro 6– Resultados da titulação dos complexos.....	25
Quadro 7- Valores das intensidades do complexo de $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ em etanol laboratorial 92%.	32
Quadro 8- Intensidade de emissão em 545 nm, excitação em 300 nm em função das concentrações das soluções contendo $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$	35
Quadro 9- Curva das intensidades versus concentração das soluções de origem $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ em etanol combustível em 1 e 15 dias.	38

LISTA DE ABREVIÇÕES E FÓRMULAS

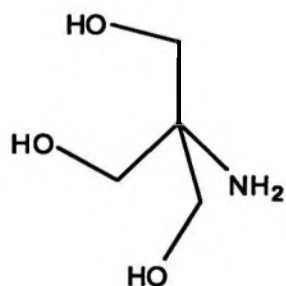
EDTA– Ácido etilenodiamino tetra-acético



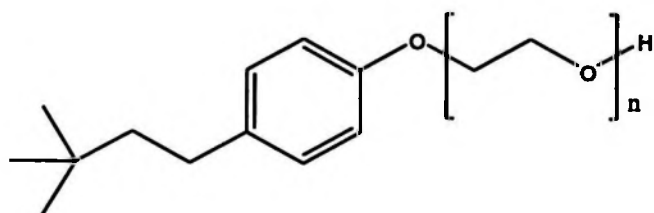
1,10 – Fenantrolina



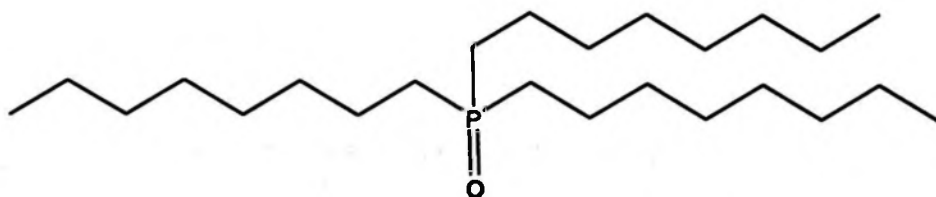
TRIS– 2-amino- 2-hidroximetil-propano-1,3-diol



Triton- X 100- Óxido de Octilfenol etileno condensado



Óxido de trioctilfosfina ou trioctilfosfinóxido (TOPO)



SUMÁRIO

1- INTRODUÇÃO	1
1.1- HISTÓRIA DO ETANOL NO BRASIL	1
1.2- O ETANOL COMBUSTÍVEL	2
1.3- A ADULTERAÇÃO DO ETANOL COMBUSTÍVEL	4
1.4- MARCADORES	5
1.5- ÍONS TERRAS RARAS	7
1.6- β -DICETONAS	10
2- OBJETIVO	14
3- PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1 – REAGENTES	15
3.1.1- Preparo de solução $TbCl_3$	15
3.1.2- Síntese complexo $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ [14]	16
3.1.3- Síntese complexo $[Tb(btfa)_3.(H_2O)_2]$. [14]	17
3.2- SOLUÇÕES PARA OTIMIZAÇÃO (enhancement)	18
3.2.1 – Solução de TOPO + triton- X100 10%+ Hacac 5×10^{-3} mol/L	18
3.2.2- Solução tampão Ácido acético/ Acetato de sódio pH=5,8 (HOAc/Oc ⁻)	18
3.2.3– Solução de YCl_3	18
3.2.4– Solução de tampão TRIS	19
3.2.5- Solução de Hpta ,	19
3.2.6- Solução de 0,6% de Triton X- 100	19
3.2.7- 1mM de 1,10- fenantrolina.	19
3.3- SOLUÇÕES ESTOQUE	20
4- RESULTADOS E DISCUSSÕES	21
4.1- ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	21
4.2- ANÁLISE ELEMENTAR	24
4.3- MEDIDAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS	26
4.4– ANÁLISE TÉRMICA	28
4.5- MEDIDAS ESPECTROFLUOROMÉTRICAS	29
4.5.1– Medidas espectrofluorométricas do complexo $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ em etanol laboratorial 92%	29
4.5.1.1– Medidas espectrofluorométricas do complexo em excesso de Hacac .	29
4.5.1.2- Medidas espectrofluorométricas do complexo em meio modificado	33
4.5.2– Medidas espectrofluorométricas do complexo $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ em etanol combustível	36
4.5.2.1 – Estudo da intensidade da luminescência versus tempo	38
4.5.3– Medidas espectrofluorométricas do complexo $[Tb(btfa)_3.(H_2O)_2]$ em etanol laboratorial 92%	42
5- CONCLUSÕES	43
6- BIBLIOGRAFIA	45

1- INTRODUÇÃO

1.1- HISTÓRIA DO ETANOL NO BRASIL

Em 1973, após a primeira grande crise mundial do petróleo, o governo brasileiro decidiu investir no desenvolvimento de um combustível alternativo que substituísse a gasolina e, portanto, diminuiria a dependência do país em relação aos derivados de petróleo, que era quase total à época. [1]

Então em 1975, com a junção de empresários do setor sucroalcooleiro, governo, iniciativa privada e a Petrobrás, foi criado o Programa Nacional do Álcool – Proálcool –, que além de contar com recursos para pesquisa e desenvolvimento do novo combustível, tinha também como foco a redução de impostos e o fornecimento de subsídios na venda de veículos e do próprio combustível. O programa teve seu ápice em meados dos anos 80, quando cerca de 96% dos automóveis novos vendidos no país eram movidos a álcool. Neste período, o Brasil passou por um sério problema de desabastecimento com a falta do combustível, já que a produção do álcool não mais atendia a sua demanda. [1,2]

Quando os preços internacionais do petróleo recuaram no início dos anos 1990, os brasileiros voltaram a dar preferência por comprar carros a gasolina. Em 2003, apenas 10% dos carros novos vendidos pela indústria brasileira eram movidos a álcool.

Em 2004, surge uma nova revolução: os carros com motores flexíveis, conhecidos como Flex, que são bi-combustíveis - funcionando tanto com álcool como com gasolina ou a mistura em qualquer proporção de ambos. Como o preço do álcool estava baixo, o consumo do combustível cresceu. Isso se refletiu nas vendas de carros no país. Atualmente, 83% dos automóveis vendidos no país são Flex. [1] Dos 700 milhões de litros produzidos em 1974, saltaram para 15 bilhões de litros anuais, destinados ao abastecimento de uma frota de 4 milhões de automóveis.[3] A Figura 1 apresenta o crescimento das vendas de utilitários movidos a etanol dos anos de 1975 a 2005.[2]

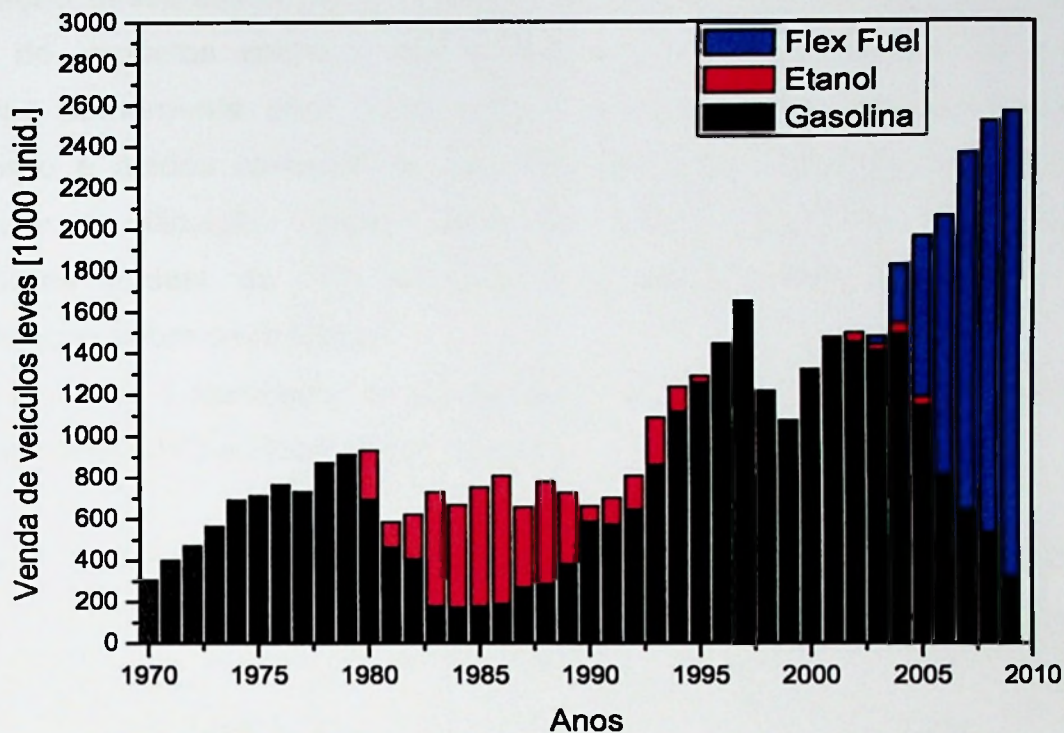


Figura 1- Crescimento de veículos leves produzidos movidos a etanol combustível.[2]

1.2- O ETANOL COMBUSTÍVEL

O etanol pode ser produzido a partir de diversas fontes vegetais, mas a cana-de-açúcar é a que oferece mais vantagens energéticas e econômicas. O Brasil produz etanol apenas a partir da cana.

Os automóveis que circulam no País utilizam dois tipos de etanol combustível: o hidratado, utilizado em motores desenvolvidos para este fim e o anidro. Este é misturado à gasolina, sem prejuízo para os motores, em proporções variáveis. Desde julho de 2007, a partir da publicação da Portaria nº 143 do Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento, toda gasolina vendida no Brasil contém 25% de etanol combustível anidro. Em 2009, o consumo deste biocombustível em sua forma hidratada ultrapassou o da gasolina. [1,3]

Ao etanol combustível são adicionadas várias substâncias, a fim de se evitar a utilização desse álcool para o preparo de bebidas, já que este possui uma taxa menor de impostos sobre a sua produção e comercialização. As substâncias utilizadas comumente são: o metanol, um álcool extremamente tóxico para o organismo e ácidos carboxílicos, que são altamente adstringentes, a fim de se inviabilizar a utilização desse álcool em bebidas. [3,4] No Brasil os aditivos marcadores podem ou não ser utilizados pelas distribuidoras, não havendo normalização sobre os mesmos.

O quadro 1 apresenta as especificações da ANP para o álcool etílico anidro combustível (AEAC) e álcool etílico hidratado combustível (AEHC). [3]

Quadro 1- Especificações do AEAC e do AEHC (Dados: ANP - Fevereiro/2011)

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÕES		MÉTODO	
		AEAC	AEHC	ABNT/NBR	ASTM(1)
Aspecto	-	(2)	(2)	Visual	
Cor	-	(3)	(4)	Visual	
Acidez total (como ácido acético), máx.	mg/L	30	30	9866	D 1613
Condutividade elétrica, máx.	µS/m	500	500	10547	D 1125
Massa específica a 20 °C	Kg/cm ³	791,5 (máx.)	807,6 a 811,0 (5)	5992	D4052
Teor alcoólico	° INPM	99,3 (mín.)	92,6 a 93,8 (5)	5992	-
Potencial hidrogeniônico (pH)	-	-	6,0 a 8,0	10547	-
Resíduo por evaporação, máx. (6)	mg/100mL	-	5	5992	-
Teor de hidrocarbonetos, máx. (6)	% vol.	3,0	3,0	5992	-
Ion cloreto, máx. (6)	mg/kg	-	1	10891	D 512 (7)
Teor de etanol, mín. (8)	% vol.	99,3	92,6	8644	D 5501
Ion sulfato, máx. (9)	mg/kg	-	4	13993	-
Ferro, máx. (9)	mg/kg	-	5	10894 / 10895	-
Sódio, máx. (9)	mg/kg	-	2	-	-
Cobre, máx. (9), (10)	mg/kg	0,07	-	10894 / 12120	-

(1) Poderão ser utilizados como métodos alternativos para a avaliação das características nos casos de importação do álcool com exceção do método ASTM D452, que poderá ser sempre utilizado como método alternativo para a determinação da massa específica.

(2) Límpido e isento de impurezas.

(3) O corante, deverá ser adicionado no teor de 15 mg/L.

(4) Incolor.

(5) Aplicam-se na importação, distribuição e revenda os seguintes limites para a massa específica e teor alcoólico do AEHC: 805,0 a 811,0 e 92,6 a 94,7 respectivamente.

(6) Limite admitindo na importação, distribuição e revenda, não sendo exigida a análise para a emissão do certificado de qualidade pelos produtores.

(7) Procedimento C e modificação constante na ASTM D4806.

(8) Requerido quando o álcool não for produzido por via fermentativa a partir da cana de açúcar.

(9) O produtor deverá transcrever no certificado de qualidade o resultado obtido na última determinação quinzenal, conforme previsto no § 1º do art. 5º da presente resolução.

(10) Deverá ser sempre determinado no AEAC que tiver sido transportado ou produzido em local que possua equipamentos ou linhas de cobre, ou ligas que contenham esse metal.

1.3- A ADULTERAÇÃO DO ETANOL COMBUSTÍVEL

A adulteração mais comum do álcool hidratado é a adição de mais água à fórmula, o que resulta em um produto fora de especificação, portanto inadequado ao uso. O anidro é o tipo de álcool destinado exclusivamente para ser adicionado à gasolina A (“pura”) na proporção de 25%, fórmula que resulta na gasolina C. Para combater fraudes - tais como a adição de água ao etanol anidro para ser vendido como hidratado (mistura conhecida como “álcool molhado”) – a ANP estabeleceu, por meio da Resolução nº 36/2005, a obrigatoriedade de adicionar corante de cor laranja ao etanol anidro. Como o etanol hidratado é incolor, o corante denuncia se houver presença do anidro irregularmente misturado. Com a medida, o índice de não-conformidade no etanol caiu de 6,5% em 2005 para 1,7% em 2009, crescendo novamente nos anos seguintes conforme o gráfico na **figura 2**. [3]

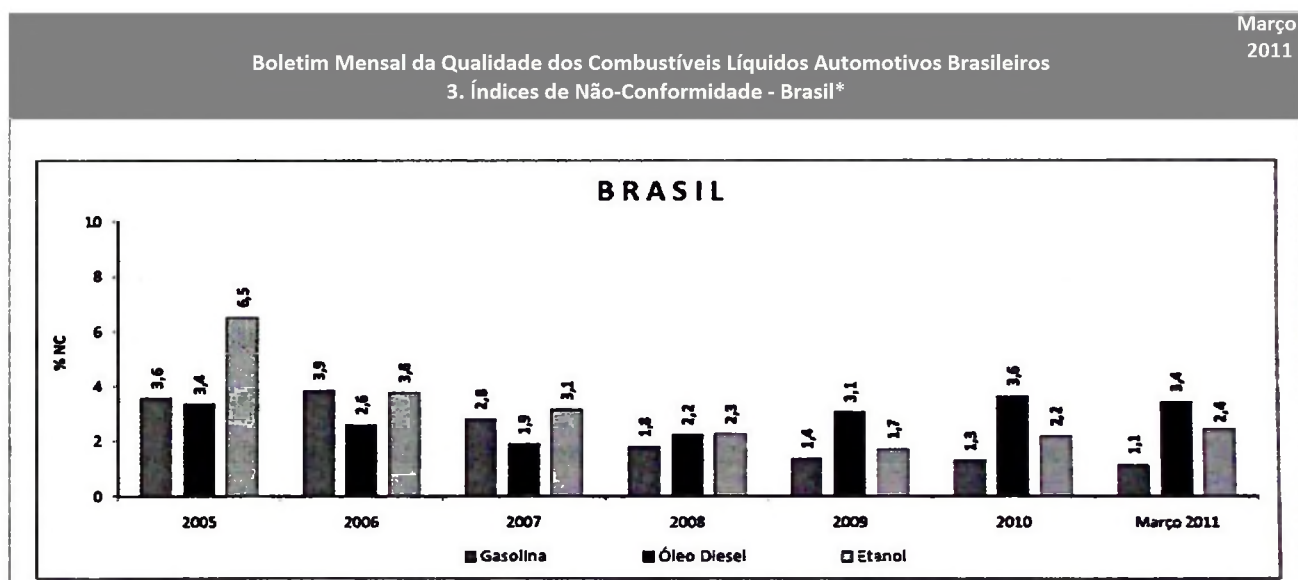


Figura 2- Evolução dos índices de não- conformidade no Brasil.[3]

A adulteração de combustíveis (adição de substâncias estranhas ou substâncias permitidas acima das quantidades pré-estabelecidas) é uma prática comum em nosso País. O combate a esse crime contra o consumidor e aos cofres públicos é dificultado pela grande extensão do território nacional. Este procedimento

é frequente, apesar do crescente número de operações especiais efetuadas pela Receita Federal e órgãos especializados no combate a esse crime de sonegação fiscal. [3]

A adição de substâncias estranhas ao etanol combustível (por exemplo: água e metanol) leva a um produto fora das especificações levando a variação de condutividade, massa específica, pH, aspecto e coloração. A **figura 3** apresenta as porcentagens dessas irregularidades encontradas no país.

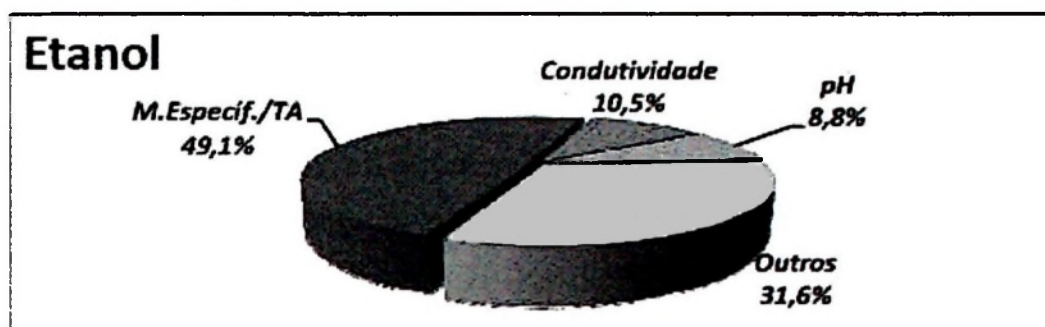


Figura 3- Gráfico das não-conformidades apresentadas pelas amostras

1.4- MARCADORES

Marcadores são substâncias que permitem por meio de métodos analíticos a sua identificação em combustíveis e que, ao serem adicionados em concentrações menores ou iguais a 15 mg/L, não alterem suas características físico-químicas e não interfiram no grau de segurança para manuseio e uso desses produtos.

Os marcadores comercialmente utilizados são frequentemente diazocorantes, por exemplo, Solvente Red 19 (**figura 4**), Solvent 24 e Solvent Red 26. Também são utilizadas antraquinonas para tons verdes e azuis, por exemplo, Green Solvent 33, Solvent 35 e Solvent Blue 26.

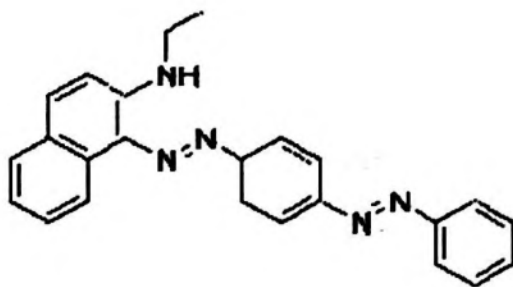


Figura 4- Estrutura do marcador Solvent Red 19.

Esses marcadores devem atender a algumas normas, como:

- Ser completamente miscível no combustível a ser marcado e de fácil solubilização;
- Se manter eficiente no combustível por pelo menos um mês;
- Ser estável à estocagem mantendo inalteradas as suas propriedades relevantes durante pelo menos um mês;
- Não ser tóxico em suas condições usuais de manipulação e não impor toxidez ao combustível marcado;
- Não ter custo elevado, para não comprometer o preço de comercialização do combustível; não ser facilmente fraudável. [3]

Atualmente o Brasil não possui uma legislação que obrigue as distribuidoras a marcar seus combustíveis, mas grande parte delas utiliza marcadores próprios para controle interno. Os marcadores coloridos são adicionados à mistura gasolina/Etanol. Não há obrigatoriedade de marcadores no etanol hidratado (AEHC), que pode ou não ser adicionado pela distribuidora, geralmente incolor.

O quadro 2 apresenta as especificações dos marcadores a serem adicionados ao álcool etílico anidro combustível (AEAC), misturados à gasolina: [1]

Quadro 2- Características e especificações de alguns marcadores (corantes)[3]

Característica	Especificação	Método
Aspecto	Líquido	Visual
Família química	Solvent Red 19 ou solvente Red 164	-
	Solvent Yellow 174	-
Cor	Laranja	Visual
Absorbância a 420 nm	0,15 a 0,19	(*)
Absorbância a 530 nm	0,10 a 0,14	
Solubilidade	Solúvel em AEAC e insolúvel em insolúvel em água	Visual (**)

(*) A absorbância deve ser determinada em amostra contendo 15 mg/L do corante em AEAC, medida em célula de caminho ótico de 1 cm, no valor especificado para o comprimento de onda.

(**) A solubilidade deve ser avaliada em amostra contendo 15 mg/L do corante em AEAC.

1.5- ÍONS TERRAS RARAS

Íons terras raras (TR) são amplamente estudados espectroscopicamente devido às propriedades luminescentes decorrentes das transições eletrônicas dos orbitais 4f.

Os íons TR apresentam uma configuração em que os elétrons nos orbitais 4f são protegidos (blindados das influências do ambiente químico) pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, pois os mesmos apresentam distribuição radial mais externa que a dos orbitais 4f. As transições intraconfiguracionais $4f^n$ apresentam caráter atômico, logo, bandas finas são observadas nos seus espectros de absorção e emissão revelando que os níveis eletrônicos dos íons TR^{3+} apresentam energias bem definidas. Como as transições 4f sofrem pequeno efeito nefelauxético [6] sob a influência do ambiente químico, os baricentros das transições apresentam pequenos deslocamentos facilitando assim a interpretação de seus dados espectrais. Por outro lado, os desdobramentos das transições dos íons TR^{3+} são sensíveis ao ambiente químico em torno do íon metálico. [5]

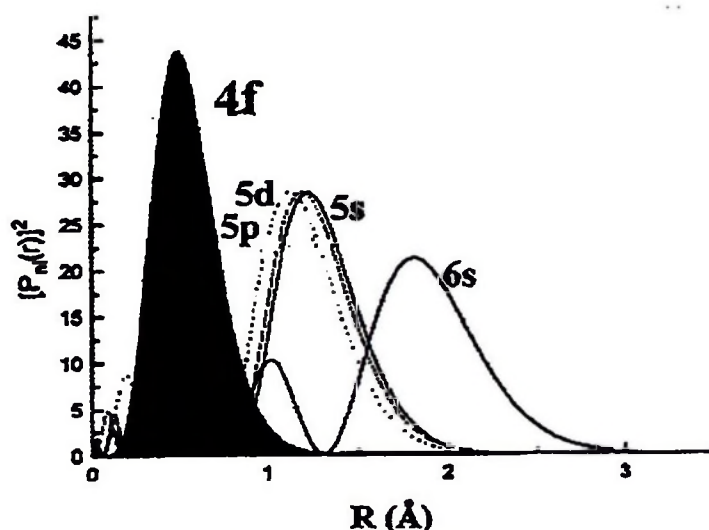


Figura 5– Distribuição radial das densidades eletrônicas dos orbitais 4f, 5s, 5p, 5d e 6s para um íon TR^{3+} . [5]

Com características únicas, íons TR possuem uma ampla área de aplicações como materiais luminescentes, marcadores ópticos, fibras ópticas, análise bioquímica entre outros. [5-7]

Por apresentarem transições proibidas, os íons TR absorvem pouca energia de excitação diretamente nos níveis 4f, o que é necessário para uma emissão

eficiente. Grande parte das transições no espectro de absorção de íons lantanídeos apresenta absorvidade molar (ϵ) inferior a $10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Como resultado, somente uma pequena quantidade de radiação pode ser absorvida por excitação direta nos níveis 4f. Visto que a intensidade luminescente não é somente proporcional à eficiência quântica luminescente, mas também a absorção de luz, uma fraca absorção de luz resulta em fraca luminescência. Contudo, o problema de fraca absorção de luz pode ser resolvido pelo chamado “efeito antena”. Posteriormente, a energia de excitação é transferida do ligante orgânico para o íon de TR.[7,8] Em 1942, Weissman [9] relatou que a luminescência do metal central é intensificada para complexos de TR com ligantes orgânicos com intensa absorção no ultravioleta. Nesse sentido, ligantes β -dicetonatos atendem aos requisitos para obtenção de compostos luminescentes. Estes, depois de excitados para níveis vibracionais de sigletos S_n , sofrem decaimento não radiativo para o singlete S_1 , podendo emitir radiação (fluorescência) ou, por meio de cruzamento intersistema, popular o estado tripleto T_1 e a seguir transferir energia para os orbitais f da TR. Por fim, o íon TR excitado decairá radiativamente para o estado fundamental. [6] Na figura 6 é apresentado o mecanismo proposto por Crosby sobre os processos fotofísicos em complexos tendo β -dicetonatos como ligantes. [10]

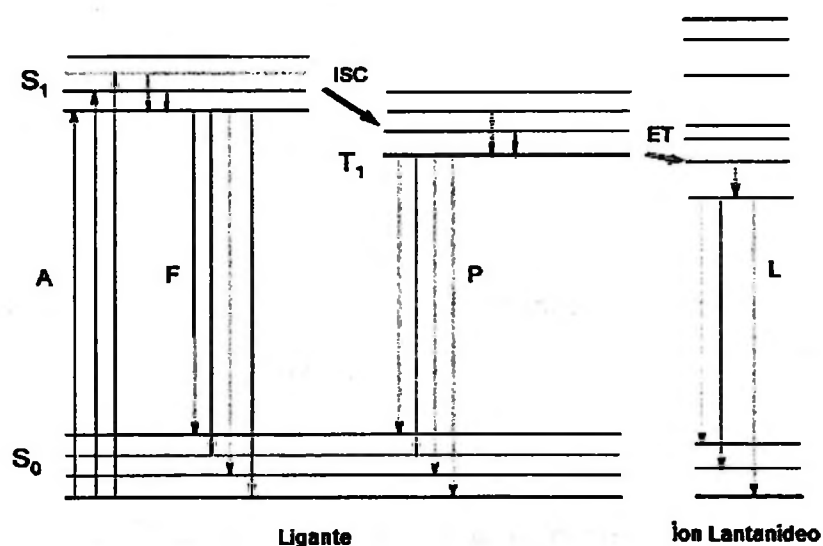


Figura 6– Processos fotofísicos em complexos lantanídeos β -dicetonatos (efeito antena). Abreviações: A = absorção, F = fluorescência, P = fosforescência, L = Luminescência do lantanídeo, ISC = cruzamento intersistema, ET = transferência de energia. [10]

A fotoluminescência é geralmente dividida em dois fenômenos *fluorescência* e *fosforescência*. A fluorescência é definido pela perda de energia por emissão espontânea de radiação quando um luminóforo retorna de um estado excitado para outro estado (maioria das vezes o seu estado fundamental) com a mesma multiplicidade de spin ($\Delta S = 0$). Por outro lado, a *fosforescência* subentende-se o processo citado, mas entre estados de diferentes multiplicidades de spin ($\Delta S \neq 0$). Outra classificação mais geral refere-se aos tempos de vida das emissões. Quando o processo em que a espécie emissora apresenta o estado excitado com um maior tempo de vida (τ) (tipicamente $\tau = 10^{-6}$ a 1 s) é denominado de fosforescência, aquele com tempo de vida da ordem de $\tau = 10^{-10}$ até 10^{-7} s é relativo ao fenômeno de fluorescência. [11] No caso das terras raras em particular para os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} os processos são longos ($> 10^{-6}$ s) devendo ser denominados fosforescência, embora muitas vezes sejam denominados de fluorescência e principalmente luminescência. As denominações singleto e tripleto (multiplicidade de spin) não são aplicáveis às TR onde o número quântico J (acoplamento spin-orbita) é o mais importante no estabelecimento das regras de seleção. Ainda assim ocorre mistura de configurações (J-mixing) em suas representações, assim um nível representado por 7F_0 contém também estados 7F_2 , por exemplo.

Os íons Eu^{3+} e Tb^{3+} são os mais estudados entre as TR^{3+} , devido à intensa emissão de cores vermelha e verde. As linhas correspondentes às transições do íon Eu^{3+} ocorrem do nível excitado 5D_0 para o 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) níveis da configuração $4f^6$. Dessas transições a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (615 nm) é, geralmente, a de maior intensidade. O íon Tb^{3+} tem suas transições mais significativas entre o nível excitado 5D_4 para o 7F_J ($J = 6, 5, 4, 3, 2, 1, 0$) sendo a mais intensa para 7F_5 (545 nm). [11-12]

No quadro 3 são apresentadas as transições do íon Tb^{3+} proveniente do estado emissor 5D_4 para os níveis 7F_J , e suas características.

Quadro 3– Transições do íon Tb^{3+} e suas principais características. [11]

Transições	Comprimento de onda - nm	Observações
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	488	Sensível ao ambiente químico
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$	543	Forte atividade óptica, utilizada como sonda.
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	580	Sensível ao ambiente do íon Tb^{3+}
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$	620	Forte atividade óptica
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_2$	650	Sensível ao ambiente químico
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_1$	670	Baixa intensidade
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_0$	680	Baixa intensidade

Neste trabalho foi utilizado somente o íon Tb^{3+} para a obtenção dos complexos luminescentes, visto que o íon Eu^{3+} é encontrado com facilidade em vários reagentes utilizados no desenvolvimento deste, inclusive de difícil descontaminação dos materiais empregados, não permitindo assim a determinação de seu limite de detecção.

1.6- β -DICETONAS

As β -dicetonas, também conhecidas como 1,3-dicetonas, são caracterizadas pela presença de dois grupos carbonila separados por um átomo de carbono ligado a outros dois grupos. [7]

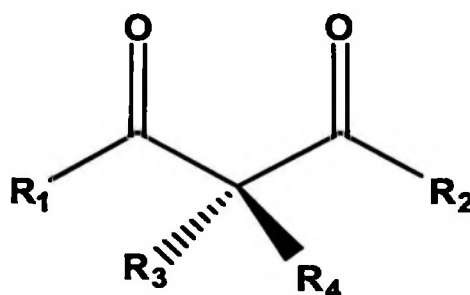


Figura 7– Fórmula estrutural geral de β -dicetonas. [7]

As posições R_1 e R_2 , **Figura 7**, normalmente são substituídas por grupos alquil, aril e heteroaromáticos, R_3 e R_4 são geralmente átomos de H, pelo menos um necessariamente. A estrutura mais simples e de menor massa molecular de uma β -dicetona é da acetilacetona (pentano-2,4-diona, Hacac), em que R_1 e R_2 são grupos metila. Todas as outras β -dicetonas podem ser consideradas como derivadas da acetilacetona por substituição dos grupos $-\text{CH}_3$ por outros grupamentos, por exemplo: dibenzoilmetano (Hdbm). [7] Estes compostos são úteis em uma série de aplicações, principalmente devido à sua elevada volatilidade e solubilidade em solventes orgânicos comuns. [13-15]

A **Figura 8** apresenta exemplos de β -dicetonas geralmente empregadas em estudos com íons TR^{3+} .

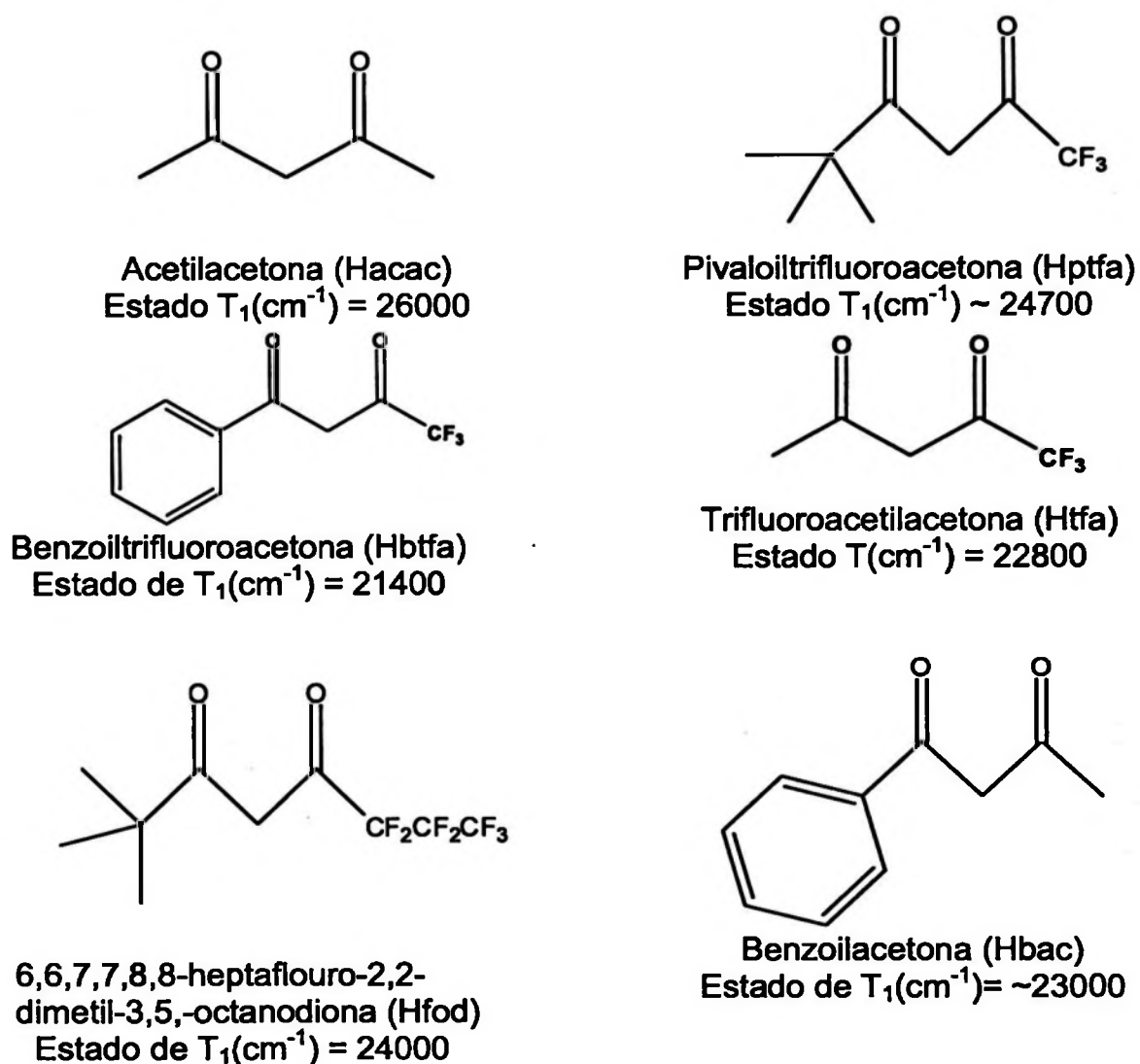
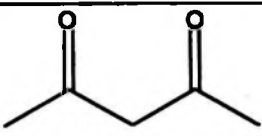


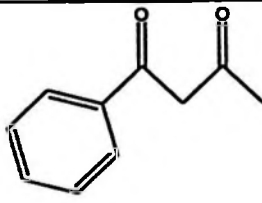
Figura 8– Estrutura de algumas β -dicetonas e nível de energia do tripleto T_1 .

A Hacac é β -dicetona mais simples e que promove uma boa emissão de energia para o íon Tb^{3+} (graças ao seu nível tripleto = 26000 cm^{-1}) quando comparada a β -dicetonas com grupos substituintes -benzoiil ou -flúoro. O complexo formado possui uma baixa estabilidade em solução, tornando-se necessário o estudo de outros compostos que possuam uma boa luminescência e sejam mais estáveis em solução etanólica. O quadro 4 apresenta as constantes de estabilidade de β -dicetona acetilacetona ligada aos íons Tb^{3+} e Eu^{3+} .

Quadro 4 – Constantes de estabilidade dos complexos acetilacetona de Tb^{3+} e Eu^{3+} [14 - D3]

Hacac							
							
Metal	Método	Temp em °C	Mediador mol L ⁻¹	log K ₁	log K ₂	log K ₃	log β_3
Tb^{3+}	GI	30	0,1(NaClO ₄)	6,02	4,61	3,41	14,04
	GI	25	0,1(NaClO ₄)	6,02			
Eu^{3+}	GI	30	0,1(NaClO ₄)	5,59	4,46	2,90	12,95
	GI	30	0	6,0	4,5	3,5	14
Eu^{3+}	GI	25	2,0(NaClO ₄)	5,41	4,30	4,30	14,01
	GI	25	0,1(NaClO ₄)	5,99			

GI = Eletrodo de vidro.

Benzoiilacetona							
							
Metal	Método	Temp em °C	Mediador mol L ⁻¹	log K ₁	log K ₂	log K ₃	log β_3
Em Metanol /Água (4:1)							
Tb^{3+}	Pot	25	I= 0,1 (NaCl)	8.27	6.44	4.41	19.12
Eu^{3+}	Pot	25		8.17	6.30	4.36	18.83
Metanol							
Eu^{3+}	Pot	22		11.1	8.7	4.6	24.4

Pot= Potenciometria.

Observa-se que os valores de $\log \beta_3$ encontrados para o Tb^{3+} quanto para o íon Eu^{3+} são muito próximos, quando medidos nas mesmas condições.

As β -dicetonas são comercialmente disponíveis a preços relativamente baixos, de modo a se preocupar somente com a síntese do complexo TR- β -dicetonatos, não necessitando de sintetizar previamente o ligante. Em casos excepcionais, a síntese desses ligantes é feita a partir de rotas alternativas. O método clássico para a síntese de β -dicetonas é a condensação de Claisen entre uma metilcetona desprotonada e um éster etílico ou metílico. Em geral, os rendimentos variam de 20 a 80%. [7]

2- OBJETIVO

Este projeto teve como objetivo utilizar um marcador luminescente eficiente e economicamente viável, capaz de atestar a qualidade do etanol como combustível automotivo. Marcadores foram sintetizados a partir de β -dicetonas complexadas a Tb^{3+} tendo como objetivo final a obtenção de um marcador com boa estabilidade em solução e um limite de detecção dentro das especificações normativas. Os complexos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar, análise térmica e medidas espectrofluorométricas.

3- PARTE EXPERIMENTAL

3.1 –REAGENTES

- Acetilacetona (Hacac)- Merck
- Benzoiltrifluoroacetona (Hbtfa) – Sigma- Aldrich
- Etanol laboratorial – Synth 92%
- Etanol combustível - Ypiranga 92 %
- Óxido de Tértio - Rhone–Poulenc 99,9%
- Pivaloiltrifluoroacetona (Hpta)- Sigma –Aldrich
- NH₄OH- Synth
- HCl - Calenon
- EDTA- Reagen P.A.
- Triton X- 100 – Serva GmbH e Co.
- Óxido de Ítrio – Sigma- Aldrich 99,99%
- 1,10- fenantrolina- Mallinkrodt
- Tampão TRIS
- Óxido de trioctilfosfina– Sigma- Aldrich
- Acetato de Sódio- Synth
- Ácido acético- Tédia

3.1.1- Preparo de solução TbCl₃

Calcinou-se o Tb₄O₇ á 900 °C em ar durante 2 h. Após o resfriamento, em dessecador, foi pesada a massa correspondente ao preparo de 100 mL de uma solução 0,100 mol L⁻¹. O óxido foi dissolvido em HCl e aquecido. Peróxido de hidrogênio foi adicionado durante a reação para a redução do Tb⁴⁺. Adicionou-se H₂O sucessivas vezes para evaporação do ácido e estabilização do pH entre ~5.

Após o preparo da solução, a mesma foi titulada com EDTA (indicador Xilenol Orange, pH = 5,8) para determinação da concentração final. [16]

3.1.2- Síntese complexo [Tb(acac)₃.(H₂O)₂] [14]

Em um béquer, foram misturados 3 mL de uma solução aquosa de TbCl₃ 0,080 mol L⁻¹ e 2,4 mmol de acetilacetona (proporção 1:10) e o pH foi acertado em 6,4 com vapor proveniente de solução de aquosa concentrada de amônia. A solução ficou sob agitação por 12 h e o sólido obtido foi lavado com água e seco a vácuo. Resultaram 75 mg do composto com rendimento de 75%, que está dentro da faixa descrita na literatura (60-80%). O complexo obtido segue o modelo da **figura 9**.

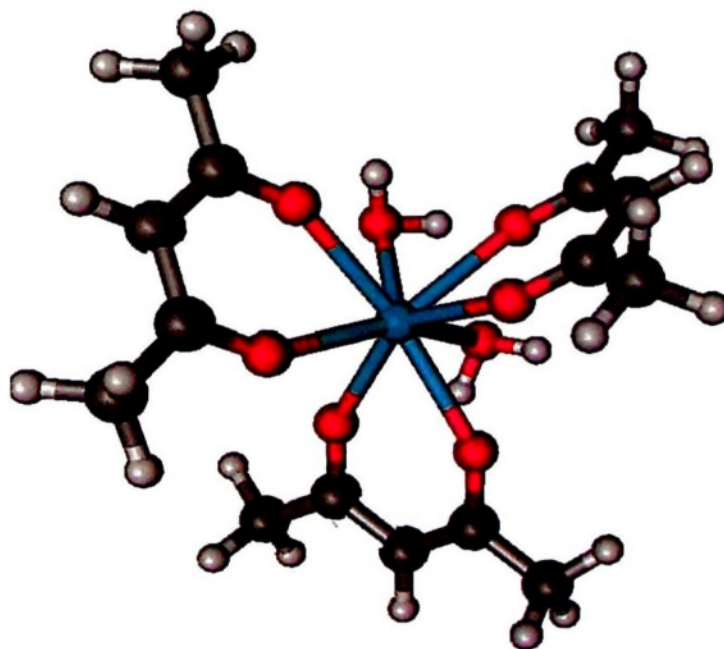


Figura 9- Estrutura do complexo [Tb(acac)₃.(H₂O)₂]

3.1.3- Síntese complexo [Tb(btfa)₃.(H₂O)₂].[14]

A síntese foi realizada como descrito na literatura [14] 0,50 mmol de Hbtfa (0,327 g) foi dissolvido em 10 mL de etanol e uma quantidade estequiométrica de NH_{3(aq)} 25% solução aquosa (~40 µL) é adicionada. A solução resultante foi gotejada a uma solução de TbCl₃ (1,25 mL ; 0,08 mol L⁻¹; 0,10 mmol) em 10 mL de H₂O e 15 mL de etanol, com pH final igual a 6,0. A reação é mantida sob agitação por uma noite. A completa precipitação do produto foi feita por adição de 100 mL de H₂O gota a gota com rápida agitação, enquanto o pH é mantido na faixa de 6,0–6,5. O complexo foi coletado por filtração, lavado e seco a vácuo. Foi obtida a massa de 294 mg rendimento de 68%. A **figura 10** apresenta a estrutura do complexo formado.

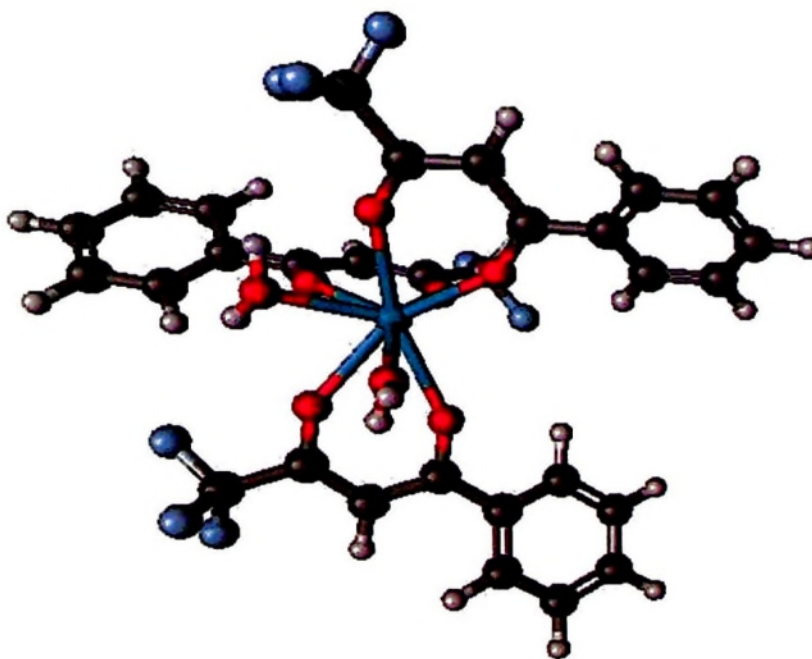


Figura 10- Estrutura do complexo [Tb(btfa)₃.(H₂O)₂]

3.2- SOLUÇÕES PARA OTIMIZAÇÃO (enhancement)

Para realização das medidas, foi utilizada a metodologia desenvolvida por Hemmila [17,18] e outros autores [19-21] para determinação de Tb^{3+} .

As soluções utilizadas para otimização das medidas fluorométricas foram preparadas como segue:

3.2.1 – Solução de TOPO + triton- X100 10%+ Hacac 5×10^{-3} mol L⁻¹

Uma massa de 0,1933 g correspondente á 5×10^{-4} mol de óxido de trioctilfosfina TOPO, 0,5 g de triton- X100 e 0,013 mL de Hacac são dissolvidos em água e o volume final da solução é aumentado para 25 mL.

3.2.2- Solução tampão Ácido acético/ Acetato de sódio pH=5,8 (HOAc/OAc⁻)

34 g de acetato de sódio e 1,45 mL de ácido acético foram dissolvidos em 500 mL de H₂O e seu final pH foi acertado em 5,8.

3.2.3– Solução de YCl₃

A massa de Y₂O₃ correspondente ao preparo de uma solução 0,1 mol L⁻¹ foi calcinada por 2 h a 900 °C. Em seguida, esta foi dissolvida em HCl concentrado. Adicionou-se água sucessivas vezes até a evaporação do ácido. O pH final encontrado foi 4,2. A solução foi titulada com EDTA para certificar a concentração final. Parte dessa solução é levada a concentração de 75 μmol L⁻¹

3.2.4– Solução de tampão TRIS

Uma massa de 0,6211 g de TRIS é dissolvida em água e o pH final da solução é ajustado em ~7.2 com a adição de ácido acético e hidróxido de amônio.

3.2.5- Solução de Hpta ,

44 μL da β -dicetona Hpta é misturada em uma quantidade suficiente de etanol para a solubilização da mesma e completou-se o volume de 50 mL de água, atingindo a concentração final de $5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

3.2.6- Solução de 0,6% de Triton X- 100

A massa de 0,1528 g correspondente a 0,6% de massa de Triton X 100 foi pesada e solubilizada em 25 mL de água.

3.2.7- 1mM de 1,10- fenantrolina.

20 mg de 1,10– fenantrolina foi pesada e dissolvida em etanol. Em seguida completou-se o menisco com 10 mL de água, chegando a concentração final de 1 mmol L^{-1} .

3.3- SOLUÇÕES ESTOQUE

As soluções foram preparadas a partir da dissolução do complexo em etanol 92%, em concentrações conhecidas para determinação do limite de detecção do marcador sintetizado. Os balões utilizados foram calibrados e a variação em volume não ultrapassou 0,3%. As concentrações das soluções variaram entre 1×10^{-4} a 1×10^{-12} mol L⁻¹ como demonstra a figura 11.

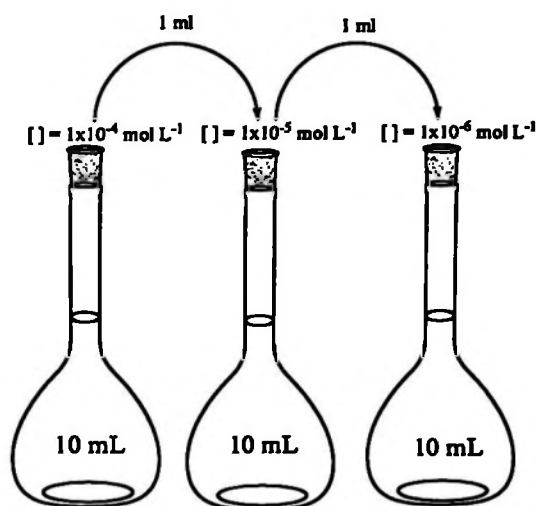


Figura 11– Esquema das diluições das soluções contendo os complexos de $[Tb(acac)_3 \cdot (H_2O)_2]$ e $[Tb(btfa)_3 \cdot (H_2O)_2]$.

4- RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os materiais foram caracterizados por espectros na região do infravermelho, análise elementar e medidas espectrofluorométricas. Os resultados foram discutidos conforme a seguir.

4.1- ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

As medidas foram realizadas no equipamento com transformada de Fourier (FTIR) Bomem modelo MB-102, preparadas em pastilhas de KBr no laboratório do prof. Elia Tfouni, neste departamento.

Para o preparo da pastilha, a Hacac foi dissolvida em clorofórmio e depois misturada ao KBr, tomando-se o cuidado de aguardar a evaporação do solvente para não interferir na análise. Segue o espectro na figura 12.

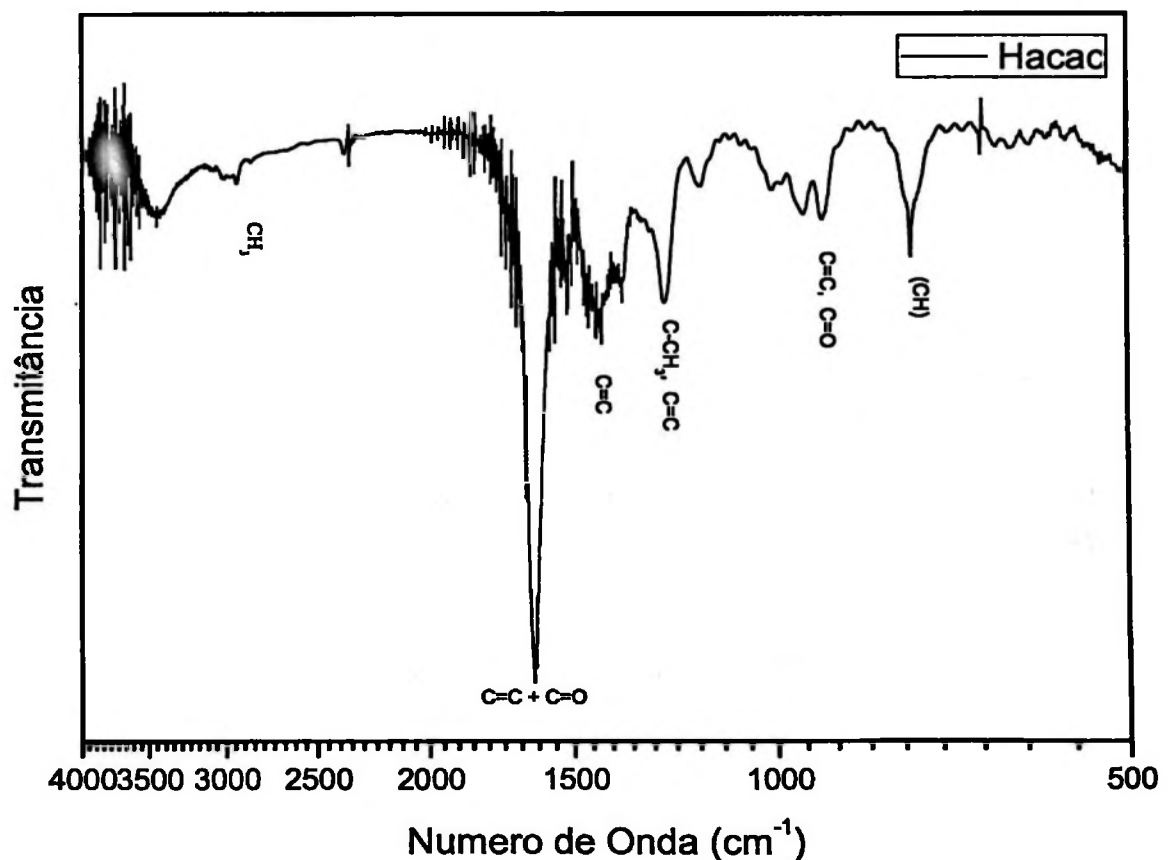


Figura 12- Espectro na região do infravermelho do ligante Hacac livre.

A principal banda a ser monitorada é a ressonância da carbonila na região de 1600 cm^{-1} e suas frequências na região de 900 cm^{-1} . É possível observar também as bandas referentes às ligações C=C em 1360 , 1250 e 913 cm^{-1} . Todas elas aparecem com picos bem definidos.[22]

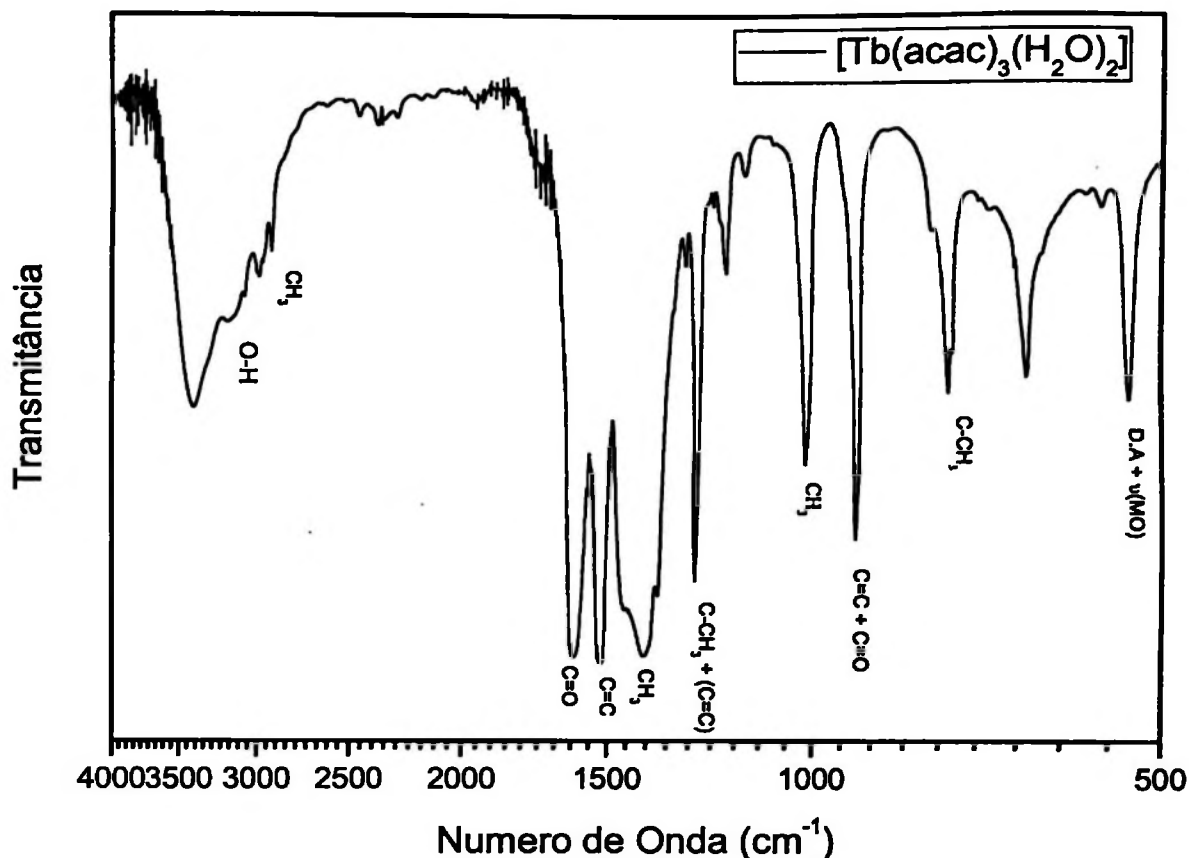


Figura 13– Espectro na região do infravermelho $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$.

A figura 13 apresenta o alargamento das bandas das carbonilas (1730 cm^{-1}) em relação ao ligante livre (1600 cm^{-1}), caracterizando a formação do complexo. Em 1250 cm^{-1} , observa-se o acoplamento das frequências relativas a $\text{C-CH}_3 + \text{C}=\text{C}$. Em 530 cm^{-1} ocorre a deformação do anel formado pelos grupos carbonila e o íon Tb^{3+} , indicando assim a formação do complexo. O aumento na banda na região de 3500 cm^{-1} refere-se às moléculas de água presentes na estrutura do complexo.[22]

A pastilha da amostra Hbtfa foi preparada triturando o KBr com cristais da β -dicetona. Segue o espectro na figura 14:

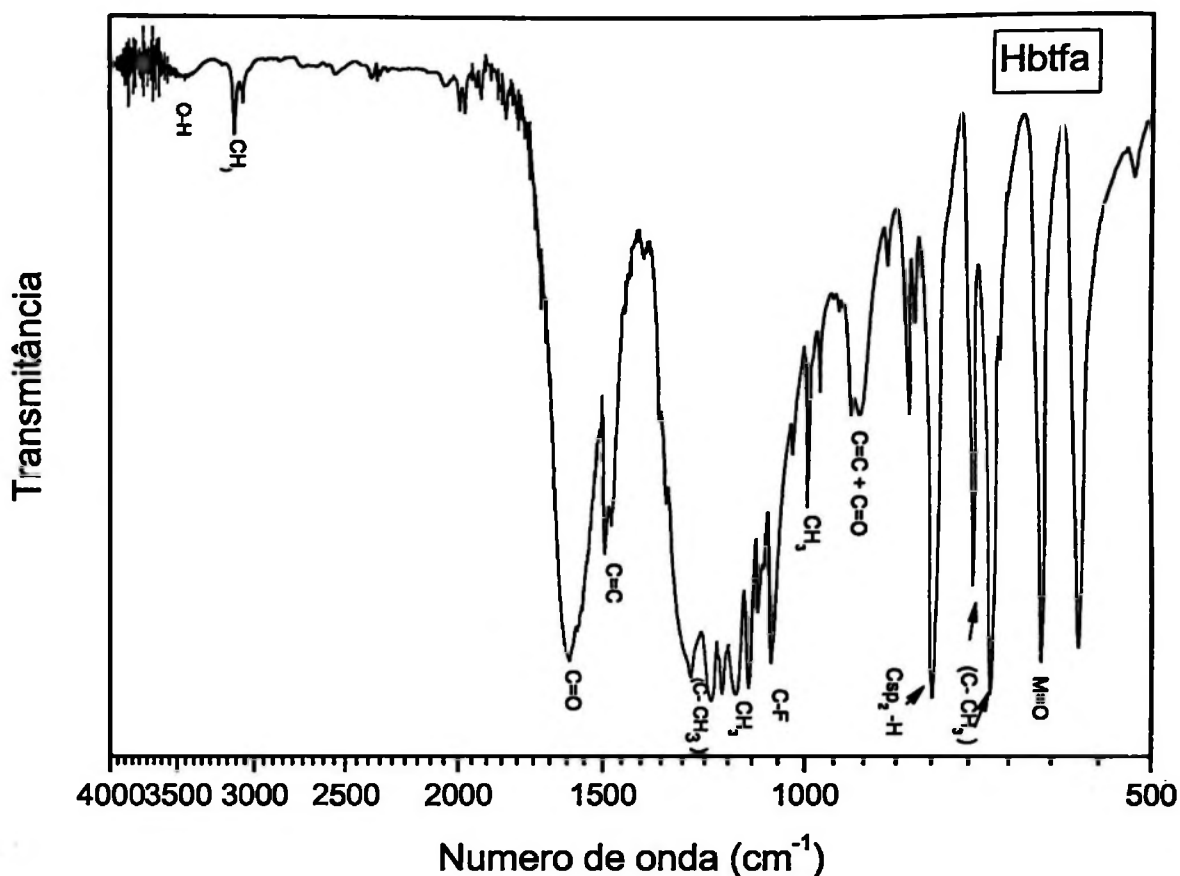


Figura 14– Espectro na região do infravermelho do ligante Hbtfa livre

O espectro do ligante livre Htfa mostra bandas bem alargadas, ao contrário do que ocorreu com a Hacac. As principais bandas a serem monitoradas são as da região de 1600 e 900 cm^{-1} decorrente dos grupos carbonila presentes na estrutura da β -dicetona. É possível observar também as ligações referentes à C-F em 1100 cm^{-1} e C-CH₃ em 1200 e 700 cm^{-1} . [22]

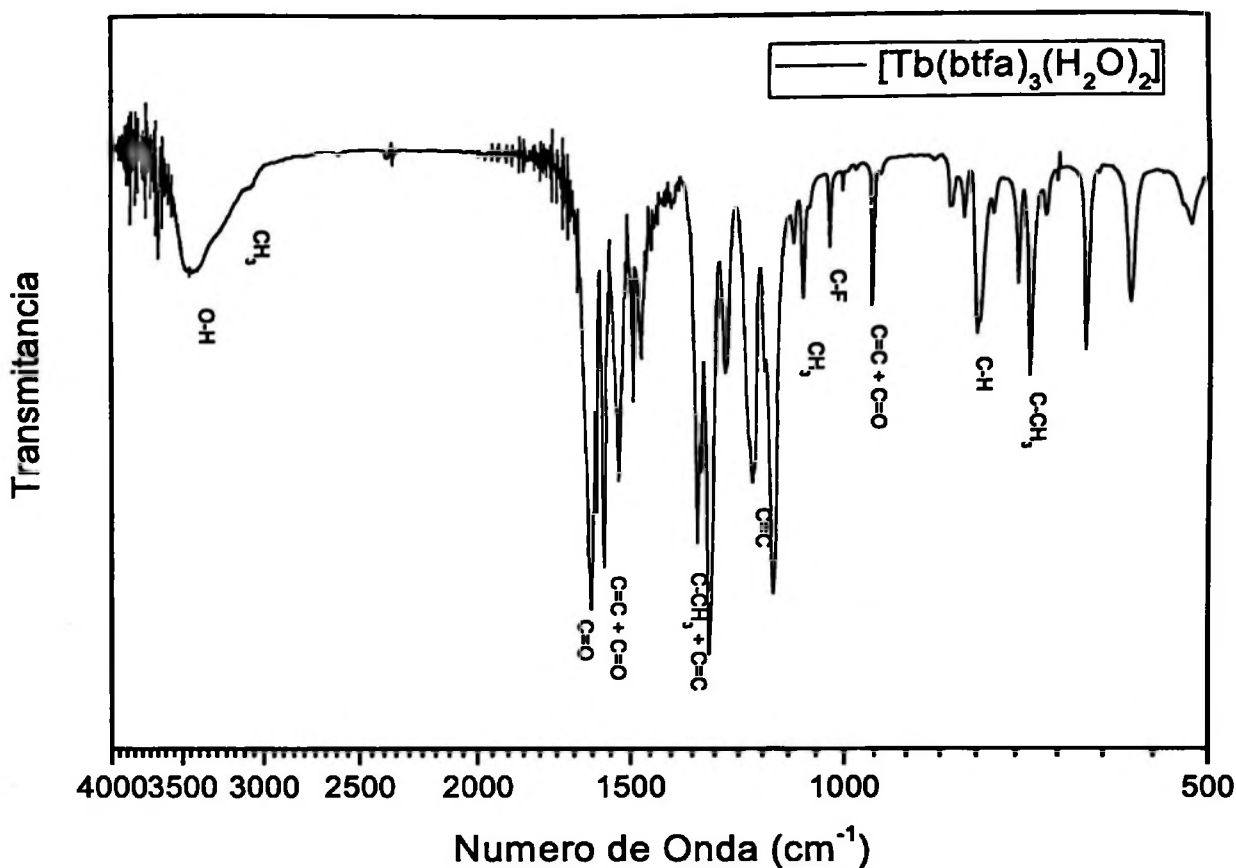


Figura 15– Espectro na região do infravermelho $[\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$.

Observa-se na figura 15 o deslocamento das bandas de carbonila 1600 cm^{-1} da β - dicetona referente à formação do complexo com o íon Tb^{3+} . Verifica-se também a presença das ligações referentes ao complexo: 1000 cm^{-1} referente à ligação C-F, $700\text{-}750 \text{ cm}^{-1}$ frequências C- CH_3 , $1200\text{-}1300 \text{ cm}^{-1}$ referente à ligação C=C e $1500\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ referente à ligação C=O. A banda em 3500 cm^{-1} é referente a grupos OH de coordenação do complexo. [22]

4.2- ANÁLISE ELEMENTAR

As medidas de análise elementar de determinação de C e H foram realizadas no aparelho CHNS-O da marca FISIONS do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos/SP. O quadro 5 apresenta os valores teóricos e experimentais das amostras de $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$.

Quadro 5- Resultados de análise elementar de C e H

Complexo	Teórico (% massa)		Experimental (% massa)	
	C	H	C	H
[Tb(acac) ₃ .(H ₂ O) ₂]	36,8	4,5	38,1	8,9
[Tb(btfa) ₃ .(H ₂ O) ₂]	43,4	2,6	40,5	3,2

Os resultados obtidos foram considerados duvidosos, pois o tempo decorrido entre o envio e análise das amostras foi de aproximadamente 1 mês e nesse período pode ter ocorrido variação na composição das amostras.

Para confirmar os valores obtidos na análise elementar, os complexos foram titulados com uma solução de EDTA na concentração 0,0101 mol L⁻¹. Soluções de [Tb(acac)₃.(H₂O)₂] na concentração de 2,05x10⁻⁵ mol L⁻¹ e de [Tb(btfa)₃.(H₂O)₂] na concentração 2x10⁻⁵ mol L⁻¹ foram tituladas, obtendo os valores encontrados no quadro 6:

Quadro 6- Resultados da titulação dos complexos

Complexo	Teórico (% massa)	Experimental
	Tb ³⁺	(% massa) Tb ³⁺
[Tb(acac) ₃ .(H ₂ O) ₂]	32,5	33,1
[Tb(btfa) ₃ .(H ₂ O) ₂]	19,2	19,1

Pode-se afirmar que os valores encontrados na titulação estão mais próximos dos cálculos teóricos do que os encontrados na análise elementar.

4.3- MEDIDAS ESPECTROFOTOMÉTRICAS

Como o etanol combustível a ser marcado contém compostos (aditivos) com ligações duplas conjugadas, realizaram-se medidas na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) para observar a influência da matriz na presença do marcador a ser adicionado.

Os espectros foram realizados no aparelho UV-Vis Hewlett- Packard 8453, em cela de quartzo de caminho óptico de 1,00 cm do laboratório de bioinorgânica- Prof. Yassuko Iamamoto. Para realização dos espectros, o branco foi realizado com ar. O etanol combustível foi comparado com o etanol laboratorial 92% conforme apresenta a figura 16:

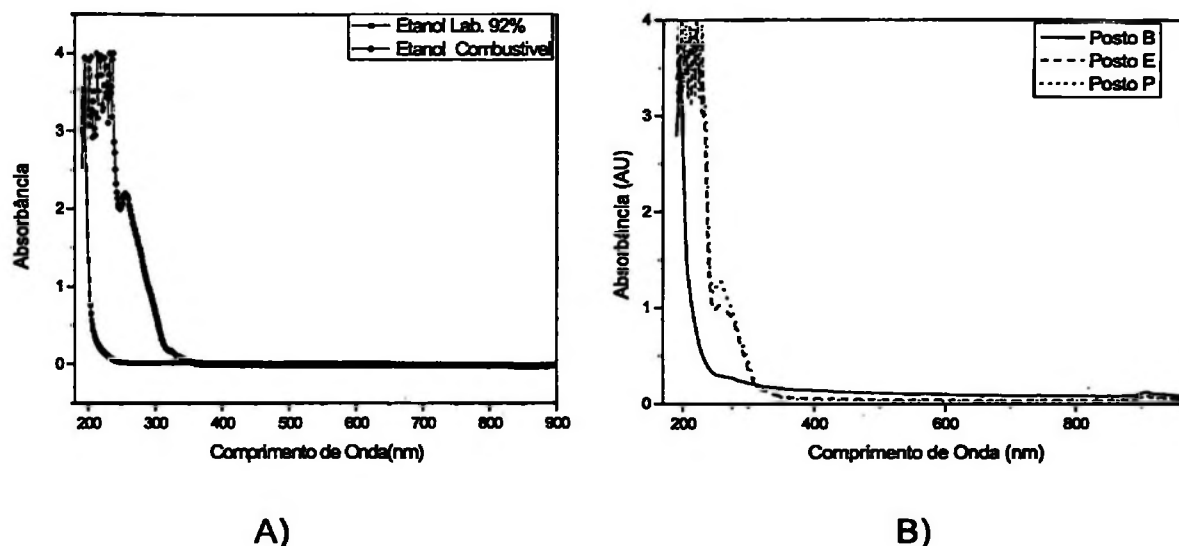


Figura 16- Espectros na região do UV-Vis A) etanol laboratorial e combustível 92% (Ipiranga) B) E-Esso, P-Petrobras, B-“Bandeira Branca”.

O espectro no etanol de laboratório 92% apresenta um pico fino em 205 nm, visto que sua estrutura não possui qualquer ligação dupla. Já ao etanol combustível devido às substâncias adicionadas observa-se absorção intensa abaixo de 250 nm com um ombro em ~ 260 nm. O espectro do etanol combustível foi de procedência

da distribuidora Ipiranga, os espectros do etanol procedente da ESSO e Petrobrás foram bastante semelhantes, diferindo ligeiramente nas intensidades do pico em 260 nm. Foi também obtido o espectro de etanol procedente de posto "Bandeira Branca" que não apresentou absorção acima de 210 nm, sendo semelhante ao do etanol laboratorial, sem aditivos que absorvem no UV.

A figura 17 apresenta o espectro do etanol combustível contendo o complexo de $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ para a determinação das regiões de absorção do sistema. É possível observar que o etanol absorve em 2 comprimentos de ondas específicos: na região de 200-230 nm, referente aos aditivos/marcadores e em 270-290 nm região de absorbância dos aditivos e do complexo do íon Tb^{3+} com a Hacac.

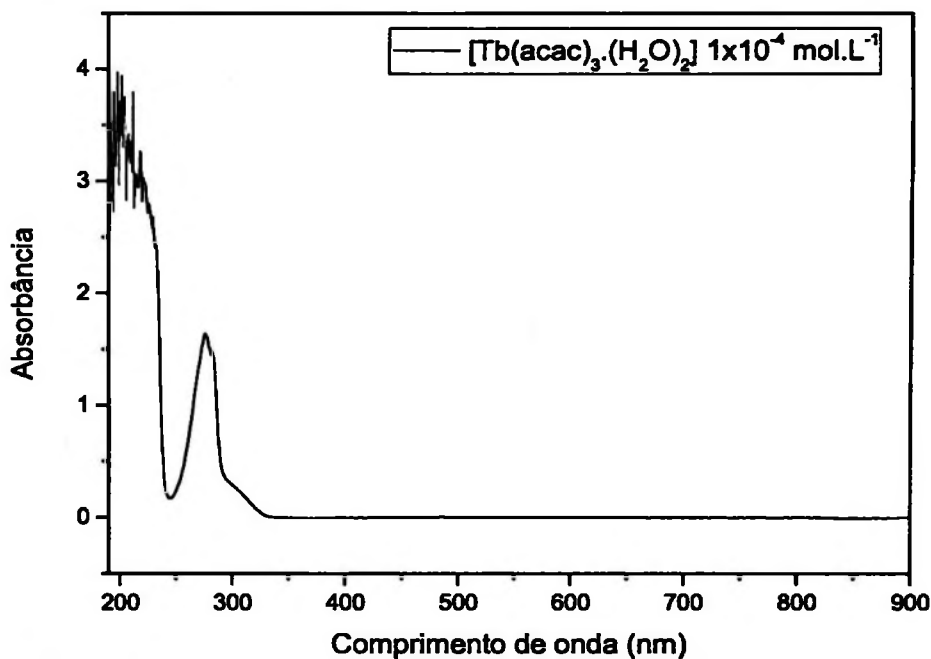


Figura 17 - Espectro de UV-Vis do etanol combustível contendo o complexo de $[\text{Tb}(\text{acac})_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ na concentração $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

4.4– ANÁLISE TÉRMICA

A análise térmica (TG/DTG) do complexo de $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ foi realizada na Universidade de Franca utilizando o aparelho de análise térmica TA Instruments – SDT Q600– Simultaneous DTA-TGA, variando a temperatura entre 25°C e 900°C, em atmosfera oxidante, e razão de aquecimento de 20°C por minuto. A decomposição térmica do complexo é apresentada na figura 18.

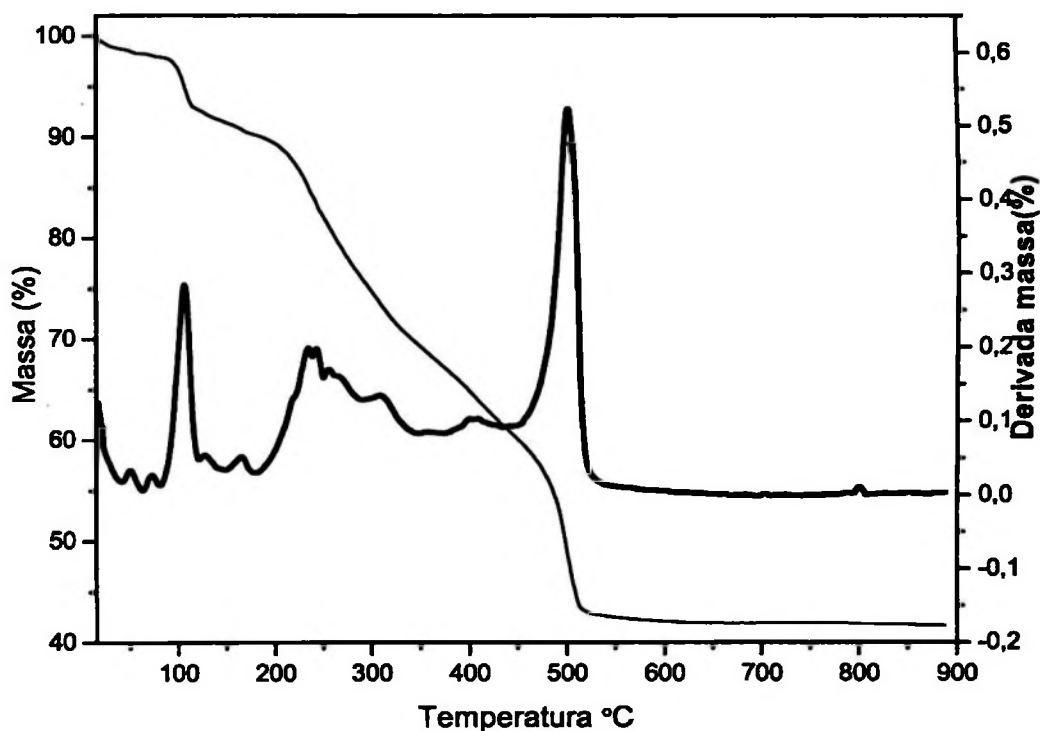


Figura 18- Gráfico da decomposição térmica do $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e sua derivada.

A análise térmica mostra que o complexo de $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ perde moléculas de água coordenadas até 95% de sua massa, modificando a sua composição. Até 85% de sua massa, perdem-se grupos -metila e depois desta, grupos cetona e metila também são perdidos, restando ao final 49% da massa inicial, correspondente ao óxido de Térbio Tb_4O_7 ($\text{Tb}_2\text{O}_3 + 2\text{TbO}_2$).

4.5- MEDIDAS ESPECTROFLUOROMÉTRICAS

As medidas foram baseadas na metodologia desenvolvida por Hemmila *et al* [17,18] e outros autores [19-21,22,24] para determinação de Tb^{3+} .

4.5.1– Medidas espectrofluorométricas do complexo $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ em etanol laboratorial 92%

4.5.1.1– *Medidas espectrofluorométricas do complexo em excesso de Hacac*

As medidas espectrofluorométricas iniciais foram realizadas no espectrofluorômetro modelo Spex Triax 550 FluoroLog 3 equipado com lâmpada de xenônio de 450 W (Laboratório de Terras Raras), filtro Corning com transmitância menor que 1% abaixo de 400 nm na emissão e medidas realizadas em temperatura ambiente (300 K). Utilizou-se para medida uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1,00 cm (volume total de 4 mL).

O volume de 0,5 mL da Solução de trioctilfosfinóxido (topo) (em Triton X-100 2% aq.+Hacac) e 0,5 mL de tampão HOAc/OAc⁻ (pH=5,8) foram adicionados a alíquotas de 1,00 mL das soluções de Tb^{3+} , sendo o volume final regulado para 5,00 mL pela adição de H₂O. Estas foram misturadas e as medidas realizadas em seguida. As figuras 19 a 22 apresentam os espectros de $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ em etanol laboratorial 92%.

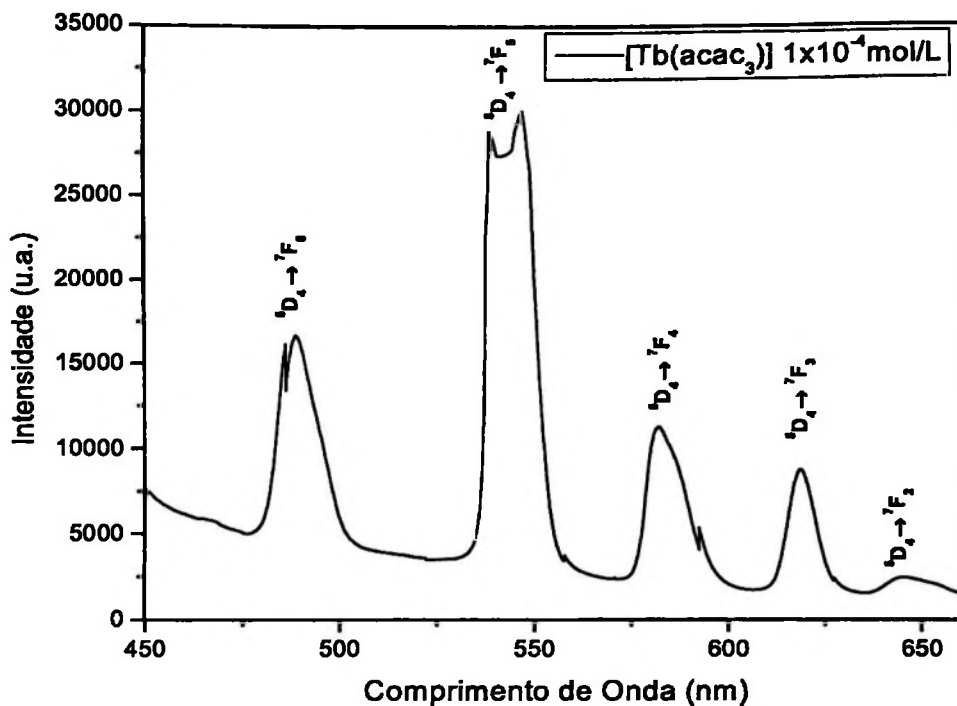


Figura 19- Espectro de emissão $[Tb(acac)_3 \cdot (H_2O)_2] 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol laboratorial 92%. $f_{exc} = 20 \text{ nm}$ $f_{em} = 5 \text{ nm}$; $\lambda_{exc} = 300 \text{ nm}$.

Os espectros foram obtidos com fendas que correspondem a larguras de banda espectral de excitação e emissão respectivamente de 20 e 5 nm para possibilitar a obtenção de espectros das soluções mais diluídas. O detector utilizado foi a câmera CCD – SINAPSE HORIBA – Jobin-Yvon, refrigerada por efeito Peltier. Os espectros foram ainda obtidos das soluções mais diluídas para as mais concentradas na tentativa de minimizar os efeitos de contaminação. Observa-se, **figura 19**, que na concentração de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ a emissão em 545 nm provocou a saturação na medida. Para esta concentração considerou-se uma aproximação com a banda em 490 nm, que é 4,3 vezes menos intensa que a banda em 545 nm, podendo-se estimar a intensidade de ~ 52000 contagens (unidades arbitrárias – u.a.). As medidas são consideradas tomando como base a linha que une o início e o final da banda. Neste caso o valor da intensidade em 490 nm foi de $17000 - 5000 = 12000$.

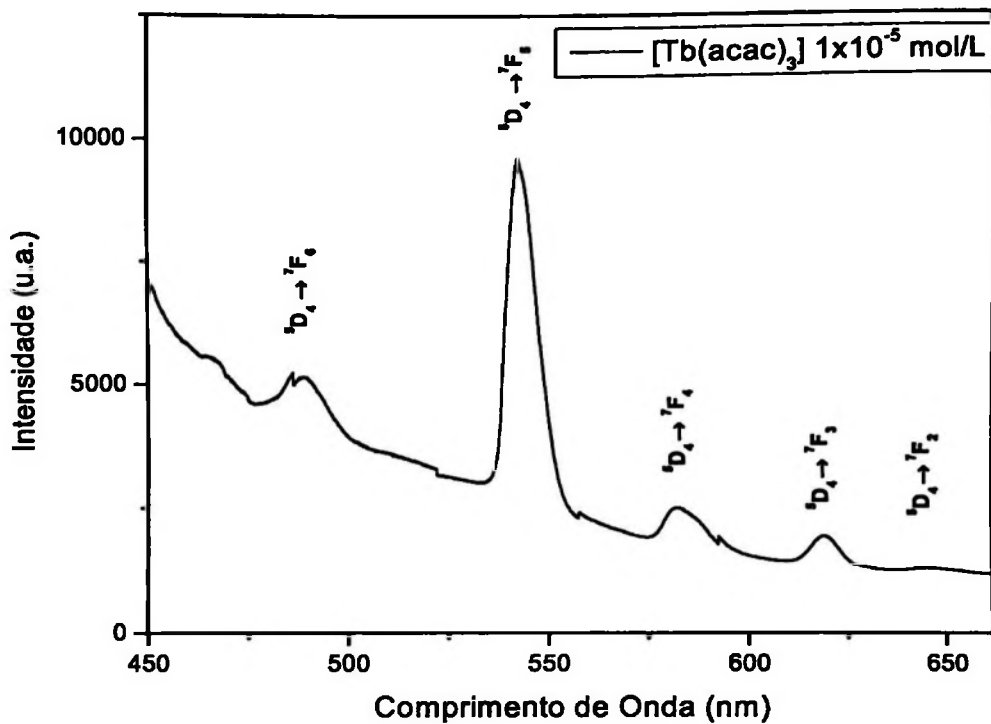


Figura 20-Espectro de emissão do $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] 1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol laboratorial 92%. $f_{\text{exc.}} = 20 \text{ nm}$ $f_{\text{em.}} = 5 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ nm}$

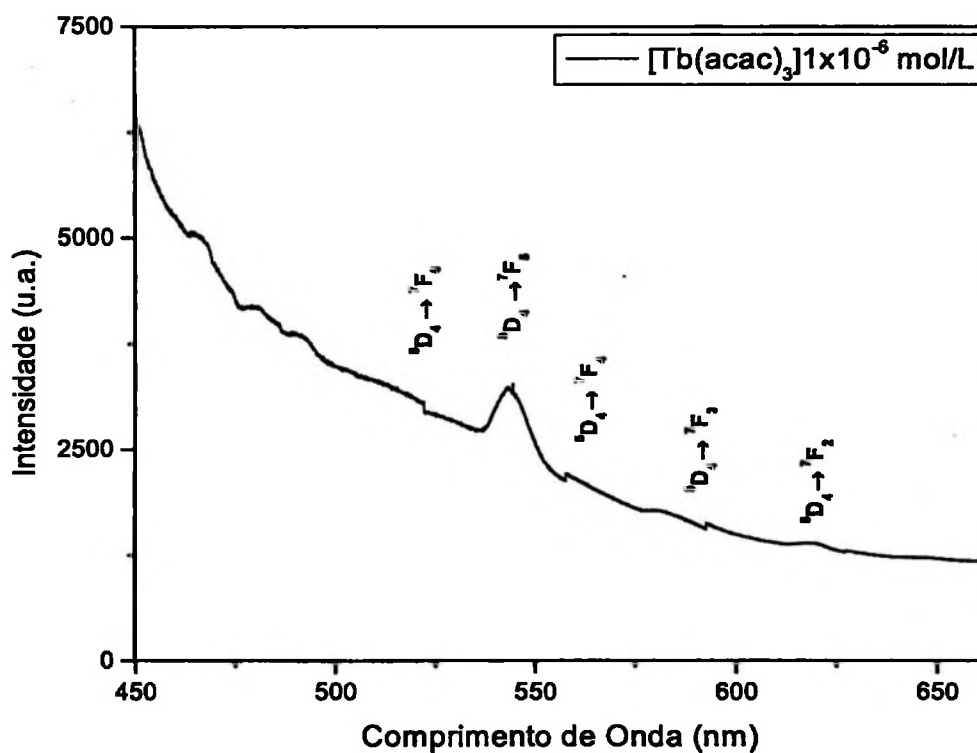


Figura 21- Espectro de emissão do $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] 1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol laboratorial 92% $f_{\text{exc.}} = 20 \text{ nm}$ $f_{\text{em.}} = 5 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ nm}$

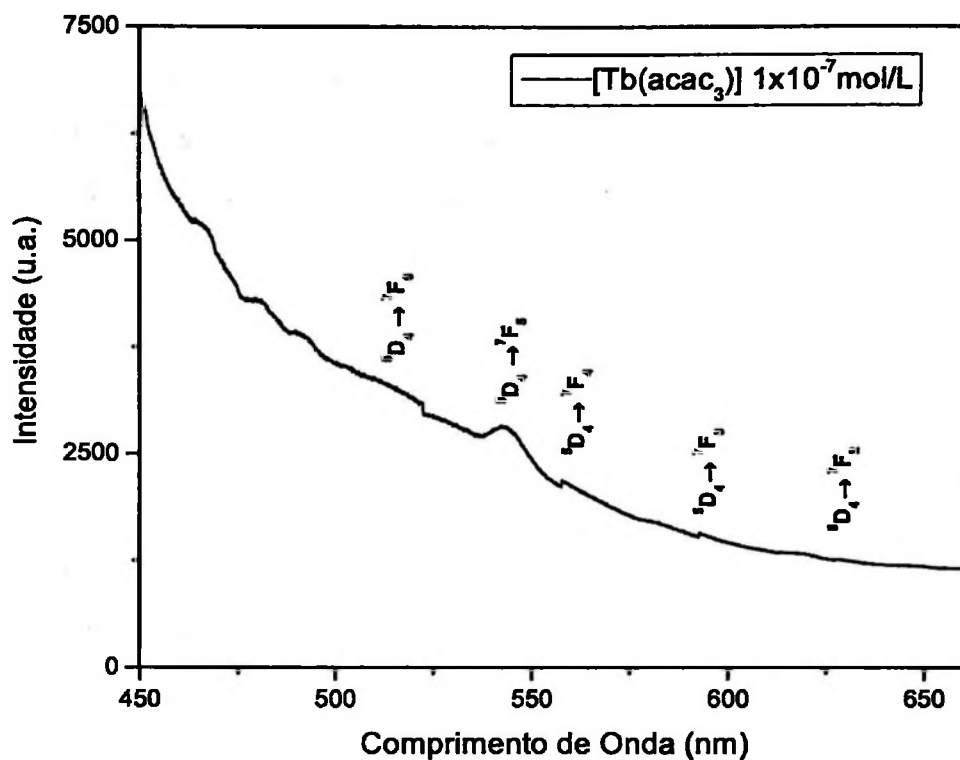


Figura 22- Espectro de emissão do $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ em etanol laboratorial 92%. $f_{\text{exc.}} = 20 \text{ nm}$ $f_{\text{em.}} = 5 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ nm}$

A partir da concentração de $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$ observa-se que as intensidades mantêm-se constantes, sendo considerada apenas as soluções mais concentradas. Segue no quadro 7 os valores das concentrações e suas respectivas intensidades.

Quadro 7- Valores das intensidades do complexo de $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ em etanol laboratorial 92%.

Concentração (ppm)	Concentração (mol L ⁻¹)	Intensidade (u.a.)
50	1×10^{-4}	51300
5	1×10^{-5}	4100
0,5	1×10^{-6}	950
0,05	1×10^{-7}	430
0,005	1×10^{-8}	300
0,0005	1×10^{-9}	340
0,00005	1×10^{-10}	260

A partir da concentração de 1×10^{-7} , os valores de emissão característicos do Tb^{3+} foram muito baixos, podendo assim determinar o como limite quantificação a concentração de 1×10^{-6} e de detecção a concentração de $1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$, ou seja, 0,5 ppm.

4.5.1.2- Medidas espectrofluorométricas do complexo em meio modificado

Soluções previamente preparadas em etanol laboratorial 92 % e etanol combustível foram adicionadas nas seguintes proporções conforme o artigo de Hemmila [18]:

- 250 μL da solução contendo Tb^{3+} ;
- 500 μL da solução de Triton X-100 0,6%;
- 500 μL de solução aq. de tampão Tris pH= 7,2;
- 500 μL de solução de YCl_3 75 μM ;
- 500 μL solução Hpta 500 μM ;
- 250 μL de solução de 1,10-fenantrolina 1 mM;
- 1 mL de etanol laboratorial 92%;
- 1,5 mL de água.

Os reagentes e quantidades foram estabelecidos para se obter um melhor limite de quantificação e detecção.

A utilização do triton-X 100, formador das micelas, se faz necessária para a solubilização dos reagentes e formação do complexo na micela. O meio aquoso causa perda de energia (vibracional), acarretando diminuição da luminescência (supressão) [25,26]. A β - dicetona Hpta é adicionada no meio a fim de substituir a Hacac, pois a mesma possui um nível energético mais próximo do íon Tb^{3+} , sendo um melhor transferidor de energia para o sistema. A 1,10- fenantrolina possui um sistema aromático que ajuda na absorção de energia e ao substituir a(s) molécula(s) de água no complexo diminui a supressão causada na mesma. O íon Y^{3+} funciona

como uma eficiente barreira para a transferência de energia entre íons de Tb^{3+} dada a proximidade dos complexos dentro da micela. Quando se aumenta a concentração de Y^{3+} , a fluorescência do íon Tb^{3+} também é observada. O Tampão tris (pH = 7,2) contribui para uma maior estabilidade do sistema.

As medidas espectrofluorométricas do complexo em etanol laboratorial 92% foram realizadas no espectrofluorômetro Spex Fluorolog 2, filtro Corning com transmitância menor que 1% acima de 400 nm na saída e as medidas foram realizadas em temperatura ambiente (300 K). Utilizou-se para medida uma cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm (volume total de 4 mL). As fendas utilizadas (2 e 0,2 mm) correspondem a larguras de banda espectral de excitação e emissão respectivamente de 7,2 e 0,36 nm para possibilitar a obtenção de espectros das soluções mais diluídas.

As soluções foram medidas a partir das soluções mais diluídas para as mais concentradas na tentativa de minimizar os efeitos de contaminação. As figuras 23 e 24 apresentam os espectros do complexo $[Tb(pta)_3.phen]$ no meio acima descrito para as soluções de $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ em etanol laboratorial 92%.

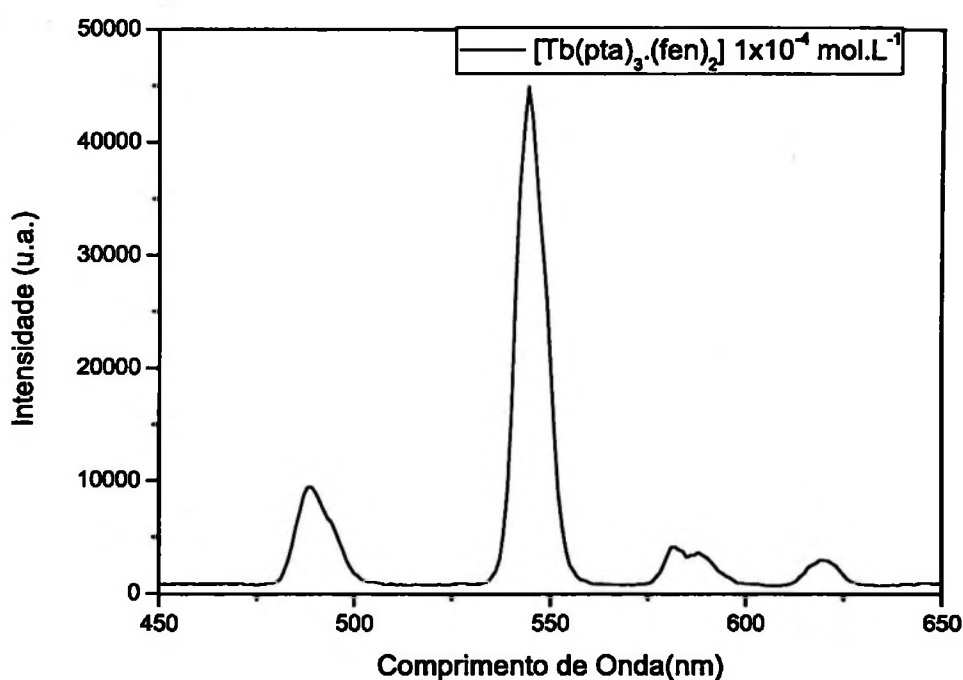


Figura 23- Espectro de emissão $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2] 1 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ em presença das soluções de otimização em etanol 92% $f_{exc.} = 7,2 \text{ nm}$ $f_{em.} = 0,36 \text{ nm}$; $\lambda_{exc.} = 300 \text{ nm}$.

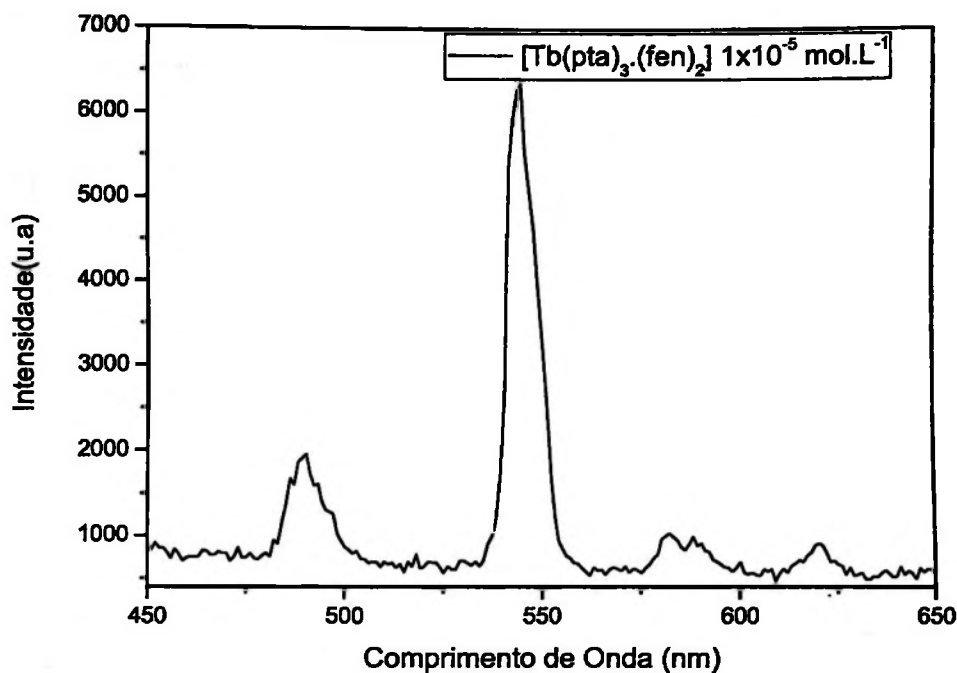


Figura 24- Espectro de emissão $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ 1×10^{-5} mol L⁻¹ em presença da solução otimizadora em etanol 92%. $f_{exc.} = 7,2$ nm $f_{em.} = 0,36$ nm; $\lambda_{exc.} = 300$ nm.

O quadro 8 apresenta as intensidades da banda de emissão em 545 nm, excitação em 300 nm obtidas nas medidas espectrofluorométricas nas soluções no meio acima descrito.

Quadro 8- Intensidade de emissão em 545 nm, excitação em 300 nm em função das concentrações das soluções contendo $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$.

Concentração (ppm)	Concentração (mol L ⁻¹)	Intensidade (u.a.)
50	1×10^{-4}	44000
5	1×10^{-5}	5700
0,5	1×10^{-6}	1370
0,05	1×10^{-7}	1260
0,005	1×10^{-8}	530
0,0005	1×10^{-9}	400
0,00005	1×10^{-10}	200

Pode-se determinar como limite de quantificação a concentração de 1×10^{-7} mol L⁻¹ pois obedece as normas estabelecidas pela Anvisa [25] que diz que: “o limite de quantificação deve ser igual ou maior que 5x a relação sinal/ruído enquanto o o limite de detecção deve ser de 2 a 3 vezes maior que a intensidade do ruído”. Desta forma, foi possível encontrar o limite de detecção de 1×10^{-10} mol L⁻¹.

4.5.2– Medidas espectrofluorométricas do complexo [Tb(acac)₃.(H₂O)₂] em etanol combustível

As medidas espectrofluorométricas foram realizadas no espectrofluorômetro modelo Spex Triax 550 FluoroLog 3 equipado com lâmpada de xenônio de 450 W (Laboratório de Terras Raras) com fenda de emissão correspondente à largura espectral de 20 nm e de excitação 5 nm ; filtro Corning com transmitância menor que 1% abaixo de 400 nm na emissão. Utilizou-se a cubeta de quartzo com caminho óptico de 1 cm (volume total de ~4 mL) sendo as medidas realizadas em temperatura ambiente (300 K).

Como o etanol combustível possui substâncias que emitem uma intensa luminescência azul, as medidas espectrofluorométricas foram realizadas com a técnica resolvida no tempo. Essa técnica favorece a luminescência dos complexos de terras raras, já que esses possuem um tempo de vida maior, variando de microsegundos até mais de 1 milissegundo. [26]

As soluções foram agitadas por 2 minutos e descansaram por 10 minutos antes das medidas fluorométricas, conforme o estabelecido na literatura. [18-21, 23-26]

As figuras 25 e 26 apresentam os espectros do complexo resultante da mistura de [Tb(acac)₃.(H₂O)₂] em presença da solução de otimização em etanol combustível.

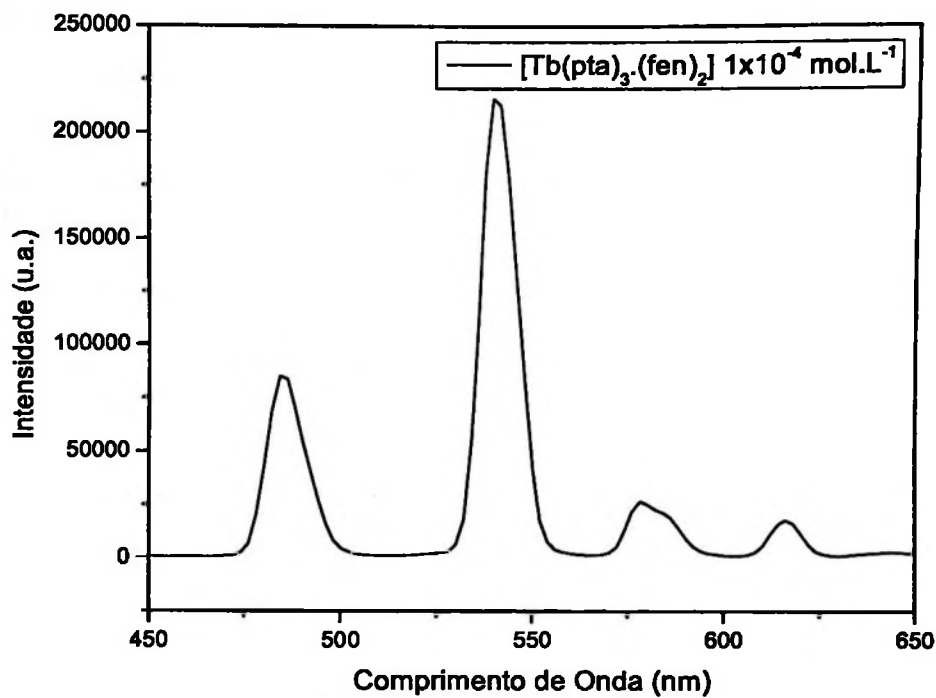


Figura 25- Espectro de emissão $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ 1×10^{-4} mol L⁻¹ em presença das soluções de otimização em etanol combustível 92%. $f_{exc.} = 20$ nm $f_{em.} = 5$ nm; $\lambda_{exc.} = 300$ nm.

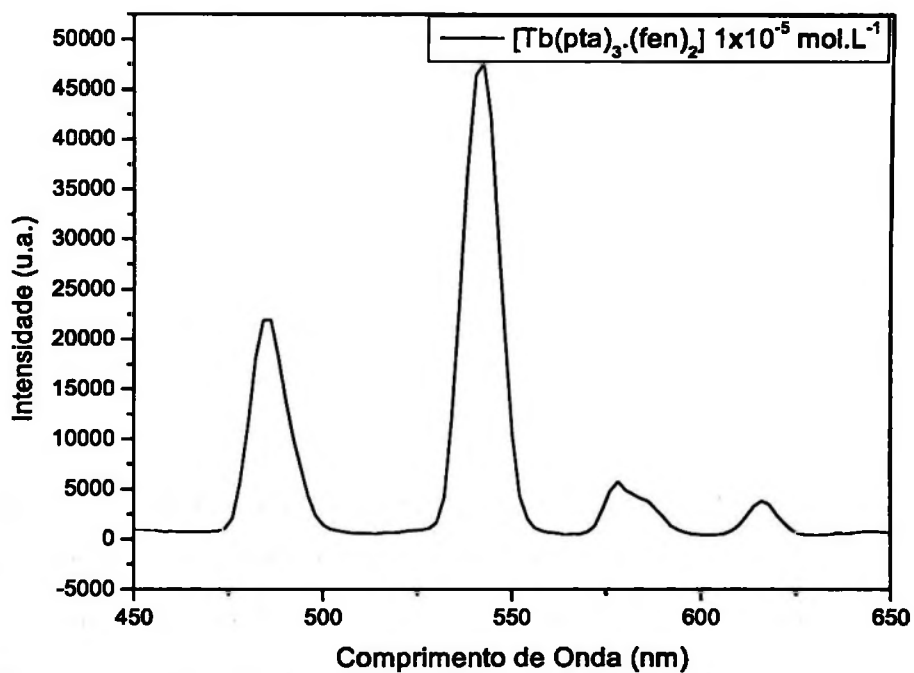


Figura 26- Espectro de emissão $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ 1×10^{-5} mol L⁻¹ presença das soluções de otimização em etanol combustível. 92%. $f_{exc.} = 20$ nm $f_{em.} = 5$ nm; $\lambda_{exc.} = 300$ nm.

O quadro 9 apresenta os valores de concentração e as respectivas intensidades na qual é possível determinar os limites de quantificação e detecção do complexo.

Quadro 9- Curva das intensidades versus concentração das soluções de origem $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ em etanol combustível em 1 e 15 dias.

ppm	Concentração (mol L ⁻¹)	Intensidade (u.a.) 1,5 h	Intensidade (u.a.) 15 dias
50	1×10^{-4}	213000	215000
5	1×10^{-5}	46000	47000
0,5	1×10^{-6}	12400	12500
0,05	1×10^{-7}	6800	1100
0,005	1×10^{-8}	580	<100

Por meio das medidas espectrofluorométricas, pode-se determinar a concentração de 1×10^{-7} mol L⁻¹ como limite de quantificação e detecção, já que este sinal obedece a convenção de ser 5 vezes maior que a relação sinal/ruído da medida. A concentração 1×10^{-8} e 1×10^{-9} mol L⁻¹ possui um sinal muito fraco, tornando o mesmo pouco confiável. Outro ponto a ser observado foi que as soluções de menores concentrações obtiveram intensidades as quais variaram mais do que as em maiores concentrações. Tal fato pode ser explicado devido a maior concentração de compostos presentes no etanol combustível.

4.5.2.1 – Estudo da intensidade da luminescência versus tempo

Pode-se observar nas medidas espectrofluorométricas utilizando a técnica resolvida no tempo que as intensidades das soluções preparadas variaram muito com o aumento ou diminuição do tempo de descanso. Após essa observação, fez-se medidas utilizando a solução de $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ na concentração = 1×10^{-4} mol L⁻¹ conforme o descrito no item 4.5.2, variando o tempo entre: 5, 15, 25, 35, 45, 55 e 65 e 90 minutos., como pode-se observar o gráfico na figura 27.

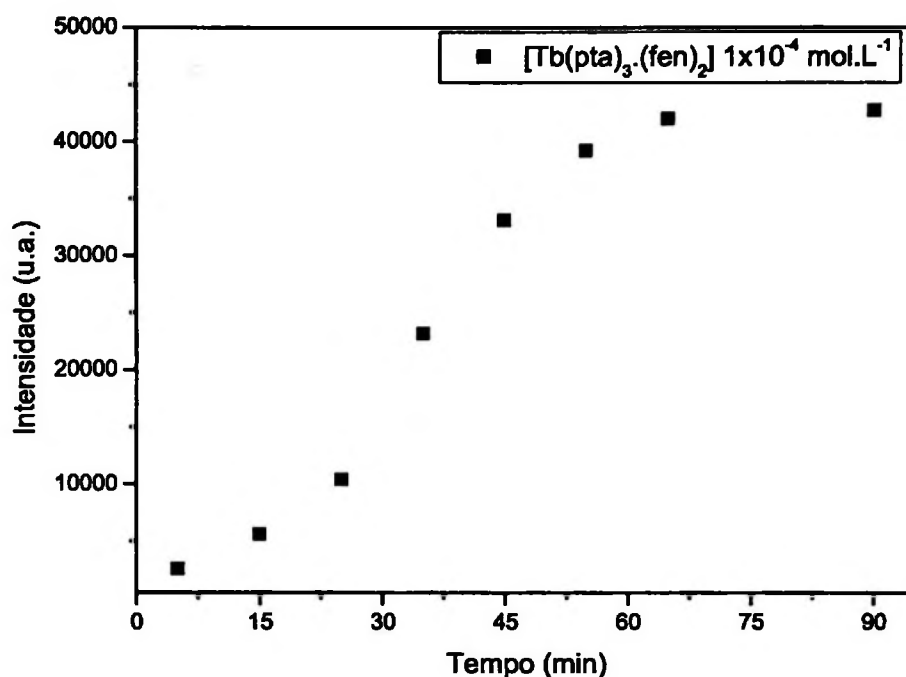


Figura 27 - Gráfico de Intensidade versus tempo (minutos) $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2] 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em presença das soluções de otimização em etanol combustível 92%. $f_{\text{exc.}} = 20 \text{ nm}$ $f_{\text{em.}} = 5 \text{ nm}$; $\lambda_{\text{exc.}} = 300 \text{ nm}$.

É possível observar que a intensidade entre a primeira medida (5 minutos) e a última (90 minutos) aumentou na ordem de 16,4 vezes. Com esses resultados pode-se afirmar que somente após 90 minutos o sistema alcança uma estabilidade.

Para a confirmação desses resultados, realizou-se novas medidas com a solução contendo a mesma solução de $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ na concentração de $1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ mas deixando a solução sem qualquer agitação durante os tempos de 1,5, 2 e 4 horas, como segue a figura 28.

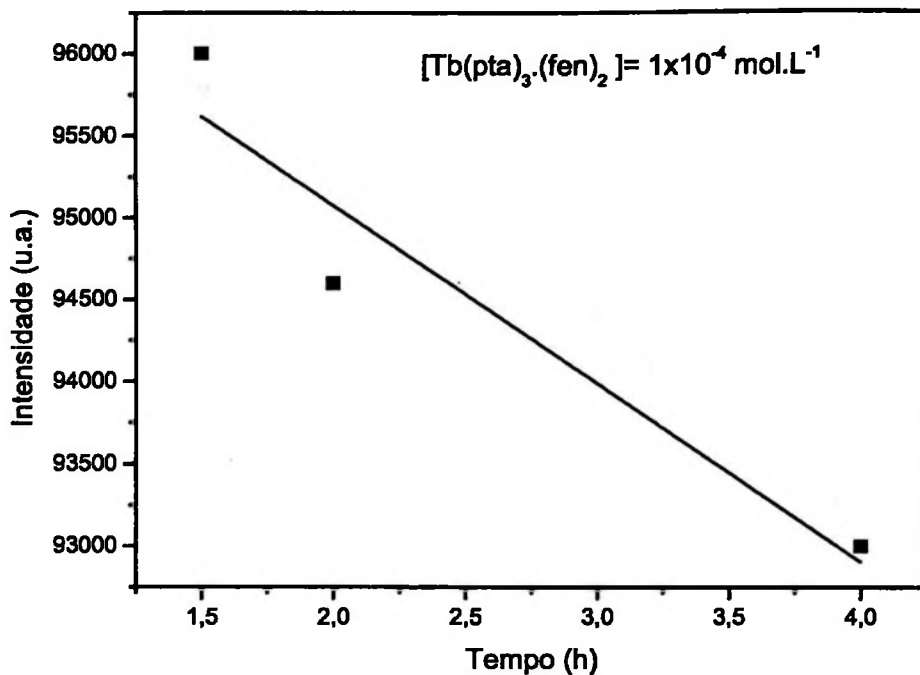


Figura 28 - Gráfico das intensidades *versus* o tempo da solução de origina da $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2] 1 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ em presença das soluções de otimização em etanol combustível.

Observa-se que a intensidade diminui após 1,5, com isso é possível afirmar ser este o tempo ótimo para a realização das medidas.

Após encontrar o melhor tempo para realização das medidas, repetiram-se as mesmas nas seguintes concentrações: 1×10^{-4} , 1×10^{-5} , 6×10^{-6} , 4×10^{-6} e $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$. A **figura 29** apresenta o gráfico do log da concentração *versus* o $-\log$ da intensidade.

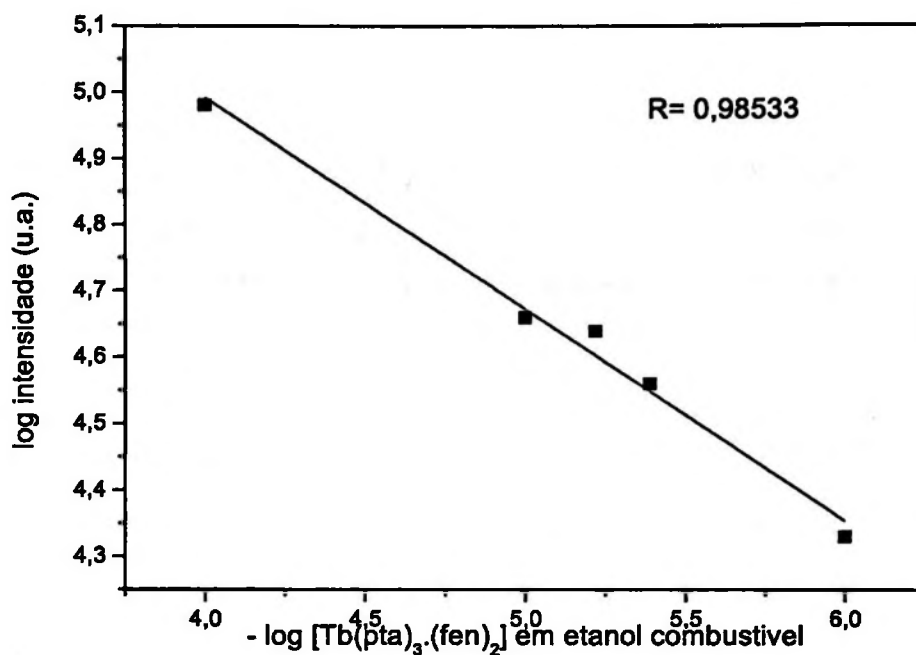


Figura 29- Gráfico do log das intensidades *versus* -log das concentrações de $[Tb(acac)_3.(H_2O)_2]$ em presença das soluções de otimização em etanol combustível após 1,5 h.

Por meio desses resultados não foi possível estabelecer um padrão entre as concentrações e as intensidades, mesmo trabalhando dentro das condições ótimas para a análise das soluções. Uma causa possível seja a interferência dos agentes desnaturantes na estabilidade do sistema em questão. O valor de R encontrado (0,985) na equação da reta não é satisfatório, visto que para um método ser validado o mesmo deve obedecer a uma linearidade maior que 0,9999.

4.5.3– Medidas espectrofluorométricas do complexo $[\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ em etanol laboratorial 92%

O complexo de $[\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ em etanol laboratorial obteve resultados menos satisfatórios que os obtidos com o complexo de Hacac, visto que esse possui uma maior constante de estabilidade, como é apresentado na **figura 30**.

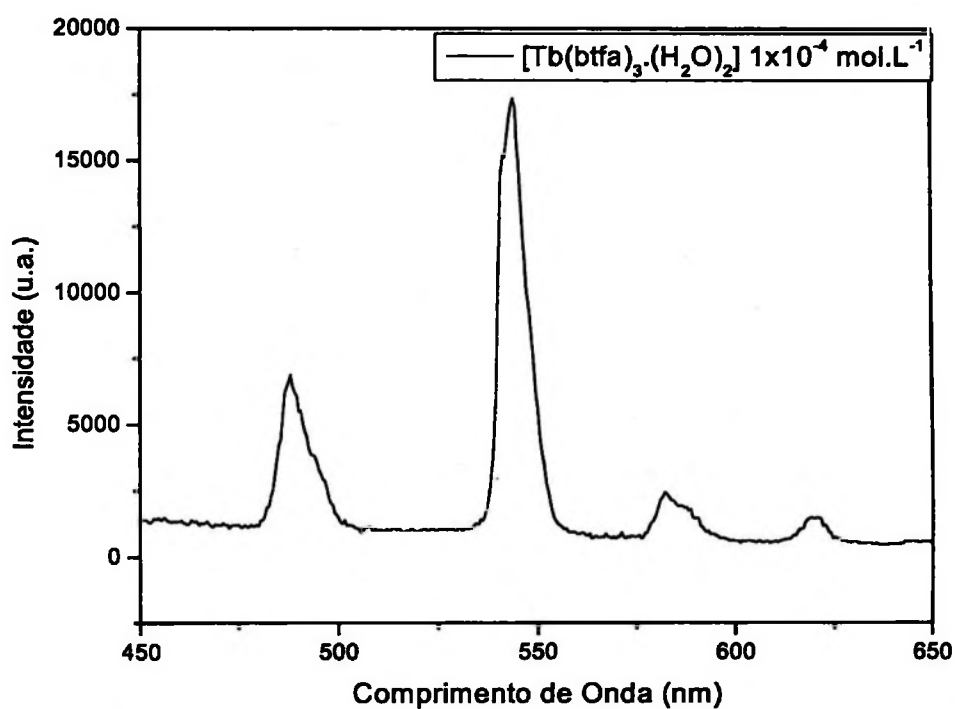


Figura 30- Espectro de emissão $[\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ 1×10^{-4} mol L^{-1} em etanol laboratorial 92%.

5- CONCLUSÕES

Neste trabalho foram sintetizados complexos $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$. Esses foram caracterizados por meio de análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica e principalmente medidas espectrofluorométricas.

Conclui-se que a metodologia aplicada para síntese do $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ foi viável, obtendo o rendimento de 80%. Os resultados da análise térmica mostraram que o $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ se mantém estável até a temperatura de 80°C, possibilitando assim o seu uso como um marcador.

Em etanol laboratorial foi possível a detecção do complexo até a concentração de 10^{-10} mol/L⁻¹, ou seja, 0,05 ppb, um limite muito inferior ao utilizado por exemplo, em etanol anidro que é de 15 ppm. As amostras podem ser medidas logo após o preparo das soluções, viabilizando sua aplicação em grande escala. Estudos com etanol laboratorial (P.A.) demonstram apenas a viabilidade do método uma vez que o a matriz final a ser marcada (etanol combustível) continha aditivos que alteravam as medidas. Em etanol combustível não foi possível chegar aos mesmos resultados devido à presença de marcadores adicionados independentemente por cada distribuidora, os quais são sigilosos. Estes compostos normalmente compostos orgânicos, podem interferir nas medidas de 2 formas: 1º- Como no caso do etanol utilizado para estudo, a matriz emite uma intensa luminescência azul, encobrindo a luminescência verde dos $[\text{Tb}(\text{pta})_3(\text{fen})_2]$ e $[\text{Tb}(\text{acac})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$, requerendo uma técnica mais sofisticada para a realização das medidas (técnica resolvida no tempo) o que torna as medidas demasiadamente demoradas. 2º- O composto interfere na estabilidade da solução final, já que o mesmo pode estar dentro da micela juntamente com o complexo e as soluções para a formação do complexo final (pta, 1,10 -fenantrolina) fazendo com que o sistema demore até 90 minutos para se estabilizar de forma ideal. Essas soluções foram acompanhadas por 4 h e o tempo em que se alcançou melhor intensidade foi em 1 h 30 min, o que torna o método inviável para aplicação em grande escala. Também

ocorre o problema da falta de linearidade necessária para a validação analítica ($R > 0,9999$) mesmo na faixa mais adequada de 10^{-4} a 10^{-6} mol L⁻¹.

O complexo de $[\text{Tb}(\text{btfa})_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$ é conhecidamente mais estável que o complexo de Hacac, mas a btfa é aproximadamente 40 vezes mais cara do que a Hacac e seus resultados não foram satisfatórios. Com isso, descartou-se a utilização deste complexo, já que é um pré-requisito o preço do marcador não alterar o valor final do combustível.

Para viabilidade na utilização do marcador, será necessário, por exemplo, conhecer quimicamente os marcadores adicionados pelas distribuidoras, para que seja possível prever possíveis interações com o complexo de Tb^{3+} . Outra possibilidade seria a extração da terra rara para a determinação secundária da mesma. Finalmente, por falta de uma padronização do etanol comercializado no Brasil, o procedimento de determinação espectrofluorométrica baseado na emissão de complexos de Tb^{3+} se mostrou promissor, mas carece de maiores estudos para se tornar um marcador de etanol combustível viável.

6- BIBLIOGRAFIA

- [1]- <http://www.biodieselbr.com/energia/alcool/etanol.html> acessado em 23/04/2011.
- [2]- <http://www.anfavea.com.br/Index.html> acessado em 09/05/2011.
- [3]- <http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/etanol.asp> acessado em 21/04/2011.
- [4]- http://www.abiquim.org.br/braz_new/Default.aspx acessado em 10/05/2011.
- [5]- Sáez-Puche, Cascales C, Porcher P and Maestro P. "Tierras Raras: materiales avanzados" *Anales de la Sociedad Española de Química*, 11-26 , 2000.
- [6]- Jørgensen C.K., "Modern Aspects of Ligand Field Theory" North- Holland Publishing Company, Amsterdam, 293, 1971.
- [7]- Binnemans, K. in "Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths", ed. Gschneidner Jr, K.A.; Bunzli, J-C. G. and Pechasky, V.K.; Elsevier B.V., 35, 107-165, 2005.
- [8]- Sabbatini, N., Guardigli, M. and Lehn, J-M., *Coordination Chemistry Reviews*. 123, 201, 1993.
- [9]- Weissman, S.I., *Journal Chemical Physics*, 10, 214, 1942.
- [10]- Crosby, G.A., Whan, R.E., Aire, R.M., *Journal Chemical Physics* 34, 743, 1961.
- [11]- Blasse G. and Grabmaier B. C. in " Luminescent Materials" ed. Springer-Verlag, Berlin, 44, 1994.
- [12]- Lakowicz, J.R. "Principies of Fluorescence Spectroscopy" Plenum Press, New York, 3rd Ed, 1, 1986.
- [13]- Stavila V. Dikarev, *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, 2956–2964, 2009
- [14]- Forsberg J. H. in "Handbuch der Anorganischen Chemie - Sc,Y, La-Lu Rare Earth Elements", Gmelin L., Springer Verlag, Heidelberg; Part D2, e D3, 65-95, 1982.
- [15]- Cotton S., "Lanthanides and Actinides" New York: Oxford University Press, 39, 1991.
- [16]- Lyle S. J. and Rahman M., *Talanta*, 10, 1177-1182, 1963.
- [17]- Hemmila I., *Analytical Chemistry*, 57, 8, 1985.
- [18]- Yong-Yuan X., Hemmila I., *Analytica Chimica Acta*, 256, 1992.
- [19]- Murray M. G., Jenkins A.L., *Analytical Chemistry*, 68, 2974-2980, 1996.

- [20]- Mathews C.K., Panigrahi K.S., Peter S. *Analytica Chimica Acta*, 260, 135, 1992.
- [21]- Guiyun Z., Zhikun S., Jinghe Y., Jiu D., *Analytica Chimica Acta*, 231, 157-159, 1990.
- [22]- Nakamoto K. "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds" 4^o ed. John Wiley & Sons, New York, 259-268, 1986.
- [23]- Tomutsugu T., Atsuko S., *Analytica Chimica Acta*, 108, 429-432, 1979.
- [24]- Yong-Yuan X., Hemmila I., *Talanta*, 39, 7, 759-763, 1992.
- [25] Yun- Xiang Ci., Zhang-Hua L., *Analytical Chemistry*, 61, 1063-1069, 1989.
- [26]- Yang J-H., Zhu G-Y., Wu B., *Analytica Chimica Acta*, 198, 287-292, 1987.
- [25]- www.anvisa.gov.br acessado em 11/05/2011.
- [26] Nishioka, T., Yuan J., Matsumoto K., *Biomems and Biomedical Nanotechnology*, 3, 437-446, 2007.