

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS – UFMG
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS - ICEX
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - DEQUIM

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA
APLICABILIDADE DOS COMPLEXOS ENTRE
LIGANTES CARBOXÍLICOS E LANTANÍDEOS
(La, Eu, Tb e Dy) COMO TRAÇADORES”.**

LÁURIS LUCIA DA SILVA

Belo Horizonte 2010

UFMG/ICEx/DQ. 831^a

T. 351^a

LÁURIS LUCIA DA SILVA

**“SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ESTUDO DA
APLICABILIDADE DOS COMPLEXOS ENTRE
LIGANTES CARBOXÍLICOS E LANTANÍDEOS
(La, Eu, Tb e Dy) COMO TRAÇADORES”.**

Tese apresentada ao Departamento de Química do
Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal
de Minas Gerais como requisito parcial para
obtenção do grau de Doutor Ciências - Química.

**Belo Horizonte
2010**

Silva, Láuris Lúcia
S586s Síntese, caracterização e estudo da aplicabilidade
2010 dos complexos entre ligantes carboxílicos e
T lantanídeos (La, Eu, Tb e Dy) como traçadores / Láuris
Lúcia da Silva. 2010.

xxiv, 158 f. : il.

Orientador: Claudio Luis Donnici.

Coorientador: José Danilo Ayala.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Minas
Gerais. Departamento de Química.

Bibliografia: f. 127-131.

1. Química orgânica - Teses 2. Traçadores (Química)
- Teses 3. Ligantes - Teses 4. Petróleo - Teses
I. Donnici, Claudio Luis, Orientador II. Ayala, José
Danilo, Coorientador III. Título.

CDU 043



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA - ICEx
31270-901 - BELO HORIZONTE - MG
TEL.: 031 - 3499-5732
FAX: 031 - 3499-5700
E-MAIL: pgquimic@zeus.qui.ufmg.br



**"Síntese, Caracterização e Estudo da Aplicabilidade dos Complexos entre
Ligantes Carboxílicos e Lantanídeos (La, Eu, Tb e Dy) como Traçadores"**

Lauris Lúcia da Silva

Tese aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:

Prof. Claudio Luis Donnici - Orientador
UFMG

Prof. José Danilo Ayala - Co-Orientador
UFMG

Dra. Adelina Pinheiro Santos
CNEN-CDTN

Prof. Walcleyde Carvalho Melo
UFLA

Profa. Ynara Marina Idemori
UFMG

Prof. Gaspar Diaz Muñoz
UFMG

Belo Horizonte, 09 de agosto de 2010.

Dedico esta tese aos meus pais Joel Elisio da Silva e Alda Batista da Silva, pelo amor, confiança, pelo apoio nos momentos difíceis, ao meu irmão Alisson Batista da Silva (“in memoriam”) e ao meu irmão Andrey Batista da Silva.

AGRADECIMENTOS

A Deus, por tudo.

Ao professor Claudio Luis Donnici, pela orientação, paciência, compreensão, amizade e carinho, que com sua orientação precisa e dedicada contribuiu para o enriquecimento desta tese de doutorado.

Ao Dr. Rubens Martins Moreira do CDTN/CNEN e Amenônia Maria Ferreira Pinto CDTN/CNEN, pela colaboração, compreensão, acolhimento, atenção e orientação, que contribuíram de forma significativa para a realização desta tese de doutorado.

Ao Professor José Danilo Ayala, pela co-orientação, pela paciência e perseverança nos experimentos realizados sob sua orientação.

A Sheila Rodrigues de Oliveira pela amizade, paciência e valiosa contribuição durante a execução deste trabalho.

Aos amigos: Gilmara, Fernanda, Jussara, Leticia, Marcos, pela ajuda, sugestões e pela amizade.

Às bibliotecárias do CDTN/MG, Virgínia e Nívea, pela eficiente ajuda e apoio.

Aos funcionários do CDTN: Ângela Maria Amaral, Francisco Carvalhais Neto, Maria Ângela de B. C. Menezes, Milton Batista Franco, e Eliane Temba (colaboradora do CDTN), pela realização das análises, colaboração e auxílio prestados.

A Secretaria de Pós-Graduação do Departamento de Química da UFMG.

A todos os funcionários do Departamento de Química, pelas análises realizadas e pelo material disponibilizado.

III

A todos os funcionários do Centro de Desenvolvimento da tecnologia Nuclear-CDTN, pelas análises realizadas e pelo material disponibilizado.

Ao CDTN/CNEN pela oportunidade de realização de parte deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de estudo.

A todos que, direta ou indiretamente, colaboraram para que o presente trabalho se tornasse realidade.

“... VIVER!
E não ter a vergonha
De ser feliz
Cantar e cantar e cantar
A beleza de ser
Um eterno APRENDIZ.”..

(Gonzaguinha)

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	II
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE TABELAS	XVI
LISTA DE ABREVIATURAS	XIX
RESUMO	XX
ABSTRACT	XXII
APRESENTAÇÃO	XXIII
I. INTRODUÇÃO – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1
I.1. O PETRÓLEO	1
I.1.1. HISTÓRICO	1
I.1.2. PETRÓLEO NO BRASIL	3
I.1.3. A GEOLOGIA DAS FORMAÇÕES PETROLÍFERAS	6
Rochas geradoras	6
Migração	6
Trapa ou armadilha	7
Rochas-reservatório	7
Rochas Selantes	8
I.2. A RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA DO PETRÓLEO E OS TRAÇADORES	8
I.3. TRAÇADORES	10
Traçadores fluorescentes	11
Traçadores Biológicos	12
Traçadores Químicos	13
Traçadores Radioativos	13
Traçadores Ativáveis	14
I.4. ÍONS LANTANÍDEOS	15
I.5. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA (AAN) E ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP/AES)	17
<i>AAN – Análise por ativação neutrônica</i>	17

<i>(ICP/AES)- Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado</i>	19
I.6. RADIOATIVIDADE	21
Raios X	21
Radiação (β)	21
Radiação (α)	23
Emissão gama (γ)	23
I.7. COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO ÁGUA/ROCHA (K_d) E COEFICIENTE DE PARTIÇÃO ÁGUA/ÓLEO (P)	25
I.7.1. Determinação do coeficiente de distribuição entre água e rocha (K_d)	25
I.7.2. Determinação do coeficiente de partição água/óleo (P)	27
Análise por injeção em fluxo (FIA)	29
I.8. MÉTODOS DE ANÁLISE	30
I.8.1. Análise termogravimetria (TG) e análise termica diferencial (DTA)	30
I.8.2. Difração de raio-x (DRX)	31
I.8.3. Espectrometria de massas com ionização por electrospray (IES-EM ou Electrospray ionization – mass dpectrometry: ESI-MS)	33
II. OBJETIVOS, RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVAS	34
II. A. Objetivos Específicos	36
III. PARTE EXPERIMENTAL	39
III.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	39
III.2. PREPARAÇÃO DOS DERIVADOS MONOTIADICARBOXÍLICOS	41
III.2.1. Procedimento geral para preparação dos derivados monotiadicarboxílicos	41
III.2.1.A. Obtenção do ácido-3-tia-pentanodióico (PDH-1)	41
III.2.1.B. Obtenção do ácido-4-tia-heptanodióico (PDH-2)	42
III.2.2. Procedimento geral para preparação dos derivados ésteres	43
III.2.2.A. Obtenção do éster dietílico do ácido 3-tia-pentanodióico (PDL-1)	43
III.2.2.B. Obtenção do éster dietílico do ácido 4-tia-heptanodióico (PDL-2)	44
III.3. PREPARAÇÃO DOS DERIVADOS DITIADICARBOXÍLICOS	45
III.3.1. Procedimento geral para preparação dos derivados ditiadicarboxílicos	45
III.3.1.A. Obtenção do ácido-3,7-ditia-nonadióico (PDH-3)	45

III.3.1.B. Obtenção do ácido-3,6-ditia-octanodióico (PDH-4)	46
III.3.2.A. Obtenção do éster dietílico do ácido 3,7-ditia-nonadióico (PDL-3)	47
III.3.2.B. Obtenção do éster dietílico do ácido-3,6-ditia-octanodióico (PDL-4)	48
III.4. PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS	49
III.4.1. Procedimento geral para preparação dos complexos com íons lantanídeos	49
III.4.1.A. Obtenção do complexo ácido dietilenotriaminopentacético-lantânio (DTPA-La)	49
III.4.1.B. Obtenção do complexo DTPA-Európio (DTPA-Eu)	51
III.4.1.C. Obtenção do complexo DTPA-Térbio (DTPA-Tb)	51
III.4.1.D. Obtenção do complexo DTPA-Disprósio (DTPA-Dy)	52
III.4.1.E. Obtenção do complexo ácido-3-tia-pentanodióico-Lantânio (PDH-1-La)	52
III.4.1.F. Obtenção do complexo ácido-3-tia-pentanodióico-Európio (PDH-1-Eu)	53
III.4.1.G. Obtenção do complexo ácido-3-tia-pentanodióico-Térbio (PDH-1-Tb)	53
III.4.1.H. Obtenção do complexo ácido-3-tia-pentanodióico-Disprósio (PDH-1-Dy)	54
III.4.1.I. Obtenção do complexo ácido-4-tia-heptanodióico-Lantânio (PDH-2-La)	55
III.4.1.J. Obtenção do complexo ácido-4-tia-heptanodióico-Európio (PDH-2-Eu)	55
III.4.1.K. Obtenção do complexo ácido-4-tia-heptanodióico-Térbio (PDH-2-Tb)	56
III.4.1.L. Obtenção do complexo ácido-4-tia-heptanodióico-Disprósio (PDH-2-Dy)	57
III.4.1.M. Obtenção do complexo ácido-3,7-ditia-nonadióico –Lantânio (PDH-3-La)	57
III.4.1.N. Obtenção do complexo ácido-3,7-ditia-nonadióico–Európio (PDH-3-Eu)	58
III.4.1.O. Obtenção do complexo ácido-3,7-ditia-nonadióico– Térbio (PDH-3-Tb)	59

III.4.1.P. Obtenção do complexo ácido-3,7-ditia-nonadióico–Disprósio (PDH-3-Dy)	59
III.4.1.Q. Obtenção do complexo ácido-3,6-ditia-octanodióico–Lantânio (PDH-4-La)	60
III.4.1.R. Obtenção do complexo ácido-3,6-ditia-octanodióico–Európio (PDH-4-Eu)	61
III.4.1.S. Obtenção do complexo ácido-3,6-ditia-octanodióico–Térbio (PDH-4-Tb)	61
III.4.1.T. Obtenção do complexo ácido-3,6-ditia-octanodióico–Disprósio (PDH-4-Dy)	62
III.5. DETERMINAÇÃO DO LOGARITMO DO COEFICIENTE DE PARTIÇÃO (log P)	63
III.5.A. Determinação do logaritmo do coeficiente de partição octanol/água (log P) pelo método “shake-flask”	63
III.5.B. Determinação do logaritmo do coeficiente de partição octanol/água (log P) pelo método “FIA”	64
III.5.C. Determinação do parâmetro cromatografico R_m	64
III.6. TESTE DE BANCADA PARA AVALIAÇÃO DE TRAÇADORES EM CORPO DE PROVA	65
III.7. SÍNTESE DE COMPOSTOS MARCADOS COM ENXOFRE 35	66
IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	67
CONSIDERAÇÕES GERAIS	67
IV.1. Obtenção e caracterização dos ligantes de derivados tiadicarboxílicos	68
IV.1.A. Obtenção e caracterização dos derivados tiadicarboxílicos sulfeto (PDH-1, PDH-2, PDH-3 e PDH-4)	68
IV.1.A.1. Caracterização dos ácidos 3-tia-pentanodióico (PDH-1) e 4-tia-heptanodióico (PDH-2)	69
IV.1.A.2. Caracterização dos ácidos 3,7-ditia-nonadióico (PDH-3) e 3,6-ditia-octanodióico (PDH-4)	70
IV.2. Obtenção e caracterização dos complexos de lantanídeos com DTPA e PDHs	71
IV.2.A. Obtenção e caracterização dos complexos de DTPA-lantanídeo (DTPA-La, DTPA-Eu, DTPA-Dy e DTPA-Tb)	71

IV.2.B. Obtenção e caracterização dos complexos dos ácidos tiadicarboxílicos com lantanídeos.....	79
IV.2.B.1. Caracterização dos complexos ácido-3-tia-pentanodióico com lantanídeo-PDH-1-Ln (PDH-1-La, PDH-1-Eu, PDH-1-Dy e PDH-1-Tb).....	79
IV.2.B.2. Caracterização dos complexos ácido-4-tia-heptanodióico com lantanídeo-PDH-2-Ln (PDH-2-La, PDH-2-Eu, PDH-2-Dy e PDH-2-Tb).....	89
IV.2.B.3. Caracterização dos complexos ácido-3,7-ditia-nonadióico com lantanídeos- PDH-3-Ln (PDH-3-La, PDH-3-Eu, PDH-3-Dy e PDH-3-Tb).....	97
IV.2.B.4. Caracterização dos complexos ácido-3,6-ditia-octanodióico com lantanídeos- PDH-4-Ln (PDH-4-La, PDH-4-Eu, PDH-4-Dy e PDH-4-Tb).....	106
IV.3. Obtenção e caracterização dos derivados tiadicarboxílicos ésteres (PDL-1, PDL-2, PDL-3 e PDL-4).....	113
IV.3.A.1. Caracterização de ésteres dietílico-3-tia-pentanodióico (PDL-1) e -4-tia-heptanodióico (PDL-2).....	113
IV.3.A.2. Caracterização do éster dietílico-3,7-ditia-nonadióico (PDL-3) e éster dietílico do ácido-3,6-ditia-octanodióico (PDL-4).....	115
IV.4. Determinação do coeficiente de partição octanol/água (log P) e petróleo/água (log P').....	116
IV.4.1. Determinação do logaritmo do coeficiente de partição octanol/água (log P) dos ácidos PDH, DTPA e ésteres (PDL).....	116
IV.4.1.A. Ácidos tiadicarboxílicos (PDHs) e dietilenotriaminopentacético (DTPA).....	116
IV.4.1.B. Ésteres.....	117
IV. 4. 2. Determinação do logaritmo do coeficiente de partição octanol/água (log P) dos complexos PDHs-Ln e DTPA-Ln.....	118
IV.4.3. Determinação do logaritmo do coeficiente de partição petróleo/água (log P').....	120
IV.5. Teste de bancada em corpo de prova.....	121
IV.5.A. Teste de Bancada em corpo de prova com complexos de DTPA-lantanídeo (DTPA-Ln).....	122
V. CONCLUSÕES.....	124
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	127
APÊNDICE	132

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Distribuição dos sistemas petrolíferos com as maiores reservas de petróleo.....	3
Figura 2. Localização da camada pré-sal.....	5
Figura 3. Bloco-diagrama mostrando um tipo de armadilha estrutural. As rochas estão dobradas em anticlinal pelo efeito das forças de compressão horizontais. Os fluidos ficaram aprisionados na rocha reservatório.....	7
Figura 4. Bloco-diagrama mostrando a acumulação do petróleo em uma rocha reservatório	18
Figura 5. Exemplo de esquema de injeção em malha.....	10
Figura 6. Estrutura dos traçadores fluorescentes Floresceína, Isotiocianato de Fluoresceína, Rodamina B, Rodamina WT, Eosina e <i>Evans Blue</i>	12
Figura 7. Fórmula estrutural dos ligantes tridentados derivados de ácidos carboxílicos.....	16
Figura 8. Estrutura dos ácidos etilenodiaminicotetracético (EDTA), dietilenotriaminopentacético (DTPA) e 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacético (DOTA).....	17
Figura 9. Representação esquemática da interação de um nêutron com um núcleo alvo.....	18
Figura 10. Representação esquemática de um espectrômetro gama.....	19
Figura 11. Emissão β	22
Figura 12. Representação da emissão de uma partícula α por um núcleo.....	23
Figura 13. Representação da emissão da radiação gama pelo núcleo.....	24
Figura 14. Esquema de um sistema FIA utilizado para medidas de P.....	29
Figura 15. Operações básicas encontradas em extração líquido-líquido por análise em fluxo.....	30
Figura 16. Diagrama de blocos da termobalança.....	31
Figura 17. Difração de raios-x e a equação de Bragg.....	32
Figura 18. Possíveis funcionalizações de precursores dendriméricos.....	35

Figura 19. Proposta de coordenação dos complexos DTPA-Ln (Ln = La, Eu, Tb e Dy).....	50
Figura 20. Proposta de coordenação dos complexos PDH-1-Ln (Ln = La, Eu, Tb e Dy).....	52
Figura 21. Proposta de coordenação dos complexos PDH-2-Ln (Ln = La, Eu, Tb e Dy).....	55
Figura 22. Proposta de coordenação dos complexos PDH-3-Ln (Ln = La, Eu, Tb e Dy).....	57
Figura 23. Proposta de coordenação dos complexos PDH-4-Ln (Ln = La, Eu, Tb e Dy).	60
Figura 24. Diagrama esquemático do sistema FIA para determinação de coeficiente de partição.....	64
Figura 25. Modelo de teste em corpo de prova	65
Figura 26. Mecanismo para formação do ácido-3-tia-pentanodióico (PDH-1).....	68
Figura 27. Espectros sobrepostos de IV do ligante livre DTPA (1) e DTPA-La (2).....	72
Figura 28. Curvas TG (1) e DTA (2) para o complexo DTPA-La.....	73
Figura 29. Difratoograma de raios-x para os complexos DTPA-Ln.....	74
Figura 30. Estruturas sugeridas para alguns picos, que representam a fórmula molecular dos fragmentos 1 e 2 encontrados, nos espectros tipo ESI-MS, para o complexo DTPA-Ln	75
Figura 31. Obtenção do fragmento 2 pela dissociação de 1	76
Figura 32. Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon [2-La+H] ⁺ de <i>m/z</i> 530.....	76
Figura 33. Proposta para a fragmentação do íon [2-La+H] ⁺ de <i>m/z</i> 530.....	77
Figura 34. Espectro de massas ESI(-)-MS/MS para o íon [2-Eu+H] ⁺ de <i>m/z</i> 542.....	77
Figura 35. Proposta para a fragmentação do íon [2-Eu+H] ⁺ de <i>m/z</i> 542.....	78
Figura 36. Espectro de massas ESI(-)-MS/MS para o íon [2-Tb+H] ⁺ de <i>m/z</i> 570.....	78
Figura 37. Proposta para a fragmentação do íon [2-Tb+H] ⁺ de <i>m/z</i> 570.....	79
Figura 38. Espectro de massas ESI(-)-MS/MS para o íon [2-Dy+H] ⁺ de <i>m/z</i> 553.....	79
Figura 39. Espectros sobrepostos de IV de PDH-1(1) e do complexo PDH-1-La (2)....	80
Figura 40. Curvas TG (1) e DTA (2) para o complexo PDH-1-Eu.....	82
Figura 41. Difratoograma de raios-x para os complexos PDH-1-Ln.....	82
Figura 42. Espectro de massas ESI (-)-MS para o complexo [Tb ₃ (PDH-1) ₅ -H] ⁺ de <i>m/z</i> 1218.....	84

Figura 43. Obtenção dos fragmentos 1a e 2a a partir da dissociação do complexo $\text{Ln}_3(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{S}_5\text{O}_{20})$	84
Figura 44. Obtenção do fragmento 2a a partir da fragmentação de 1a	85
Figura 45. Espectro de massas ESI (+)-MS/MS para o íon $[\mathbf{2a-La} + \text{H}]^+$ de m/z 436,4.....	86
Figura 46. Proposta para fragmentação do íon $[\mathbf{2a-La} + \text{H}]^+$ de m/z 436,4.....	86
Figura 47. Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[\mathbf{2a-Eu} + \text{H}]^+$ de m/z 450,8.....	87
Figura 48. Proposta para fragmentação do íon $[\mathbf{2a-Eu} + \text{H}]^+$ de m/z 450,8.....	87
Figura 49. Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[\mathbf{2a-Tb} + \text{H}]^+$ (m/z 456,7).....	88
Figura 50. Proposta para fragmentação do íon $[\mathbf{2a-Tb} + \text{H}]^+$ de m/z 456,7.....	88
Figura 51. Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[\mathbf{1a-Dy} + \text{H}]^+$ de m/z 769.....	88
Figura 52. Proposta para a fragmentação do íon $[\mathbf{1a-Dy} + \text{H}]^+$ de m/z 769.....	89
Figura 53. Espectros sobrepostos de IV de PDH-2 (1) e PDH-2-Eu (2).....	90
Figura 54. Curvas TG (1) e DTA (2) para o complexo PDH-2-La.....	91
Figura 55. Difratograma de raios-x para os complexos PDH-2-Ln.....	92
Figura 56. Espectro de massas ESI (-)-MS para o complexo $[\text{Dy}_3(\text{PDH-2})_5\text{-H}]^+$ de m/z 1368.....	92
Figura 57. Proposta de obtenção dos fragmentos 1b e 2b a partir da dissociação do complexo.....	93
Figura 58. Obtenção do fragmento 2b a partir da fragmentação de 1b	94
Figura 59. Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[\mathbf{2b-La} + \text{H}]^+$ de m/z 493.....	94
Figura 60. Proposta para a fragmentação do íon $[\mathbf{2b-La} + \text{H}]^+$ de m/z 493.....	95
Figura 61. Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[\mathbf{2b-Eu} + \text{H}]^+$ de m/z 505.....	95
Figura 62. Proposta para a fragmentação do íon $[\mathbf{2b-Eu} + \text{H}]^+$ de m/z 505.....	95
Figura 63. Espectro de massas ESI(+)-MS para o íon $[\mathbf{2b-Tb} + \text{H}]^+$ de m/z 513.....	96
Figura 64. Proposta para a fragmentação do íon $[\mathbf{2b-Tb} + \text{H}]^+$ de m/z 513.....	96
Figura 65. Espectro de massas ESI(-)-MS/MS para o íon $[\mathbf{2b-Dy} + \text{H}]^+$ de m/z 516.....	97
Figura 66. Proposta para a fragmentação do íon $[\mathbf{2b-Dy} + \text{H}]^+$ de m/z 516.....	97
Figura 67. Espectros sobrepostos de IV de PDH-3 (1) e PDH3-Dy (2).....	98
Figura 68. Curvas TG (1) e DTA (2) para o complexo PDH-3-Eu.....	99
Figura 69. Difratograma de raios-x para os complexos PDH-3-Ln.....	100

Figura 70. Espectro de massas ESI (-)-MS para o complexo $[Tb_3(PDH-3)_5-H]^+$ de m/z 1587.....	100
Figura 71. Proposta de obtenção dos fragmentos 1c e 2c a partir da dissociação do complexo.....	101
Figura 72. Obtenção do fragmento 2c a partir da fragmentação de 1c	102
Figura 73. Espectro de massa ESI(-)-MS/MS para o íon $[2c-La + H]^+$ de m/z 583.....	102
Figura 74 – Proposta para a fragmentação do íon $[2c-La + H]^+$ de m/z 583.....	103
Figura 75. Espectro de massa ESI(-)-MS/MS para o íon $[2c-Eu + H]^+$ de m/z 595.....	103
Figura 76. Proposta para a fragmentação do íon $[2c-Eu + H]^+$ de m/z 595.....	104
Figura 77. Espectro de massa ESI(-)-MS/MS para o íon $[2c-Tb + H]^+$ de m/z 603.....	104
Figura 78. Proposta para a fragmentação do íon $[2c-Tb + H]^+$ de m/z 603.....	104
Figura 79. Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[1c-Dy + H]^+$ de m/z 992.....	105
Figura 80 – Proposta para a fragmentação do íon $[1c-Dy + H]^+$ de m/z 992.....	105
Figura 81. Espectros sobrepostos de IV de PDH-4 (1) e PDH4-Tb (2).....	106
Figura 82. Curvas TG (1) e DTA (2) para o complexo PDH-4-Eu.....	107
Figura 83. Difratoograma de raios-x para os complexos PDH-4-Ln.....	108
Figura 84. Proposta de obtenção dos fragmentos 1d e 2d a partir da dissociação do complexo.....	109
Figura 85. Obtenção do fragmento 2d a partir da fragmentação de 1d	109
Figura 86. Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[2d-La + H_2O]^+$ de m/z 573.....	110
Figura 87. Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[1d-Eu + Na]^+$ de m/z 951.....	110
Figura 88. Proposta para a fragmentação do íon $[1d-Eu + Na]^+$ de m/z 951.....	111
Figura 89. Espectro de massas ESI(-)-MS/MS para o íon $[2d-Tb + H]^+$ de m/z 576.....	111
Figura 90. Proposta para a fragmentação do íon $[2d-Tb + H]^+$ de m/z 576.....	112
Figura 91. Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[2d-Dy + H]^+$ de m/z 580.....	112
Figura 92. Proposta para a fragmentação do íon $[2d-Dy + H]^+$ de m/z 580.....	112
Figura 93. Mecanismo de obtenção do derivado PDL-1	113
Figura 94. Gráfico de correlação entre $\log P_{FIA}$ x $\log P_{Shake\ Flask}$ para PDHs e DTPA	117

Figura 95. Gráfico de correlação entre $\log P_{\text{FIA}} \times \text{Log } P_{\text{Shake Flask}}$ para PDLs.....	118
Figura 96. Gráfico de correlação entre $\log P_{\text{FIA}} \times \text{Log } P_{\text{Shake Flask}}$ para PDH-1-Ln	120
Figura 97. Gráfico de correlação entre $\log P_{\text{FIA}} \times \text{Log } P_{\text{Shake Flask}}$ para PDH-3-Ln	120
Figura 98. Teste de bancada em corpo de prova para DTPA-Dy	122
Figura 99. Teste de bancada em corpo de prova para DTPA-Eu	123
Figura 100. Espectros de RMN de PDH-1 : a) RMN de ^1H (δ , 200 MHz, D_2O); b) RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, D_2O).....	133
Figura 101. Espectros de PDH-1 : a) IV; b) Espectro de Massas ESI-MS.....	134
Figura 102. Espectros de RMN de PDH-2 : a) Espectro de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, D_2O); b) Expansão do espectro de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, D_2O).....	135
Figura 103. Espectros de PDH-2 : a) Espectro de RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, D_2O); b) IV.....	136
Figura 104. Espectro de Massas ESI-MS de PDH-2	137
Figura 105. Espectro de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, D_2O) de PDH-3	137
Figura 106. Espectros de PDH-3 : a) Espectro de RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, D_2O); b) IV.....	138
Figura 107. Espectro de Massas ESI-MS de PDH-3	139
Figura 108. Espectro de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, D_2O) de PDH-4	139
Figura 109. Espectros de PDH-4 : a) Espectro de RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, CDCl_3); b) IV.....	140
Figura 110. Espectro de Massas ESI-MS de PDH-4	141
Figura 111. Espectro de IV do DTPA	141
Figura 112. Espectro de IV do complexo DTPA-La	142
Figura 113. Espectro de IV do complexo DTPA-Eu	142
Figura 114. Espectro de IV do complexo DTPA-Tb	143
Figura 115. Espectro de IV do complexo DTPA-Dy	143
Figura 116. Espectro de IV do complexo PDH-1-La	144
Figura 117. Espectro de IV do complexo PDH-1-Eu	144
Figura 118. Espectro de IV do complexo PDH-1-Tb	145
Figura 119. Espectro de IV do complexo PDH-1-Dy	145

Figura 120. Espectro de IV do complexo PDH-2-La	146
Figura 121. Espectro de IV do complexo PDH-2-Eu	146
Figura 122. Espectro de IV do complexo PDH-2-Tb	147
Figura 123. Espectro de IV do complexo PDH-2-Dy	147
Figura 124. Espectro de IV do complexo PDH-3-La	148
Figura 125. Espectro de IV do complexo PDH-3-Eu	148
Figura 126. Espectro de IV do complexo PDH-3-Tb	149
Figura 127. Espectro de IV do complexo PDH-3-Dy	149
Figura 128. Espectro de IV do complexo PDH-4-La	150
Figura 129. Espectro de IV do complexo PDH-4-Eu	150
Figura 130. Espectro de IV do complexo PDH-4-Tb	151
Figura 131. Espectro de IV do complexo PDH-4-Dy	151
Figura 132. Espectros de RMN de PDL-1 : a) Espectro de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, CDCl_3); b) Espectro de RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, CDCl_3).....	152
Figura 133. Espectro de IV de PDL-1	153
Figura 134. Espectros de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, CDCl_3) de PDL-2	153
Figura 135. Espectros de RMN de PDL-2 : a) Expansão do espectro de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, CDCl_3); b) Espectro de RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, CDCl_3).....	154
Figura 136. Espectro de IV de PDL-2	155
Figura 137. Espectros de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, CDCl_3) de PDL-3	155
Figura 138. Espectros de PDL-3 : a) Espectro de RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, CDCl_3); b) Espectro de IV.....	156
Figura 139. Espectros de RMN de PDL-4 : a) Espectro de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, CDCl_3); b) Espectro de RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, CDCl_3).....	157
Figura 140 - Espectro de IV de PDL-4	158

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Emissores Beta puros.....	23
Tabela 2. Dados de RMN de ^1H de PDH-1.....	42
Tabela 3. Dados de RMN de ^{13}C de PDH-1.....	42
Tabela 4. Dados de IV de PDH-1.....	42
Tabela 5. Dados de RMN de ^1H de PDH-2.....	43
Tabela 6. Dados de RMN de ^{13}C de PDH-2.....	43
Tabela 7. Dados de IV de PDH-2.....	43
Tabela 8. Dados de RMN de ^1H de PDL-1.....	44
Tabela 9. Dados de RMN de ^{13}C de PDL-1.....	44
Tabela 10. Dados de IV de PDL-1.....	44
Tabela 11. Dados de RMN de ^1H de PDL-2.....	45
Tabela 12. Dados de RMN de ^{13}C de PDL-2.....	45
Tabela 13. Dados de IV de PDL-2.....	45
Tabela 14. Dados de RMN de ^1H de PDH-3.....	46
Tabela 15. Dados de RMN de ^{13}C de PDH-3.....	46
Tabela 16. Dados de IV de PDH-3.....	46
Tabela 17. Dados de RMN de ^1H de PDH-4.....	47
Tabela 18. Dados de RMN de ^{13}C de PDH-4.....	47
Tabela 19. Dados de IV de PDH-4.....	47
Tabela 20. Dados de RMN de ^1H de PDL-3.....	48
Tabela 21. Dados de RMN de ^{13}C de PDL-3.....	48
Tabela 22. Dados de IV de PDL-3.....	48
Tabela 23. Dados de RMN de ^1H de PDL-4.....	49
Tabela 24. Dados de RMN de ^{13}C de PDL-4.....	49
Tabela 25. Dados de IV de PDL-4.....	49
Tabela 26. Dados de IV de DTPA.....	50
Tabela 27. - Dados de IV de DTPA-La.....	50
Tabela 28. Dados de IV de DTPA-Eu.....	51
Tabela 29. Dados de IV de DTPA-Tb.....	51
Tabela 30. Dados de IV de DTPA-Dy.....	52
Tabela 31. Dados de IV de PDH-1-La.....	53

Tabela 32. Dados de IV de PDH-1-Eu.....	53
Tabela 33. Dados de IV de PDH-1-Tb.....	54
Tabela 34. Dados de IV de PDH-1-Dy.....	54
Tabela 35. Dados de IV de PDH-2-La.....	55
Tabela 36. Dados de IV de PDH-2-Eu.....	56
Tabela 37. Dados de IV de PDH-2-Tb.....	56
Tabela 38. Dados de IV de PDH-2-Dy.....	57
Tabela 39. Dados de IV de PDH-3-La.....	58
Tabela 40. Dados de IV de PDH-3-Eu.....	58
Tabela 41. Dados de IV de PDH-3-Tb.....	59
Tabela 42. Dados de IV de PDH-3-Dy.....	60
Tabela 43. Dados de IV de PDH-4-La.....	61
Tabela 44. Dados de IV de PDH-4-Eu.....	61
Tabela 45. Dados de IV de PDH-4-Tb.....	62
Tabela 46. Dados de IV de PDH-4-Dy.....	62
Tabela 47. Dados de CHN de DTPA-Ln.....	71
Tabela 48. Bandas de IV em baixa frequência de DTPA-Ln.....	72
Tabela 49. Perda total de massa para os compostos DTPA-Ln.....	73
Tabela 50. Dados de análises térmicas de TG/DTA para os compostos DTPA-Ln.....	73
Tabela 51. Íon molecular DTPA-Ln e percentagem de ocorrência de seus fragmentos no espectro do ESI-MS.....	75
Tabela 52. Dados de análise elementar de PDH-1-Ln.....	80
Tabela 53. Bandas de IV em baixa frequência de PDH-1-Ln.....	81
Tabela 54. Perda total de massa para os compostos PDH-1-Ln e PDH-2-Ln.....	81
Tabela 55. Dados de análises térmicas (TG/DTA) para os compostos PDH-1-Ln.....	81
Tabela 56. Íon molecular PDH-1-Ln e percentagem de ocorrência de seus fragmentos no espectro do ESI-MS.....	85
Tabela 57. Dados de análise elementar de PDH-2-Ln.....	89
Tabela 58. Bandas de IV em baixa frequência de PDH-2-Ln.....	90
Tabela 59. Dados de análises térmicas (TG/DTA) para os compostos PDH-2-Ln.....	91
Tabela 60. Íon molecular PDH-2-Ln e percentagem de ocorrência de seus fragmentos no espectro do ESI-MS.....	93
Tabela 61. Dados de análise elementar de PDH-3-Ln.....	97
Tabela 62. Bandas de IV em baixa frequência de PDH-3-Ln.....	98

Tabela 63. Perda total de massa para os compostos PDH-3-Ln e PDH-4-Ln.....	99
Tabela 64. Dados de análises térmicas (TG/DTA) para os compostos PDH-3-Ln.....	99
Tabela 65. Íon molecular PDH-3-Ln e percentagem de ocorrência de seus fragmentos no espectro do ESI-MS.....	101
Tabela 66. Dados de análise elementar de PDH-4-Ln.....	106
Tabela 67. Bandas de IV em baixa frequência de PDH-4-Ln.....	107
Tabela 68. Dados de análises térmicas (TG/DTA) para os compostos PDH-4-Ln.....	107
Tabela 69. Íon molecular PDH-4-Ln e percentagem de ocorrência de seus fragmentos no espectro do ESI-MS.....	109
Tabela 70. Valores de Log P e Rm para PDHs e DTPA.....	116
Tabela 71. Valores de Log P e Rm para PDLs.....	117
Tabela 72. Valores de log P e Rm para PDH-1-Ln.....	118
Tabela 73. Valores de log P e Rm para PDH-2-Ln.....	119
Tabela 74. Valores de Log P e Rm para PDH-3-Ln.....	119
Tabela 75. Valores de log P e Rm para PDH-4-Ln.....	119
Tabela 76. Valores de Log P e Rm para DTPA-Ln.....	119
Tabela 77. Valores de Log P' para PDH-3-Ln.....	121
Tabela 78. Valores de Log P' para DTPA-Ln.....	121

LISTA DE ABREVIATURAS

CCD = cromatografia em camada delgada

CDCl_3 = deuteroclorofórmio

CHN = análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

D_2O = água deuterada

Def = deformação

DOTA= ácido 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacético

DTPA = ácido dietilenotriaminopentacético

ESI-MS = espectrometria de massas “electrospray”

FIA = análise por injeção em fluxo

Hz = Hertz

IV = Infravermelho

J = constante de acoplamento em Hertz

Ln = lantanídeo

m/z = razão massa/carga

P = coeficiente de partição

PD = precursor dendrimérico

PDH = precursor dendrimérico derivado ácido

PDL = precursor dendrimérico derivado éster

PF = ponto de fusão

q = quarteto

R_f = fator de retenção

R_m = parâmetro cromatográfico

RMN de ^{13}C = ressonância magnética nuclear de carbono 13

RMN de ^1H = ressonância magnética nuclear de hidrogênio

s = singlete

t = tripleto

TG/DTA = análise termogravimétrica

δ = deslocamento químico

RESUMO

Uma série de novos e potenciais agentes traçadores com aplicabilidade petroquímica foram planejados racionalmente, sintetizados e investigados. Estes novos compostos são complexos de ligantes ácidos e etil-ésteres poli e dicarboxílicos (hidrossolúveis, na forma de carboxilatos como o **DTPA** e os ditos **PDHs**; e lipossolúveis, na forma de dietil ésteres correspondentes, **PDLs**) complexados com lantanídeos (La, Eu, Tb e Dy). Os derivados com La, Eu, Tb e Dy serão usados para análise posterior por ativação neutrônica, ainda se investigou a síntese e a aplicabilidade de ligantes análogos isotopicamente marcados com ^{35}S (**PDH-S** e **PDL-S**) para posterior análise por técnicas radioquímicas. Assim, sintetizaram-se com bons rendimentos (a partir de Na_2S , ou etano-1,2-ditiolato, ou propano-1,3-ditiolato e ácido ω -cloro-substituído correspondente) quatro ligantes tiadicarboxílicos, ditos **PD**, e investigou-se a complexação com La, Eu, Tb e Dy, gerando os correspondentes compostos de coordenação inéditos: ácido-3-tia-pentanodióico (**PDH-1**; **PDH-1-La-Eu-Tb-Dy**); ácido-4-tia-heptanodióico (**PDH-2**; **PDH-2-La-Eu-Tb-Dy**); ácido-3,7-ditia-nonadióico (**PDH-3**; **PDH-3-La-Eu-Tb-Dy**) e ácido-3,6-ditia-octanodióico (**PDH-4**; **PDH-4-La-Eu-Tb-Dy**). Os quatro derivados correspondentes tipo éster dietílico, a saber: -3-tia-pentanodióico (**PDL-1**), -4-tia-heptanodióico (**PDL-2**), -3,7-ditia-nonadióico (**PDH-3**) e -3,6-ditia-octanodióico (**PDL-4**) também foram sintetizados, contudo a complexação com os lantanídeos não ocorreu. Outros quatro complexos carboxílicos também foram sintetizados (em bons rendimentos) a partir da reação do ácido dietilenotriaminopentacético (**DTPA**): **DTPA-La-Eu-Tb-Dy**. Ainda no caso dos derivados monossulfurados pretendia-se a síntese, partindo-se de Na_2^{35}S , de derivados isotopicamente marcados **PDH-1-S** e **PDH-2-S** e **PDL-1-S** e **PDL-2-S**, contudo ainda só se obteve o enxofre marcado (S-35).

Todos os ligantes e compostos de coordenação sintetizados foram caracterizados por espectrometria no infravermelho (IV) de média e baixa frequência, análise elementar (CHN), difração de raios-x, análises térmicas (TG/DTA) e espectrometria de massas com ionização “*electrospray*” (*ESI-MS*). A análise dos espectros no Infravermelho e dos dados obtidos por TG/DTA e por difração de raios-x confirmaram a ocorrência da complexação, e os dados de análise elementar sugeriram a ocorrência da formação de complexos com fórmulas gerais $\text{Ln}_3(\text{Lig})_5$ e $\text{Ln}_3(\text{Lig})_2$, correspondentemente para os derivados tipo **PDH-Ln** e **DTPA-Ln**. Estes padrões de fórmulas gerais foram confirmados por espectrometria de massas com ionização “*electrospray*” (*ESI-MS*) a partir da obtenção do pico do íon molecular correspondente e análise dos picos correspondentes dos fragmentos do complexo inicial.

Determinou-se o logaritmo do coeficiente de partição octanol/água ($\log P$) dos derivados tiadicarboxílicos tipo **PDH** e **PDL**, e dos complexos **DTPA-Ln** e **PDH-Ln** - pelas metodologias “*shake-flask*”, análise por injeção em fluxo (FIA) e cromatografia em camada delgada (CCD) - com o intuito de avaliação do parâmetro lipofílico e observação da maior partição em água ou óleo, e se o traçador seria hidrofílico ou lipofílico. Observamos para os ácidos (**PDH**, **DTPA**) e ésteres (**PDL**) que o parâmetro

cromatográfico (R_m) apresenta uma relação direta com os valores de $\log P$ determinados, enquanto para os complexos **DTPA-Ln** e **PDH-Ln** não ocorre nenhum tipo de relação ou correlação dos valores de $\log P$ com R_m . Entretanto, tanto para os ácidos, ésteres e complexos, os valores de $\log P$ obtidos por FIA apresentaram boa correlação com os valores obtidos pela metodologia clássica da determinação do logaritmo do coeficiente de partição ($\log P$) que é o “*shake-flask*”. Confirmando a grande aplicabilidade do sistema FIA para determinação de $\log P$ não só para os referidos compostos e complexos, como para qualquer composto investigado.

Assim, partindo-se do conhecimento da lipofilia ($\log P$) dos complexos (**DTPA-Ln** e **PDH-Ln**), que foi previamente determinada para o sistema octanol/água, resolveu-se avaliar a partição no sistema petróleo/água ($\log P'$), para avaliar a real partição dos complexos em reservatórios de petróleo. Para tal fim, utilizou-se a metodologia FIA, devido à facilidade de manipulação das amostras, a reprodutibilidade e a rapidez do método. Obtiveram-se, assim, valores de $\log P$ da ordem de 10^{-3} , confirmando a aplicabilidade desses complexos como traçadores hidrossolúveis em reservatórios de petróleo. Para uma avaliação preliminar da aplicabilidade destes compostos como traçadores petroquímicos, testou-se a partição dos complexos com a fase sólida de um aquífero, analisando-se os complexos **DTPA-Dy** e **DTPA-Eu** em um teste de bancada com corpo de prova. O complexo **DTPA-Dy** apresentou uma grande adsorção nas formações rochosas, enquanto o complexo **DTPA-Eu** não foi adsorvido nas rochas do aquífero e apresentou um comportamento semelhante ao traçador utilizado como referência (trítio). Confirmando a grande potencialidade destes estudos de complexos carboxílicos com lantanídeos para o desenvolvimento de novos traçadores petroquímicos.

ABSTRACT

A novel series of promising tracers for application in petrochemistry were rationally planned, synthesized and investigated. These new compounds are coordination compounds with some ligands such as poli and dicarboxylic acids (hydrosoluble ones, as carboxylates, **DTPA** and **PDH** derivatives) with lanthanides (La, Eu, Tb e Dy) and their corresponding ethyl esters (liposoluble ones, the analogous ethyl esters, **PDL**). Four ever known thia- α,ω -dicarboxylic acids (3-thia-pentanodioic (**PDH-1**); 4-thia-heptanodioic (**PDH-2**); 3,7-dithia-nonadioic (**PDH-3**) and 3,6-dithia-octanodioic (**PDH-4**) acids were synthesized in good yields (through the reaction with from sodium sulfide, or ethane-1,2-dithiolate, or propane-1,3-dithiolate and the corresponding ω -chloro-substituted acids). The complexation reactions with La, Eu, Tb e Dy were investigated and sixteen novel complexes were obtained: **PDH-1-La-Eu-Tb-Dy**; **PDH-2-La-Eu-Tb-Dy**; **PDH-3-La-Eu-Tb-Dy** and **PDH-4-La-Eu-Tb-Dy**. The corresponding diethyl esters (**PDL-1**, **PDL-2**, **PDL-1** and **PDL-4**) were also prepared by classical esterification reaction, but the complexation with lanthanides did not occur. Others four complexes (**DTPA-La-Eu-Tb-Dy**) were also synthesized (in good yields) starting from diethylenetriaminepentaacetic acid (**DTPA**). In fact, he lanthanide complexes can be further analyzed by neutron activation analysis. The isotopically marked derivatives with ^{35}S - **PDH-1-S**, **PDH-2-S**, **PDL-1-S** and **PDL-S** for radiochemical analysis had their synthesis just started through classical nuclear reactions.

All synthesized ligands and coordination compounds were characterized by Infrared spectrometry (IR), elemental analysis (CHN), powder x-ray, thermal analysis and mass spectrometry with electrospray ionization (ESI-MS). The analysis of the IR spectra, of the TG and x-ray data confirmed the complexation occurrence and the elemental analysis suggests the obtaining of complexes with general formulas $\text{Ln}_3(\text{Lig})_5$ and $\text{Ln}_3(\text{Lig})_2$, correspondingly for **PDH-Ln** and **DTPA-Ln** complexes. These kinds of lanthanides-ligands ratios were also determined by ESI-MS through the molecular ion analysis and the study of the fragmentation mechanisms.

In order to evaluate the lipophilicity and the hydrophilicity, the logarithm of the octanol/water partition coefficient ($\log P$) for the thiadicarboxylic derivatives **PDH** and **PDL** were measured through “*shake-flask*”, Flow Injection Analysis (FIA) and Thin Layer Chromatography (TLC). It was observed a straight correlation between the chromatographic parameter values obtained by TLC (R_m) and the $\log P$ values given by “*shake-flask*” for **PDH**, **DTPA** and **PDL** while none correlation $R_m \times \log P$ was observed in the cases of the complexes between the same **DTPA-Ln** e **PDH-Ln**. Although, good correlations were obtained for the $\log P$ values measured by FIA and the values by “*shake-flask*” such as for the acids, as the esters, as the complexes. These data show the possible great applicability of FIA systems for $\log P$ determination for any kind of compound.

After the obtaining of this lipophilicity data in octanol/water from **DTPA-Ln** and **PDH-Ln**, the actual partition coefficient in a petroleum/water system ($\log P'$) was evaluated by FIA methodology which is faster, easier and more reproducible and the measured values around 10^{-3} showed that this novel compounds can really be studied as hydrosoluble petrochemical tracers. In a preliminary evaluation in a bench test **DTPA-Dy** did not show itself suitable as tracer due to its adsorption in the rocks, but **DTPA-Eu** did not suffer any kind of absorption and it can be really a suitable new kind of petrochemical tracer.

APRESENTAÇÃO

Este trabalho de pesquisa desenvolvido como Tese de Doutorado é parte de um projeto de pesquisa inter-institucional (CDTN: Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, LASELORG-QUIM: Laboratório de Síntese e Eletrossíntese Orgânica e Química Medicinal do Depto. de Química da UFMG e PETROBRÁS) e inter-disciplinar (Química Orgânica e Inorgânica, Engenharia de Materiais e Engenharia) intitulado - *TRASOR*: Traçadores Alternativos para Caracterização de Reservatórios de Petróleo – Volume SOR, aprovado por MCT/FINEP/Ação Transversal Cooperação ICTs – suportado financeiramente pela FNFCT/FINEP e pela PETROBRÁS/CENPES - e que tem como meta principal o desenvolvimento de novos agentes traçadores de reservatório de petróleo.

A presente Tese de Doutorado trata do planejamento e desenvolvimento de novos agentes traçadores para uso em reservatórios de petróleo. Estes novos traçadores foram obtidos pela síntese de compostos tiadicarboxílicos tipo Precusores Dendriméricos (**PD**), que foram submetidos como ligantes à reação de complexação com íons lantanídeos (La, Eu, Tb e Dy) gerando complexos, que foram caracterizados pelas técnicas espectrométricas usuais, destacando-se o uso da espectrometria de ionização por *electrospray* (ESI-MS). Além do mais, efetuou-se a determinação do coeficiente de partição água/rocha e água/óleo dos complexos sintetizados e o estudo da lipofilia dos complexos e ligantes. A marcação isotópica dos **PDs** com enxofre-35 também seria efetuada, contudo até então somente foi efetuada a síntese de enxofre-35 na forma elementar .

Assim, como esta tese trata de um projeto multidisciplinar mostrar-se-á no capítulo I, uma introdução com breves textos introdutórios sobre cada uma das partes do trabalho. Inicialmente traz-se um texto sobre o petróleo, características e distribuição no mundo, o petróleo no Brasil e a geologia das formações petrolíferas. Logo a seguir mostra-se um texto resumido sobre a recuperação secundária do petróleo e os traçadores, com a definição e tipos de traçadores. Em seguida, uma pequena introdução sobre os íons lantanídeos, suas características e métodos de determinação, alguns conceitos relativos à radioatividade. Logo a seguir mostra-se um texto resumido sobre determinação de coeficiente de partição. E por último traz-se um texto sobre alguns métodos de análise.

No capítulo II apresentam-se os objetivos, a justificativa e a relevância do trabalho.

No capítulo III apresenta-se a parte experimental relativa a todos os estudos sintéticos e determinação do coeficiente de partição água/óleo e água/rocha.

No capítulo IV tem-se a apresentação e a discussão dos resultados, como a seguir:

IV.1 - Derivados tiadicarboxílicos (**PDH**)

a) Síntese e caracterização dos derivados **PDH** (sulfetos) pelas técnicas espectroscópicas (IV, RMN de ^1H e de ^{13}C), análise elementar (CHN) e espectrometria de massas com ionização por electrospray (*IES-EM*).

IV.2 – Complexos de lantanídeos

a) Síntese e caracterização dos complexos, obtidos a partir do ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) com os íons lantanídeos (La, Eu, Tb e Dy), pelas técnicas espectroscópicas (IV, RMN de ^1H e de ^{13}C), análise elementar (CHN), difração de raios-x e espectrometria de massas com ionização por electrospray (*IES-EM*).

b) Síntese e caracterização dos complexos, obtidos a partir dos ácidos tiadicarboxílicos (**PDH**) com os íons lantanídeos (La, Eu, Tb e Dy), pelas técnicas espectroscópicas (IV, RMN de ^1H e de ^{13}C), análise elementar (CHN), difração de raios-x e espectrometria de massas com ionização por electrospray (*IES-EM*).

IV.3 - Síntese e caracterização dos derivados **PDL** (ésteres) pelas técnicas espectroscópicas (IV, RMN de ^1H e de ^{13}C), e espectrometria de massas com ionização por electrospray (*ESI-MS*).

IV.4 – Determinação do coeficiente de partição água/óleo dos derivados **PDH**, **PDL** e os complexos de DTPA e **PDHs** com íons lantanídeos.

IV.5 – teste de bancada com corpo de prova para com alguns complexos de lantanídeos.

Finalmente, no capítulo V trazem-se as conclusões gerais obtidas deste trabalho.

E por último a listagem geral das referências bibliográficas utilizadas. No anexo, ao final do trabalho, têm-se alguns dos espectros utilizados na caracterização dos compostos estudados.

I. INTRODUÇÃO – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.1 - O PETRÓLEO

I.1.1- HISTÓRICO

O petróleo (do latim *petroleum*, *petrus*, pedra e *oleum*, óleo, do grego *πετρέλαιον* (*petrelaion*) óleo da pedra, do grego antigo *πέτρα* (*petra*), pedra + *έλαιον* (*elaion*) óleo de oliva, qualquer substância oleosa) é mistura complexa constituída principalmente de hidrocarbonetos saturados, sendo uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variando entre o negro e o castanho escuro. O petróleo originou-se da decomposição dos seres que compõem o plâncton (organismos em suspensão nas águas doces ou salgadas tais como protozoários, celenterados entre outros), que foram ao longo de milhões de anos se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo pressionados pelos movimentos da crosta terrestre.¹ Estima-se que as jazidas petrolíferas mais novas têm menos de dois milhões de anos, enquanto as mais antigas estão em reservatórios com cerca de 500 milhões de anos.¹ O petróleo é conhecido desde a Antiguidade, devido a exsudações e afloramentos frequentes no Oriente Médio. Os registros de utilização do petróleo remontam a 4000 anos a.C, onde os povos da Mesopotâmia, do Egito, da Pérsia e da Judéia já utilizavam o betume para pavimentação de estradas, calafetação de grandes construções, aquecimento e iluminação de casas, lubrificação e até como laxativo.^{1,2} No Antigo Testamento, é mencionado diversas vezes, e estudos arqueológicos demonstram que foi utilizado há quase seis mil anos. No início da Era Cristã, os árabes davam ao petróleo fins bélicos e de iluminação. O petróleo de Baku, no Azerbaijão, já era produzido em escala comercial, para os padrões da época, quando Marco Polo viajou pelo norte da Pérsia em 1271.²

A indústria petrolífera teve início em meados do século XIX. Em 1850, na Escócia, James Young descobriu que o petróleo podia ser extraído do carvão e xisto betuminoso, e criou processos de refinação. Em agosto de 1859, o americano Edwin Laurentine Drake, perfurou o primeiro poço para a procura do petróleo na Pensilvânia. O poço revelou-se produtor e a data passou a ser considerada o nascimento da moderna indústria petrolífera.^{2,3} Em 1852, um químico canadense descobriu que o aquecimento e

¹ <http://www2.petrobras.com.br>, acessada em Setembro 2009.

² <http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/indice.html>, acessada em Setembro 2009.

³ Corrêa, O. L. S.; *PETRÓLEO- Noções de Exploração, Perfuração, Produção e Microbiologia*; Interciência: Rio de Janeiro, 2003.

a destilação do petróleo produziam querosene, um líquido que podia ser utilizado em lâmpadas e essa descoberta condenou as velas e as lâmpadas de óleo de baleia. Em 27 de agosto de 1859, na cidade de Titusville na Pensilvânia, foi perfurado o primeiro poço de petróleo com profundidade de 21,2 metros, onde foram encontradas camadas portadoras de petróleo, das quais se obteve mais de 35 barris de petróleo. Depois o petróleo foi rapidamente descoberto em outros locais dos EUA, como West Virginia (1860), Colorado (1862), Texas (1866) e Califórnia (1875).³

A distribuição de jazidas de petróleo no mundo é um dos fatores mais difíceis de ser entendido. Poucos países, normalmente cobertos por desertos ou por selvas e extremamente pobres em riquezas naturais superficiais, concentram a maioria das reservas petrolíferas do planeta. Os demais países, situados em climas temperados e com outras riquezas naturais, possuem uma fração muito pequena do petróleo mundial e, neste aspecto, são implacavelmente dependentes dos países hegemônicos do petróleo, proprietários desta imensa riqueza em combustíveis fósseis (Figura 1).⁴ Na verdade, tal distribuição não guarda qualquer relação com a geografia e sim com a geologia do subsolo, a distribuição de bacias sedimentares formadas há dezenas ou centenas de milhões de anos. As regiões mais ricas em petróleo do planeta, até 2000, são: Golfo Pérsico (21,76%), Europa (14,53%), América do Norte (11,83%), América Latina (6,69%), Ásia (3,62%) e África (2,51%), sendo que 67% do petróleo mundial está no Oriente Médio.^{4,5} Entretanto, com as recentes descobertas das jazidas petrolíferas em grande profundidade no litoral do Brasil, estas estatísticas vêm sendo modificadas.⁶

⁴ Milani, E. J.; Brandão, J. A. S. L.; Zalán, P. V.; Gamboa, L. A. P.; *Brazilian J. Geophysics* **2000**, *18*, 351.

⁵ [www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/07-Petroleo\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/07-Petroleo(2).pdf), acessada em Setembro 2009.

⁶ <http://www.clickmacae.com.br/?sec=109&pag=pagina&cod=93>, acessada em Setembro 2009.

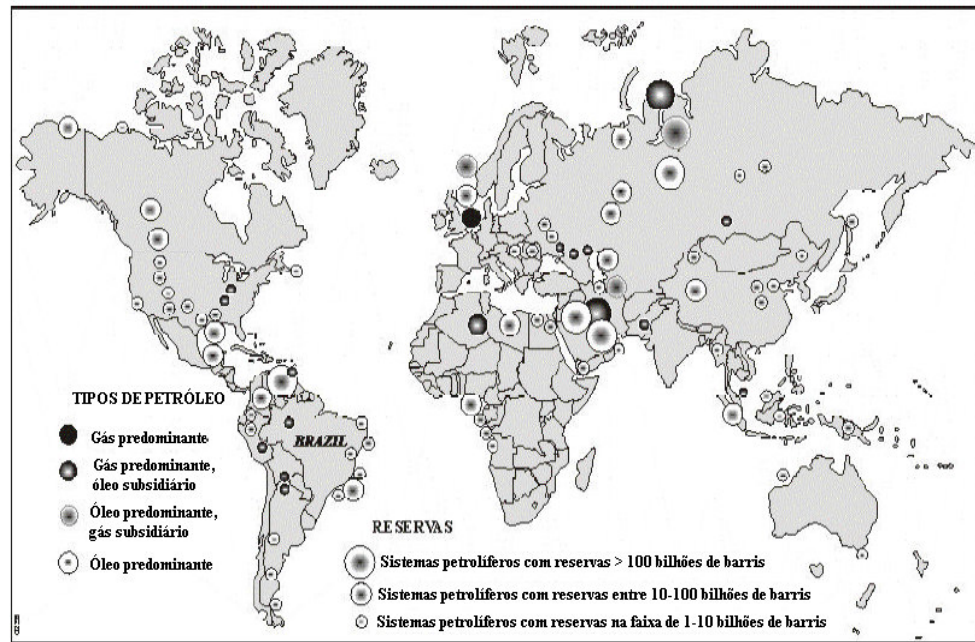


Figura 1- Distribuição dos sistemas petrolíferos com as maiores reservas de petróleo.

* Fonte: Milani, 2000.

I.1.2 - PETRÓLEO NO BRASIL

A história do petróleo no Brasil começou no estado da Bahia, no ano de 1858, com as duas concessões outorgadas pelo Imperador Dom Pedro II a particulares, para a pesquisa e mineração de carvão, turfa e betume. A partir daí, a história da exploração do petróleo brasileiro evoluiu por diversos períodos e fases influenciados e sustentados nestes 152 anos por um crescimento do conhecimento geológico, pelo aumento expressivo da demanda por derivados do petróleo, pela disponibilidade de recursos financeiros, pelos choques de preços internacionais e pelos marcos regulatórios implementados. O evento mais importante no período foi à criação da PETROBRÁS, com a responsabilidade de atuação exclusiva neste segmento da indústria. Um história de sucesso que começou em terra migrou para o mar, avançou com sucesso para as regiões de águas profundas (com cotas batimétricas entre 400 e 2000 metros) e, desde 1999 iniciou uma etapa em uma nova fronteira, que são as regiões de águas ultraprofundas (mais de 2000 metros de lâmina d'água).^{1,2,7}

⁷ http://www.cpdoc.fgv.br/nav_fatos_imagens/htm/fatos/PetrobrasAutoSuficiencia.asp, acessada em Setembro 2009.

A autossuficiência em petróleo é uma das metas mais ambiciosas de qualquer país e depende de uma série de fatores, que são: achar o petróleo, ter a tecnologia adequada para a exploração e ainda possuir reservas que diminuam a dependência externa, tão sujeita às variações de mercado. O Brasil reúne todas estas características: possui o petróleo, a tecnologia e suas descobertas aumentam nossas reservas cada vez mais.⁷ Para aumentar sua produção interna, a PETROBRÁS precisa desenvolver seus campos em águas profundas e ultraprofundas. Com uma população de cerca de 160 milhões de habitantes, o Brasil é uma das grandes economias do mundo, sendo a principal força econômica da América do Sul. Sua economia é diretamente influenciada pelos recursos energéticos encontrados em suas bacias sedimentares, principalmente aquelas da margem continental.^{1,2,6} sendo que o aumento da produção de petróleo é uma estratégia nacional.

Em 2005, a PETROBRÁS registrou a produção de 1.819.604 barris de petróleo por dia, suplantando pela primeira vez a barreira de 1,8 milhões de barris/dia e alcançando em 2009 a produção recorde 1.975.540 barris p dia,⁸ marcas decisivas para autossuficiência brasileira em petróleo.⁵ Na verdade, no dia 21 de abril de 2006 o Brasil atingiu a auto-suficiência em petróleo. O marco histórico foi selado com a entrada em operação da plataforma P-50, somando mais de 180 mil barris de petróleo à produção nacional, instalada no campo de Albacora Leste na Bacia de Campos, litoral norte fluminense (que responde por cerca de 85% da produção nacional de petróleo).^{1,2,7} “De acordo com o conceito adotado pela PETROBRÁS, a autossuficiência é a disponibilidade de petróleo produzido nos campos nacionais, em volume igual ou superior ao consumo e à capacidade de refino do país para atender a demanda do mercado brasileiro.” Atualmente a demanda nacional pelo produto é de 1,8 milhões de barris (a mesma do Parque Nacional de Refino), enquanto a produção, com a entrada em operação da P-50 fechou o ano de 2006 com uma média diária em torno de 1,9 a 1,91 milhões de barris por dia.^{1,2,7} Em 7 de agosto de 2008, a PETROBRÁS anunciou a descoberta de um gigantesco reservatório de petróleo a quase 300 quilômetros do litoral do Rio de Janeiro, na Bacia de Santos. Este reservatório recebeu o nome de Tupi, e teria reservas recuperáveis de petróleo de cinco a oito bilhões de barris, que estaria localizado na camada pré-sal.^{9,10} O pré-sal é a área com rochas abaixo de uma camada de sal com

⁸ <http://outroladodanoticia.wordpress.com/2009/05/20/producao-de-petroleo-no-brasil-aumenta-72-em-abril/>, acessada em Maio 2010.

⁹ http://www.suapesquisa.com/geografia/petroleo/camada_pre_sal.htm, acessada em Novembro 2009.

¹⁰ <http://www.revistabrasileiros.com.br/edicoes/14/textos/282/>, acessada em Novembro 2009.

cerca de dois quilômetros de espessura. Localiza-se, portanto, entre 5 a 7 mil metros abaixo do nível do mar, estendendo-se no oceano na faixa do Espírito Santo a Santa Catarina,^{9,10} (Figura 2).



Figura 2- Localização da camada pré-sal.⁹

O petróleo achado em tais profundidades está em uma área nunca explorada, sendo que os técnicos da PETROBRÁS ainda não conseguiram estimar a quantidade total de petróleo e gás natural contidos na camada pré-sal.^{9,10} Em setembro de 2008, a PETROBRÁS começou a explorar petróleo da camada pré-sal em quantidades reduzidas. Esta exploração inicial ocorreu no Campo de Jubarte (Bacia de Campos) através da plataforma P-34.¹⁰ Posteriormente, descobriu-se duas novas áreas na mesma bacia, que foram denominadas Pão de Açúcar e Carioca, e que possuem um campo quase cinco vezes maior do que o Tupi, com reservas estimadas em pelo menos 33 bilhões de barris, fazendo desta área o terceiro maior campo de petróleo do mundo. A região do pré-sal já descoberta poderá produzir mais de seis milhões de barris de petróleo por dia, sendo que levantamentos recentes sinalizam que a região do pré-sal pode ter reservas de até 70 bilhões de barris.^{9,10,11} Estima-se que o Brasil pode dar um salto no *ranking* dos países com as maiores reservas de óleo e gás, caso se confirmem as estimativas preliminares sobre acumulações na camada de pré-sal no litoral brasileiro. O país, que atualmente ocupa o 24º lugar entre as maiores reservas de petróleo e gás no mundo, poderia passar para o oitavo ou nono lugar, posições hoje ocupadas por Venezuela e Nigéria, respectivamente. Em termos de incremento das reservas, o salto

¹¹ <http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/ult91u440468.shtml>, acessada em Novembro 2009.

representaria um crescimento dos atuais 14,4 bilhões de barris de óleo equivalente para algo entre 70 bilhões e 107 bilhões de barris de óleo equivalente.¹²

Atualmente, a PETROBRAS detém concessões para exploração de 99 blocos no Brasil, 72 dos quais estão situados no mar e 75% deles em lâmina d'água de além de 400 m. Assim sendo, a PETROBRAS está empenhada com afinco em um esforço de exploração com várias plataformas DP (posicionamento dinâmico) em operação em lâminas d'água que variam de 1.800 a 3.000 m.⁵

I.1.3- A GEOLOGIA DAS FORMACÕES PETROLÍFERAS

A indústria petrolífera foi percebendo, ao longo de décadas de exploração, que para se encontrar jazidas petrolíferas de volume significativo era imperioso que um determinado número de requisitos geológicos ocorressem, simultaneamente, nas bacias sedimentares. O estudo destas características consiste no conceito de sistema petrolífero. Um sistema petrolífero ativo compreende a existência e o funcionamento síncronos de quatro elementos (rochas geradoras maduras, rochas reservatório, rochas selantes e trapas) e dois fenômenos geológicos dependentes do tempo (migração e sincronismo),^{4,13} que serão descritos a seguir.

Rochas geradoras

A rocha geradora do petróleo é aquela que se formou, cronológica e estruturalmente, com características de granulação muito fina (fração argila), tais como folhelhos ou calcilitos, rica em matéria orgânica, gerando o petróleo para a formação armazenadora ou rocha reservatório,³ sendo que o tipo de petróleo gerado depende fundamentalmente do tipo de matéria orgânica preservada na rocha geradora.⁴

Migração

É a migração dos fluidos petrolíferos, através de rotas diversas pela sub-superfície, até a chegada em um local portador de espaço poroso, selado e aprisionado, apto para armazená-los.^{4,13,14} Uma vez em movimento, os fluidos petrolíferos são dirigidos para zonas de pressões mais baixas que os arredores, normalmente posicionadas em

¹² <http://economia.uol.com.br/ultnot/valor/2007/11/08/ult1913u78565.jhtm>, acessada em Novembro 2009.

¹³ Thomas, J. E.; *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*; Interciência: Rio de Janeiro, 2001.

¹⁴ Selley, R. C.; *The subsurface environment In: Applied Sedimentology*, 2ed., Academic Press: Londres, 2000, Cap. 7.

situações estruturalmente mais elevadas que as vizinhanças, e se acumulam nas trapas ou amardilhas do petróleo.

Trapa ou armadilha

São estruturas geológicas que permitem a acumulação de óleo ou gás e é a rocha ou conjunto de rochas que deverá ser capaz de aprisionar o petróleo após sua formação, evitando que ele escape^{4,13} (Figura 3). Elas podem ser simples como o flanco de homoclinais ou domos salinos, ou, mais comumente, como o ápice de dobras anticlinais/arcos/domos salinos, ou até situações complexas como superposição de dobras e falhas de natureza diversas.¹³

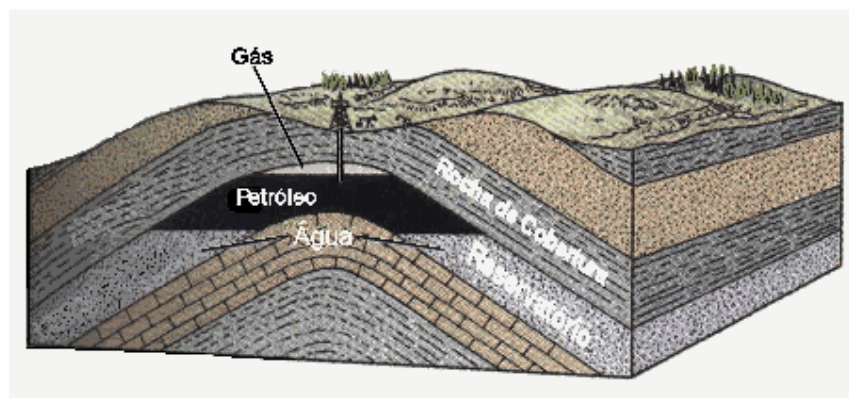


Figura 3 - Bloco-diagrama mostrando um tipo de armadilha estrutural. As rochas estão dobradas em anticlinal pelo efeito das forças de compressão horizontais. Os fluidos ficaram aprisionados na rocha reservatório.¹⁵

Rochas-reservatório

São as rochas onde o petróleo se acumula (Figura 4), e podem estar localizadas próximas à superfície ou em profundidades maiores que sete mil metros.¹³ Tais rochas são geralmente os arenitos, calcarenitos e conglomerados diversos. Entretanto, qualquer rocha que contenha espaço poroso, não necessariamente intergranular, de natureza diversa causado por fraturamento ou dissolução, também pode fazer as vezes de rochas reservatório. As rochas-reservatório mais comuns são areias antigas, depositadas em dunas, rios, praias, deltas, ou planícies litorâneas sujeitas à influência de

¹⁵ http://histpetroleo.no.sapo.pt/acumula_1.htm, acessada em Novembro 2009.

ondas/marés/tempestades, e em mares e lagos profundos, através de correntes de turbidez.^{4,13,16}

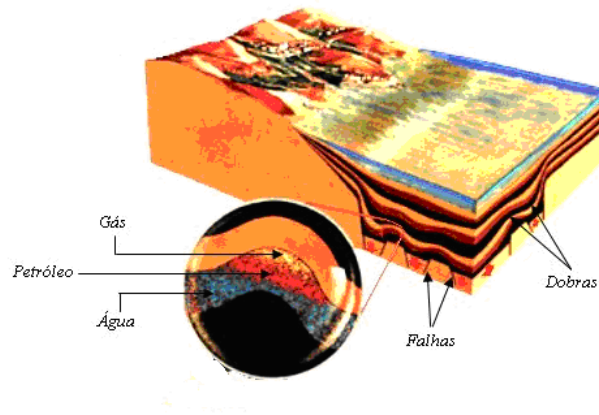


Figura 4 - Bloco-diagrama mostrando a acumulação do petróleo em uma rocha reservatório.¹⁵

Rochas Selantes

Uma vez atraídos para o interior de uma trapa ou armadilha, os fluidos petrolíferos devem encontrar uma situação de impermeabilização tal que os impeça de escaparem. Normalmente, esta condição é provida por rochas selantes, situadas acima das rochas reservatório, que impedem o escape dos fluidos, aprisionando-os e formando assim uma acumulação petrolífera. As rochas selantes são normalmente de granulometria fina (folhelhos, siltitos, calcilutitos) ou qualquer rocha de baixa permeabilidade, cuja transmissibilidade a fluidos seja inferior à dos reservatórios a elas relacionados em várias ordens de grandeza (por exemplo, evaporitos diversos, rochas ígneas intrusivas).^{4,13}

I.2 – A RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA DO PETRÓLEO E OS TRACADORES

A aparente riqueza petrolífera de uma nova região produtora de petróleo ou mesmo de uma região já explorada pode gerar enganos na avaliação geral do potencial total produtor de petróleo, pois na verdade o que se pode estar descobrindo não é um novo poço de petróleo, mas um sub-afluente do mesmo poço original. Assim, nesta

¹⁶ Rosa, A. J.; Carvalho, R. S.; Xavier, J. A. D. *Propriedades das rochas. In: Engenharia de reservatórios de petróleo*, Interciência: Rio de Janeiro, 2006, Cap.2.

nova situação mundial de aparente aumento da escassez de petróleo torna-se muito importante a quantificação do volume total real que um poço de petróleo venha a produzir e qual a sua real independência de outros poços da região. Esta problemática pode ser resolvida através do uso de traçadores, que será mais detalhadamente tratado no item seguinte. Realmente, na indústria petroquímica os traçadores também são usados para estudos sobre a produção primária ou secundária do petróleo das jazidas petrolíferas. A produção natural ou produção primária contribuem para extrair aproximadamente 25% do petróleo original do reservatório, o que significa que por volta de 75% do petróleo permanecem retidos nos poros das rochas.^{17,18} Os principais mecanismos de produção primária são a expansão do óleo, água de formação e gás inicialmente pressurizados e, em certos casos, a afluência de água de aquíferos conectados com o reservatório. Quando há diminuição da pressão inicial na fase primária em um reservatório, é injetado um fluido imiscível com o petróleo para aumentar a produção deste. A água é o fluido que é injetado em poços especiais (poços de injeção) para forçar o petróleo que permanece em certas camadas a emergir de outros poços (poços de produção). Esta técnica é geralmente denominada recuperação secundária e contribui com a extração de até 50% do petróleo original no reservatório. Juntamente com a água injetada, os citados traçadores também são adicionados para avaliar o movimento da água e o processo de recuperação secundária.¹⁹

Quando o óleo (fluido deslocado) expulsa a água (fluido deslocante) o volume de água que permanece aprisionada na rocha que estava inicialmente saturada recebe o nome de “Saturação Irredutível”. E quando a água desloca o óleo, este óleo remanescente aprisionado nas rochas recebe o nome de “Saturação Residual de Óleo - SOR”.²⁰ No processo de recuperação secundária, os traçadores são injetados juntamente com a água para avaliar e recuperar o óleo residual, sendo que geralmente os reservatórios são planos horizontais e de pouca espessura, pelo fato de não existirem pontos preferenciais para injeção dos fluidos, os poços de injeção e produção são distribuídos de maneira homogênea em todo reservatório (Figura 5). Nesse tipo de esquema verifica-se que ocorre a repetição de um determinado padrão ou arranjo dos

¹⁷ Bjornstad, T.; Maggio, G. E.; *Radiotracer technology as applied to interwell communication in oilfields*; Manuscript, IAEA: Vienna, 2000.

¹⁸ IAEA.; *Radiotracer Technology As Applied To Industry*; IAEA-TECDOC-1262, Vienna, 2001.

¹⁹ IAEA.; *Radiotracer Applications in Industry: A Guidebook*; Technical Reports Series, n. 423, Vienna, 2004.

²⁰ Bear, J.; *Dynamics of Fluids in Porous Media*, Dover Publications: New York, 1972.

poços de injeção e produção, razão pela qual é chamado de padrão repetido ou injeção em malhas.¹³

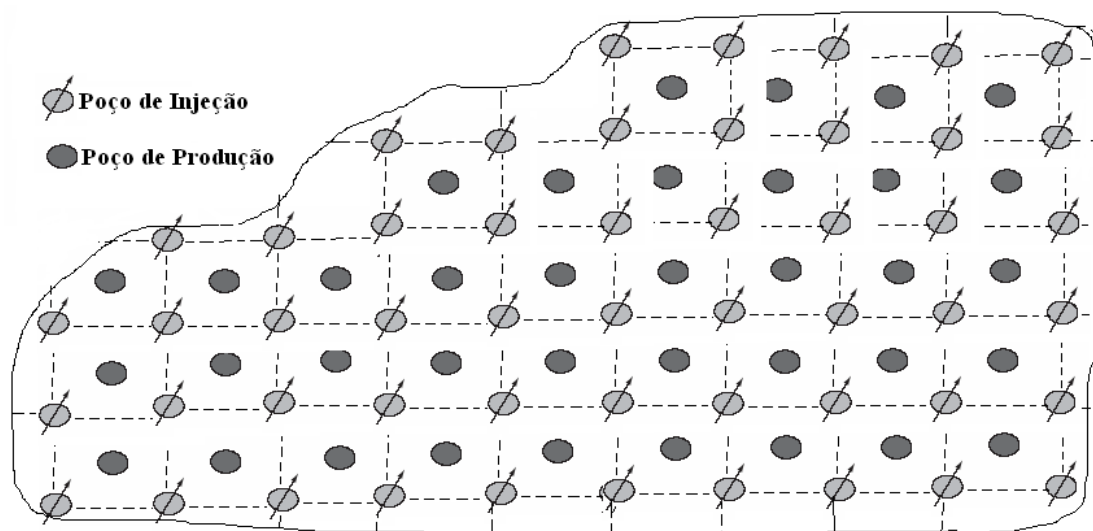


Figura 5 – Exemplo de esquema de injeção em malha.¹³

I.3 – TRACADORES

É digno de nota um recente artigo de revisão de Silva e colaboradores intitulado: “*Traçadores: O uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos*” (uma revisão completa sobre todos os tipos de traçadores) que traz informações mais detalhadas sobre os diversos tipos de traçadores e suas aplicações, destacando-se aqui no presente texto as informações mais importantes, e a aplicabilidade destes em reservatórios de petróleo.²¹

A definição geral de traçador pode ser dada como citado a seguir: “*Um traçador é uma substância qualquer ou partícula (química ou biológica) que pode ser usada para seguir, quer pontualmente ou de forma contínua, o movimento de um determinado volume de água, quer em ambiente aberto (hidrologia de superfície) ou subterrâneo (ambiente porosos ou fissurados)*”.²² Atualmente utilizam-se traçadores em quase todos os campos da ciência, tais como: medicina, biologia, fisiologia, nutrição, toxicologia,

²¹ Silva, L. L.; Donnici, C. L.; Ayala, J. D.; Freitas, C. H.; Moreira, R. M.; Pinto, A. M. F. *Quim. Nova* **2009**, *32*, 1576.

²² Rossi, P.; *Advanced in biological tracer techniques for Hydrology and Hydrogeology using bacteriophages: optimization of the methods and investigation of behaviour of bacterial viruses in surface waters and in porous and fractured aquifers*, Ph. D. Thesis: University of Neuchâtel, 1994.

biotecnologia, química, agricultura, geociência e engenharia,^{23,24} com o maior interesse para o estudo de processos ambientais, industriais e biológicos, cabendo destacar, no entanto, que a aplicação dos traçadores é muito mais comum, realmente, nos estudos de caracterização de reservatórios de petróleo.^{17,24}

De um modo geral, os traçadores devem ser estáveis; estar bem aderidos à fase que se quer estudar e apresentar uma densidade próxima a ela. Além disso, devem apresentar detecção inequívoca e quantificação em concentrações mínimas, serem atóxicos ao meio ambiente e ao homem, não devem interagir com materiais do meio e nem deixar resíduos. A injeção, detecção e análise devem ser realizadas sem perturbar o sistema em estudo.²⁴

Existem diversas classificações de traçadores, sendo as mais usadas, quanto à origem do traçador, em naturais e artificiais, e também traçadores internos e externos.²⁵ Os traçadores internos são elementos estáveis ou radioativos que ocorrem naturalmente no sistema sob estudo. Geralmente são de difícil quantificação, como por exemplo o radônio.^{26,27} Os traçadores externos são aqueles adicionados ao sistema a ser estudado e podem ser classificados como fluorescentes, biológicos, químicos, radioativos e ativáveis.²⁷

Traçadores fluorescentes – são compostos orgânicos ou inorgânicos que apresentam fluorescência, tais como os corantes fluorescentes usuais: fluoresceína, isotiocianato de fluoresceína, rodamina-B, rodamina-WT, eosina, “evans blue” e urânio (Figura 6), e também alguns íons metálicos. Esses traçadores apresentam alta sensibilidade analítica e baixo custo de análise. Podendo ser detectados por espectrofotometria de absorção atômica ou por um fluorímetro.²⁷

Os traçadores fluorescentes quando utilizados em reservatórios apresentam uma desvantagem em relação aos outros tipos de traçadores, pois muitas vezes sofrem processos de degradação, perdem suas propriedades fluorescentes nas temperaturas

²³ McCurley, J. M.; *Radiographics* **1995**, *15*, 1243.

²⁴ Magio, G. E.; *Aplicaciones Industriales De Radiotrazadores Y Fuentes Selladas De Radiación*; Proyecto RLA-8-024 (ARCAL, 43), CNEA: Buenos Aires, 2000.

²⁵ Alexander, C. E.; Quinlan, J. F.; *Practical Tracing of Ground Water, with Emphasis on Karts Terranes*, Geological Society of América: Cincinnati, Ohio, 1992, v. 1.

²⁶ Pillary, K. K. S.; *Trans. Amer. Nucl. Soc.* **1976**, *23*, 102.

²⁷ Chrysikopoulos, C. V.; Kruger P.; *Chelated Indium Activable Tracers for Geothermal Reservoirs*, SGP-TR-99, Stanford University: Califórnia, 1986.

geotérmicas dos reservatórios, ou ainda são sensíveis a mudanças de pH e facilmente absorvidos pelas formações do reservatório.^{27,28}

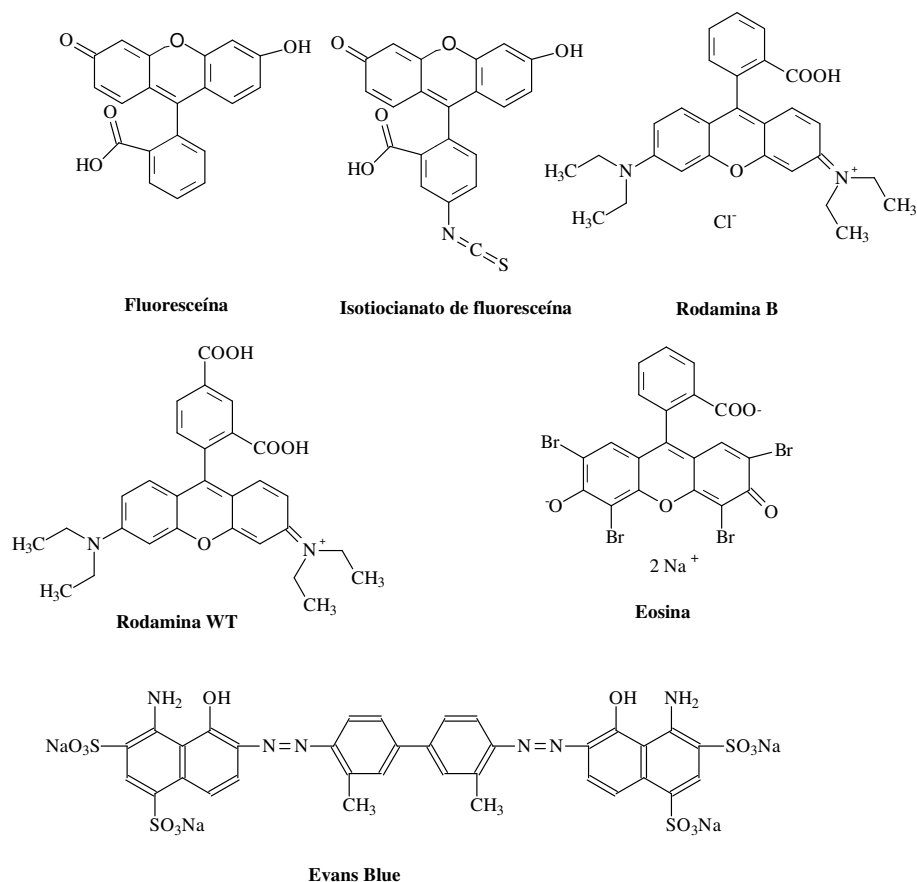


Figura 6 – Estrutura dos traçadores fluorescentes: fluoresceína, isotiocianato de fluoresceína, rodamina B, rodamina WT, eosina e *evans Blue*.

Traçadores Biológicos - formam uma classe separada de traçadores, uma vez que não são compostos, mas sim sistemas de partículas submicroscópicas, que na água se comportam como partículas coloidais. De um modo geral, os traçadores biológicos devem apresentar as seguintes características: fácil crescimento em grandes culturas, não serem patogênicos (para animais, plantas e humanos), não estarem presentes no meio em estudo, não terem movimento próprio, entre outros.^{28,29} Os principais micro-organismos utilizados como traçadores são: vírus, bactérias, leveduras, protozoários e esporos. As bactérias são os micro-organismos comumente utilizados em estudos hidrológicos, enquanto o uso de leveduras e protozoários é limitado devido ao tamanho

²⁸ Rossi, P.; Dorfliger, N.; Kennedy, K.; Muller, L.; Aragno, M.; *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **1998**, 2, 101.

²⁹ Kaess, W.; *Tracing Technique in geohydrology*, Balkema: Berlin, 1998.

e tempo de sobrevivência; os vírus apresentam o inconveniente de que alguns são patogênicos aos seres humanos.³⁰ Micro-organismos não patogênicos, como os esporos, têm sido utilizados para seguir o destino de patógenos humanos, em estudos de aquíferos, mas sua análise requer a filtração e exame microscópico.³¹ Algumas bactérias como *Microbacterium Pseudomonas* e *Staphylococcus* são utilizadas para estudar características físico-químicas, transporte e mobilidade de bactérias em reservatórios de água.³²

Esses traçadores apresentam menores limites de detecção que os traçadores químicos e o seu impacto ambiental é praticamente nulo, dada a sua curta persistência. No entanto, estes agentes têm como inconveniente a sua forte interação com o meio físico (não são conservativos) e a necessidade de um alto grau de sofisticação para sua cultura.^{28,29}

Traçadores Químicos - são compostos não radioativos, tais como haletos, ânions ou moléculas orgânicas que são detectáveis por análises químicas.²⁷ Estes traçadores apresentam, em geral limitações de estabilidade térmica, reatividade em potencial e exigem altos limites de detecção. Apesar dos altos limites de detecção, o baixo custo do material não radioativo permite a injeção de grandes quantidades, compensando a sensibilidade do método. A detecção dos traçadores químicos pode ser feita por cromatografia líquida de alta eficiência, ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas.^{27,32} Haletos de metais alcalinos, como o iodeto de potássio e o brometo de potássio são muito utilizados como traçadores, pois apresentam menor tendência à interação com a formação de um reservatório.²⁷

Traçadores Radioativos - são moléculas marcadas isotopicamente e cujos átomos estudados são radioativos. É o tipo de traçador mais comumente utilizado, pois apresentam baixos limites de detecção. Os radioisótopos utilizados dependem das propriedades do material, energia de radiação e tempo de meia-vida. Os traçadores radioativos são bons para medidas contínuas, pois emitem radiações (gama ou beta) com grande sensibilidade e baixa interferência.^{24,27} Teoricamente, traçadores radioativos são capazes de confirmar todos os resultados obtidos com os traçadores fluorescentes,

³⁰ Harvey, R. W.; *Microbiol. Rev.* **1997**, *20*, 461.

³¹ www.connectedwater.gov.au/framework/artificial_tracers.html, acessada em Setembro 2009.

³² Becker, M.; Metge, D. W.; Collins, S. A.; Shapiro, A. M.; Harvey, R. W.; *Ground Water* **2003**, *41*, 682.

mas o inverso não ocorre, pois os traçadores radioativos apresentam como desvantagem a dificuldade de manipulação de material radioativo e possível contaminação do meio ambiente. Esses fatores têm contribuído para o uso preferencial de materiais não radioativos como traçadores em estudos biológicos e ambientais.^{24,27,33,34}

Dentre os traçadores radioativos, amplamente utilizados nos estudos de reservatórios de petróleo, destaca-se o trítio na forma de água tritiada, considerado o traçador ideal.³⁵ O trítio é mais barato que a maioria dos radioisótopos, mas é mais difícil de medir, devido à baixa energia de radiação, necessitando de um equipamento mais sofisticado para sua detecção.²⁷ Além do trítio, são amplamente utilizados os traçadores beta ^{14}C e ^{35}S .

Traçadores Ativáveis - são aqueles que podem ser introduzidos no estado inativo dentro do sistema a ser estudado e posteriormente transformados em radioativos (daí o termo ativáveis) por “irradiação” em instalações nucleares, mais especificamente por irradiação de nêutrons para facilitar a análise por ativação neutrônica. Estes traçadores oferecem vantagens semelhantes aos radioativos, sem o problema de causar danos à saúde e ao ambiente. Além disto, podem ser obtidos em grandes quantidades com custo relativamente baixo.²⁸ Cabe destacar que o traçador deve apresentar alta seção de choque para nêutrons térmicos, o radionuclídeo produzido deve emitir radiação gama para medição por espectrometria de raios-gama, e ter bom tempo de meia-vida para permitir a contagem após o período de resfriamento entre o fim da irradiação e a medida da atividade.²⁷ A quantidade do elemento estável usada como traçador depende do fluxo de nêutrons disponível; com um alto fluxo de nêutrons é necessária pequena quantidade de elemento estável para a análise por ativação. Para utilização de um traçador ativável é necessário: a escolha e introdução de uma forma química do traçador no sistema a ser estudado; retirada cuidadosa das amostras com o material que será marcado evitando contaminação externa; submissão dessas amostras a análise por ativação neutrônica para identificação do produto da reação nuclear, bem como quantificação do traçador presente no material.^{17,27,36} Os traçadores ativáveis apresentam vantagens em relação aos outros tipos de traçadores quando utilizados em reservatórios, pois não sofrem

³³ Alekseev, F. A.; *Geologija Nefti (Petroleum Geology)* **1958**, 2, 1039.

³⁴ Gilland, H. E.; Conley, F. R.; *J. Oil & Gas* **1976**, 1, 43.

³⁵ Waugh, D. W.; Hall, T. M.; Haine, T. W. N.; *J. Geophys. Res. Oceans* **2003**, 108, 5.

³⁶ Vandalen, A.; Wijkstra.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1977**, 38, 223.

processos de decomposição, e na maioria dos casos são estáveis em altas temperaturas e em variações de pH, além de serem não tóxicos.^{17,27}

No caso das aplicações petroquímicas, os traçadores eficientes para utilização são aqueles que não se atrasam ou se particionam por interação com as rochas e/ou fluidos não aquosos presentes nos reservatórios.^{18,19} Neste ponto, cabe esclarecer que se podem estudar dois tipos de traçadores: a) os hidrossolúveis que devem ser dispersados na emulsão petróleo-água e que são utilizados principalmente para o conhecimento da intercomunicabilidade dos diferentes poços de petróleo; e b) os lipossolúveis que devem ser mais dispersos na fase do petróleo e que podem ser mais facilmente utilizados para o conhecimento da quantidade de óleo do poço. De qualquer forma, para os dois tipos de traçadores é importante o conhecimento de seu coeficiente de partição para a avaliação quantitativa do volume de óleo do(s) poço(s). Assim, geralmente os objetivos de um teste com traçador na área petroquímica são: representar a direção do fluxo e suas conexões; avaliar a varredura volumétrica entre o injetor e o produtor; detectar barreiras ao fluxo; estimar a média residual de óleo - saturação.

O conhecimento atual sobre o escopo e a aplicabilidade de traçadores se deve à pesquisa em laboratórios com programas computacionais, à experiência em campos de petróleo, à investigações da movimentação de águas subterrâneas, a experimentos com traçadores atmosféricos e as várias pesquisas sobre migração de espécies radioativas em solos.^{37,38} Mesmo com essas pesquisas, os resultados de uma área investigada não podem ser transferidos para todos os campos devido a mudanças nas condições experimentais.

I.4 - ÍONS LANTANÍDEOS

As terras raras correspondem aos elementos do lantânio (La, Z = 57) ao lutécio (Lu, Z = 71), entre os quais se incluem o ítrio (Y, Z = 39) e o escândio (Sc, Z = 21). Entretanto, segundo recomendações da IUPAC, o termo lantanídeo é utilizado para designar os elementos do **La** ao **Lu**, sendo que o termo terras raras compreende aos lantanídeos juntamente com o **Sc** e o **Y**.³⁹ As propriedades químicas e físicas dos lantanídeos são muito semelhantes como consequência de sua semelhante configuração

³⁷ Bjorstad, T.; *Technical Report, IFE/KR/E-91/009*, Institutt for energiteknikk: Kjeller, 1991, p. 43.

³⁸ Burwell, E. L.; *J. Oil & Gas* **1966**, *11*, 76.

³⁹ Martins, T. S.; Isolani, P. C.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 111.

eletrônica. Todos os átomos neutros destes elementos possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron no subnível f no seu estado fundamental) por ser energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece, é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1$ a 14). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$ e através desta, pode-se observar que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p e ainda 5d e 6s.^{26,39} Dos estados de oxidação, o trivalente é característico da grande maioria dos lantanídeos, pois é mais estável termodinamicamente, apresentando raios iônicos de aproximadamente 1Å , e números de coordenação entre 6 e 12.⁴⁰ Alguns íons lantanídeos apresentam a propriedade de luminescência. O íon Eu^{3+} , estado de oxidação mais comum do Eu, apresenta emissão intensa na região do vermelho, enquanto que o Eu^{2+} emite na região do azul e o íon Tb^{3+} na região do verde. Esta propriedade de luminescência é responsável por diversas aplicações dos íons lantanídeos, dentre elas, destaca-se a televisão a cores e lâmpadas fluorescentes tricromáticas.⁴⁰

Devido às suas propriedades, os íons lantanídeos formam complexos de alto caráter iônico, com alguns ligantes orgânicos, que quando excitados na região ultravioleta, via absorção pelo ligante, exibem um espectro de emissão com linhas estreitas que correspondem às transições 4f-4f no íon central, resultando em forte luminescência de alguns compostos de európio com ligantes orgânicos. Dentre os diversos ligantes orgânicos que são utilizados na síntese de compostos de coordenação de íons lantanídeos, os ligantes tridentados derivados de ácidos carboxílicos (Figura 7), destacam-se por formarem complexos com excelente luminescência.^{39,41}

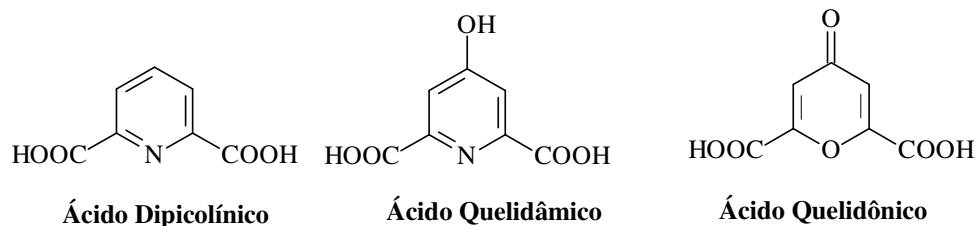


Figura 7 – Fórmula estrutural de alguns ligantes tridentados derivados de ácidos carboxílicos.³⁹

⁴⁰ Ribeiro, A. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.

⁴¹ Lima, P. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.

Os cátions metálicos quando complexados com ligantes aniônicos resultam em complexos carregados negativamente, que são traçadores geralmente não absorvíveis pela formação rochosa do reservatório. Alguns íons lantanídeos como disprósio (Dy), európio (Eu) e também o índio (In) apresentam alta seção de choque para nêutrons térmicos, na análise por ativação neutrônica, e quando complexados com os ácidos EDTA, DTPA e DOTA (Figura 8) formam complexos que têm sido utilizados como traçadores em experimentos *in situ* em reservatórios de petróleo.⁴² Nosso grupo de pesquisa, o LASELORG-QUIM, vem sintetizando ligantes carboxílicos e derivados de coordenação similares que poderiam ser testados como possíveis traçadores.

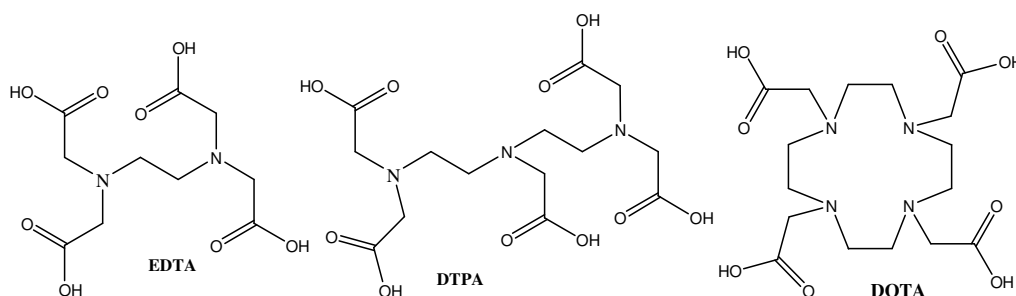


Figura 8 – Estrutura dos ácidos etilenodiaminotetracético (EDTA), dietilenotriaminopentacético (DTPA) e 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacético (DOTA).

Cabe destacar que os íons lantanídeos são caracterizados em amostras geológicas por análise por ativação neutrônica (AAN), e espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES) devido ao fato de serem técnicas de análise multielementar com alta sensibilidade.^{41,42}

1.5- ANÁLISE POR ATIVAÇÃO NEUTRÔNICA (AAN) E ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO (ICP/AES)

AAN – Análise por ativação neutrônica

A análise por ativação neutrônica (AAN) foi descoberta, em 1936, por George Hevesy e Levi ao estudar amostras contendo elementos terras raras que ficavam

⁴² Byegard, J.; Skarnemark, G.; Skalberg, M.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, 241, 281.

altamente radioativas quando expostas a uma fonte de nêutrons.⁴³ A análise por ativação neutrônica geralmente não é muito conhecida e baseia-se na habilidade de induzir uma reação nuclear em átomos de determinados elementos, ou seja, consiste na irradiação de um núcleo com nêutrons para produzir uma espécie radioativa, chamada de radionuclídeo, que pode ser reconhecido seletivamente pela sua radiação,^{44,45} (Figura 9).

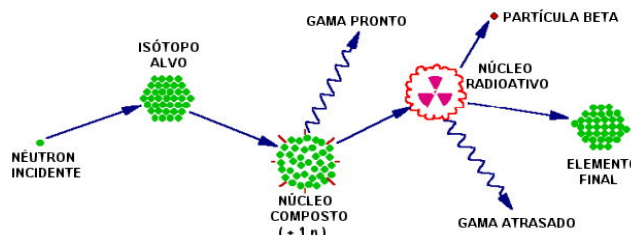


Figura 9 – Representação esquemática da interação de um nêutron com um núcleo alvo.⁴⁴

A AAN tem diversas aplicações tais como arqueologia, estudo de proteínas, estudo com traçadores, medicina, identificação de impurezas em metais e ligas, análise de evidência forense para casos civis e criminosos, estudos do solo e fenômenos geológicos.^{46,47,48}

Cabe destacar que poucos métodos analíticos oferecem a versatilidade e a sensibilidade encontradas na análise por ativação neutrônica, devido ao fato dos nêutrons ativarem o núcleo de um átomo e não a camada eletrônica permitindo a determinação quantitativa e a identificação qualitativa dos elementos, com o monitoramento das radiações.^{27,49} Dos vários tipos de radiações que podem ser emitidas a que melhor possibilita seleção e determinação simultânea dos elementos presentes na amostra é a radiação gama. Entre as vantagens desta técnica, destacam-se a variedade de amostras analisáveis, a capacidade de análise multielementar, a sensibilidade e a seletividade,⁵⁰ além do fato de ser uma técnica não destrutiva. Alguns elementos como carbono, hidrogênio, nitrogênio e oxigênio, entretanto não são ativáveis na irradiação

⁴³ James, W. D.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2000**, 243, 123.

⁴⁴ IAEA.; *Tracer Techniques In Sediment Transport*; Technical Reports Series 145, Vienna, 1973; <http://www.sorocaba.unesp.br/professor/steve/POSMAT%20S%202009/Ativacao%20neutronica/AAN.htm>, acessada em Janeiro 2010.

⁴⁵ Parry, S. J.; *Handbook of Neutron Activation analysis*, Viridian, 2003.

⁴⁶ Greenberg, R. R.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008**, 278, 231.

⁴⁷ Oshima, M.; Toh, Y.; Hatsukawa, Y.; Koizumi, M.; Kimura, A.; Haraga, A.; Ebihara, M.; Sushida, K.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008**, 278, 257.

⁴⁸ Abbady, W. H. E.; Tanahy, Z. H.; Hagg, A. A.; Hassan, A. M.; *Czech. J. Phys.* **1999**, 49, 1097.

⁴⁹ Llloyd, A.; Parry, S. J.; Lynn, N. M.; Giles, I. S.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2005**, 264, 83.

⁵⁰ Koch, R. C.; *Activation analysis handbook*, Academic Press: New York, 1960.

com nêutrons térmicos.⁵⁰ Por outro lado, os elementos como alumínio, sódio e cloro são muito ativáveis e causam sérias interferências nas análises. As principais desvantagens estão relacionadas a requerimentos de suporte radiológico seguro, regulamentação do governo e interesse público com ressalvas ao uso de reatores nucleares, investimento, custo de irradiação e tempo de análise.⁴³

Esta análise tem dois parâmetros a serem levados em conta; a seção de choque do nuclídeo alvo e o fluxo de nêutrons que induz a reação nuclear, sendo a atividade induzida diretamente proporcional a ambos, pois para que um elemento seja determinado por esta técnica é necessário que ele possua seção de choque adequada à ativação e o fluxo de nêutrons seja suficientemente intenso.⁵⁰ A seção de choque representa a probabilidade de um projétil atingir um núcleo atômico e assim iniciar a reação. Um terceiro parâmetro, a meia-vida do radionuclídeo formado determina o tempo de irradiação necessário para, sob um determinado fluxo, obter-se uma atividade adequada para a contagem. A contagem das amostras ativadas em reator nuclear é feita com o espectrômetro gama (Figura 10) com esquema eletrônico semelhante ao da espectrometria alfa, porém a contagem não requer vácuo uma vez que as radiações gama são de maior alcance, somente o detector fica sob o vácuo.⁵¹

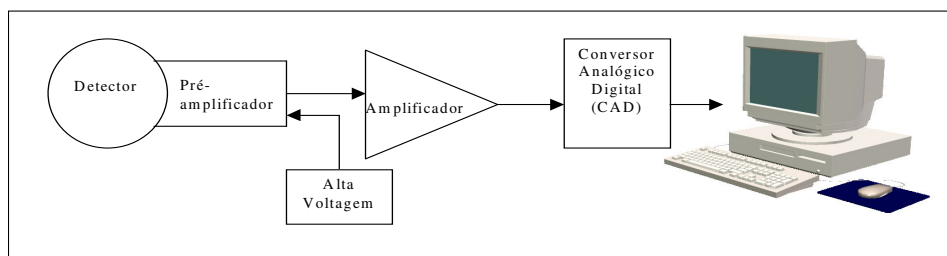


Figura 10 – Representação esquemática de um espectrômetro gama.⁵¹

(ICP/AES)- Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

A Espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (do *Inductive Coupled Plasma – Atomic Emission Spectrometry: ICP-AES*) surgiu na década de 60 com os trabalhos pioneiros do inglês Greenfield (1964) e os americanos

⁵¹ Sabino, C. V. S.; Neves, M. J.; Menezes, M. A. B. C.; *Programa de formação básica em radioquímica*, CDTN: Belo Horizonte, 1998, v.1.

Fassel e Wendt (1965),⁵¹ que utilizaram pela primeira vez uma fonte de plasma com acoplamento indutivo (ICP) para fins analíticos.⁵² Em 1975, foi introduzido no mercado o primeiro espectrômetro de emissão ótica com fonte de plasma induzido (ICP-AES). Desde então a técnica se transformou numa poderosa ferramenta analítica para determinação de metais, semi-metais e não-metais em diversos tipos de amostras.⁵³ Na década de 80, com o desenvolvimento e aceitação da ICP/AES como técnica analítica, inúmeros trabalhos começaram a surgir na área de determinação dos elementos terras raras em vários tipos de amostras.⁵² A ICP/AES é uma técnica relativamente simples do ponto de vista analítico: permitindo excelentes limites de detecção, boa precisão e exatidão e mínimos efeitos de matriz; tendo se tornado ao longo dos anos uma das técnicas mais versáteis pela possibilidade de análise química de diversos materiais,^{52,54} tais como rochas, minerais, solos, sedimentos, água, ar, plantas, ligas entre outros, e possibilitando aplicações em áreas como geoquímica, mineralogia, agricultura, ecologia, química, meio ambiente e todo o setor industrial.^{52,54}

Um plasma pode ser definido como uma nuvem de gás parcialmente ionizado e com elevada temperatura, sendo que normalmente o gás utilizado é o argônio, que se ioniza em um campo elétrico forte por uma corrente direta ou por radiofrequência. Ambos os tipos de descarga produzem um plasma, o plasma de corrente direta (*Direct Current Plasma-DCP*) ou o plasma de acoplamento indutivo (*Inductively Coupled Plasma-ICP*). As fontes de plasma operam com temperaturas de 7000-15000 K e densidade eletrônica de $1 - 3 \times 10^{15} \text{ e}^-/\text{cm}^3$.^{53,54} O plasma se forma no início da operação com auxílio de uma centelha de alta voltagem, onde o argônio é ionizado para tornar-se condutor, o que desencadeia uma avalanche de colisões com um rápido aumento de temperatura. Nesse tipo de excitação predomina uma população de átomos ionizados sobre átomos neutros, favorecendo a obtenção de limites de detecção muito baixos de 0,1 a 1000 µg/mL, sendo que a produção do espectro se dá pela nebulização da amostra em solução no interior do plasma de argônio.⁵³ Com exceção dos halogênios, dos gases nobres, do oxigênio e do nitrogênio praticamente todos os outros elementos da tabela periódica podem ser determinados por ICP/AES.⁵⁵

⁵² Cota, R. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasília, 1998.

⁵³ Vandecasteele, C.; Block, C. B.; *Modern Methods for Trace Element Determination*, Jhon Wiley: Baffins Lane, 1993.

⁵⁴ Daftsis, E. J.; Zachariadis, G. A.; *Microchim. Acta* **2008**, *160*, 405.

⁵⁵ Gaudrey, G. A.; Delmas, R.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2007**, *271*, 159.

I.6 – RADIOATIVIDADE

Em 1900, o físico neozelandês Ernest Rutherford e o físico francês Pierre Curie identificaram, de forma independente e quase simultaneamente, dois tipos distintos de emissões oriundas dos elementos radioativos. Essas radiações foram denominadas de partículas alfa (α) e beta (β). No mesmo ano, o físico francês Paul U. Villard identificou outra espécie de radiação eletromagnética, que também era emitida pelos elementos radioativos, que denominou radiação gama (γ).^{23,56,57} Em 1903, Rutherford propôs a existência do núcleo atômico, e verificou posteriormente que a radioatividade com suas emissões α , β e γ era um fenômeno que ocorria com os núcleos instáveis de alguns elementos químicos.^{23,57} Atualmente os elementos radioativos são utilizados na biologia, química, física, medicina, geologia, engenharia, agricultura e na indústria.⁵⁷ Assim define-se a radioatividade como uma desintegração espontânea de núcleos atômicos mediante a emissão de partículas subatômicas chamadas partículas alfa e beta, e de radiações eletromagnéticas denominadas raios X e gama.^{23,57}

Raios X

É a radiação eletromagnética de alta energia que tem origem em transições eletrônicas das camadas internas na eletrosfera, ou no freamento de partículas carregadas no campo eletromagnético do núcleo atômico ou dos elétrons.⁴¹

Radiação beta (β)

É o termo usado para descrever elétrons (*negatrons e pósitrons*) de origem nuclear, carregados positiva (β^+) ou negativamente (β^-) sendo que sua emissão constitui um processo comum em núcleos de massa pequena ou intermediária que possuem excesso de nêutrons ou de prótons em relação à estrutura estável correspondente. A Figura 11 ilustra o processo de decaimento beta.⁵⁸

⁵⁶ Mazon, J. J.; Gerbaule, A.; *Radiotherapy and Oncology* **1998**, 49, 205.

⁵⁷ Xavier, A. M.; Lima, A. G.; Vigna, C. R. M.; Verbi, F. M.; Gonçalves, G.; *Quim. Nova* **2007**, 30, 83.

⁵⁸ Tauhata, L.; Salati, I. P. A.; Ivan P.A., Di Prinzio, R.; Di Prinzio, A. R.; - *Radioproteção e Dosimetria – Fundamentos*, CNEN: Rio de Janeiro, 2003.

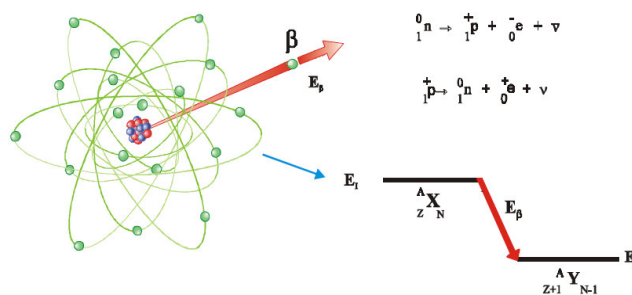


Figura 11 – Emissão beta (β).⁵⁸

Emissão beta negativo (β^-): Ocorre quando um núcleo tem excesso de nêutrons em seu interior e falta de prótons, o mecanismo de compensação ocorre através da transformação de um nêutron em um próton mais um elétron, que é emitido no processo de decaimento. O núcleo inicial transforma-se de uma configuração ${}^A_Z X$ em ${}^A_{Z+1} Y$, sendo que a única alteração é o aumento de uma carga positiva no núcleo.^{58,59}

O neutrino ν e o anti-neutrino $\bar{\nu}$: São as partículas que dividem com o elétron emitido a distribuição da energia liberada pelo núcleo no processo de decaimento. Sendo que o neutrino ν está presente na emissão β^+ e do anti-neutrino $\bar{\nu}$ na emissão β^- . *O neutrino é uma partícula sem carga, de massa muito pequena em relação ao elétron, sendo, por esse motivo de difícil detecção.*⁵⁸

Emissão beta positivo (β^+): A emissão de radiação tipo β^+ provém da transformação de um próton em um nêutron, assim simbolizada: ${}^+_1 p \rightarrow {}^0_1 n + {}^+_0 e + \nu$

O núcleo inicial ${}^A_Z X$ após a transformação do próton resulta em ${}^A_{Z-1} Y$. A partícula beta positiva, chamada de **pósitron** tem as mesmas propriedades de interação que o elétron negativo. O pósitron após transferir sua energia cinética adicional ao meio material de interação captura um elétron negativo, forma o positrônio que posteriormente se aniquila gerando duas radiações gama de energia 0,511 MeV cada, emitidas em sentidos contrários.⁵⁸

Normalmente a emissão β ocorre deixando um excesso de energia no núcleo, que então, emite radiação gama para descartar o excesso de energia. Em alguns casos, a transição β é suficiente para o núcleo alcançar o estado de energia fundamental. Neste

⁵⁹ <http://www.cnen.gov.br/ensino/apostilas/radio.pdf>, acessada em Setembro 2009.

caso, ocorre somente a emissão β e o nuclídeo emissor é denominado de emissor β puro.^{45,58} A Tabela 1 traz exemplos de alguns desses nuclídeos.

Tabela 1- Emissores Beta puros.⁵⁸

Nuclídeo	Meia-Vida	Energia Max (Mev)
^3H	$(12,34 \pm 0,02)$ a	0,01862
^{14}C	(5370 ± 40) a	0,565
^{32}P	$(14,28 \pm 0,02)$ d	1,7104
^{33}P	$(25,56 \pm 0,07)$ d	0,2485
^{35}S	$(87,44 \pm 0,07)$ d	0,1675
^{36}Cl	$(3,01 \pm 0,03) \cdot 10^5$ a	0,7095
^{45}Ca	(163 ± 1) d	0,2569
^{63}Ni	$(100,1 \pm 2,0)$ a	0,0669
^{90}Sr	$(28,15 \pm 0,1)$ a	0,546
^{99}Tc	$(2,14 \pm 0,08) \cdot 10^5$ a	0,2936
^{147}Pm	$(2,6324 \pm 0,0004)$ a	0,2247
^{204}Tl	$(3,79 \pm 0,02)$ a	0,7634

a = anos e d = dias

Radiação alfa (α)

Núcleos atômicos instáveis, geralmente de elevada massa atômica, emitem radiação alfa, que é constituída por dois prótons e dois nêutrons (núcleo de ^4He), Figura 12. A cada emissão de partícula alfa pelo núcleo instável sua massa diminui 4 unidades, e libera uma grande quantidade de energia. Em geral os núcleos alfa-emissores têm número atômico elevado, e para alguns deles a emissão pode ocorrer espontaneamente.^{58,59}

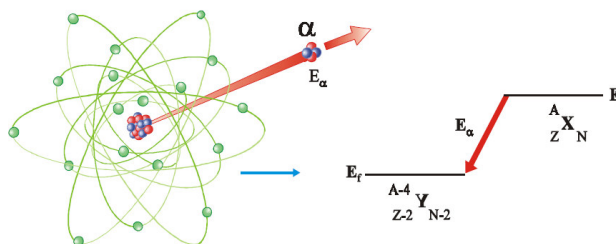


Figura 12 - Representação da emissão de uma partícula α por um núcleo.⁵⁸

Emissão gama (γ)

Quando um núcleo decai por emissão de radiação alfa ou beta, geralmente os núcleos resultantes desse processo estão fora da configuração de equilíbrio, ou seja, estão alocados em estados excitados.^{45,58} Assim, para atingir o estado fundamental, emite a

energia excedente sob a forma de radiação eletromagnética, denominada radiação gama (γ), conforme é ilustrado na Figura 13.

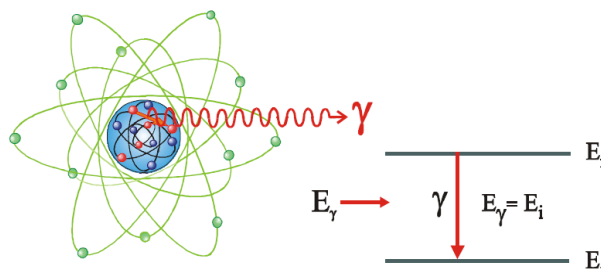


Figura 13 – Representação da emissão da radiação gama pelo núcleo.⁵⁸

Os núcleos instáveis de uma mesma espécie (mesmo elemento químico) e de massas diferentes, denominados **radioisótopos**, não realizam todas as mudanças ao mesmo tempo. As emissões de radiações são feitas de modo imprevisto e não se pode prever o momento em que um determinado núcleo irá emitir radiação. Entretanto, para a grande quantidade de átomos existente em uma amostra é razoável esperar-se certo número de emissões em cada segundo. Essa “**taxa**” de transformações é denominada **atividade** da amostra. A atividade de uma amostra com átomos radioativos (ou fonte radioativa) é medida em Becquerel (**Bq**) que corresponde a uma desintegração por segundo. Uma unidade mais antiga é o Curie (Ci) que é o número de transformações por segundo em um grama de ^{226}Ra , que é de $3,7 \times 10^{10}$. Sendo assim um **Ci** = $3,7 \times 10^{10}$ Bq.

Como citado anteriormente, um núcleo com excesso de energia tende a estabilizar-se, emitindo partículas alfa ou beta. Em cada emissão de uma dessas partículas há uma variação do número de prótons no núcleo, isto é, o elemento se transforma em outro de comportamento químico diferente. Essa transformação é conhecida como **decaimento radioativo**.^{45,58}

Meia-Vida: Cada elemento radioativo, seja natural ou obtido artificialmente, decai a uma velocidade que lhe é característica. Para se acompanhar a duração (ou a “vida”) de um elemento radioativo foi preciso estabelecer uma forma de comparação, a meia-vida do elemento.⁵⁸ A Meia-vida é o tempo necessário para a atividade de um elemento radioativo ser reduzida à metade da atividade inicial.^{45,58} Isso significa que, para cada meia-vida que passa, a atividade vai sendo reduzida à metade da anterior, até atingir um

valor insignificante, que não permite mais distinguir suas radiações das do meio ambiente. Em muitas fontes radioativas utilizadas em laboratórios de análise e pesquisa, após dez meias vidas, atinge-se esse nível. Entretanto, não se pode confiar totalmente nessa “receita” e sim numa medida com um detector apropriado, pois, nas fontes usadas na indústria e na medicina, mesmo após dez meias-vidas, a atividade da fonte ainda é geralmente muito alta.^{45,58}

Dentre os traçadores radioativos, amplamente utilizados nos estudos de reservatórios de petróleo, o trítio, na forma de água tritiada, é considerado o traçador ideal. Os traçadores beta ^{14}C e ^{35}S são muito utilizados, e poucos radiotraçadores gama têm sido testados, entre eles os complexos hexacianocobaltato(III) de potássio - $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ - com ^{57}Co e ^{60}Co , e complexos de EDTA com ^{51}Cr .^{18,21}

I.7 - COEFICIENTE DE DISTRIBUIÇÃO ÁGUA/ROCHA (K_d) E COEFICIENTE DE PARTIÇÃO ÁGUA/ÓLEO (P)

I.7.1- Determinação do coeficiente de distribuição entre água e rocha (K_d)

O coeficiente de distribuição (K_d) é amplamente utilizado para avaliar o potencial de sorção de espécies dissolvidas em contato com fases sólidas naturais. As metodologias comumente usadas para estimativa dos valores de K_d são: método de batelada em laboratório, método de batelada *in situ*, método de deslocamento ou coluna, método de modelagem de campo e método de partição entre água e uma fase orgânica.⁶⁰ As suposições nas quais cada método se baseia são diferentes, conseqüentemente, os valores de K_d para um dado sistema que foram medidos por métodos diferentes têm geralmente valores variando sobre uma faixa de magnitudes.⁶⁰ O K_d não é capaz de fornecer informação a respeito do mecanismo responsável pelo processo de sorção, além de ser válido apenas para processos rápidos e reversíveis. Entretanto, o uso do K_d é conveniente porque, além de ser facilmente medido, conceitualmente direto e matematicamente simples, permite comparar diferentes sorvatos e ou sorventes. Um valor de K_d baixo indica que a maior parte do sorvato está em solução, enquanto que um valor alto reflete grande afinidade do mesmo pelo sorvente.⁶¹

⁶⁰ IAEA; *Radiotracer applications in industrial processing, oil and geothermal reservoirs – a guidebook*; Viena, 2002. Cap.6.

⁶¹ Soares, M. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.

O coeficiente de distribuição é um modelo empírico que propõe a existência de uma relação linear entre a quantidade de um composto químico sorvido em uma superfície sólida e a concentração do mesmo remanescente em solução,^{60,62} pode ser obtido segundo a Equação 1:

$$K_d = \frac{C_l}{C_s} \quad \left(K_d [=] \frac{mg}{mL} \right) \quad \text{Eq. (1)}$$

onde C_l é a concentração volumétrica do soluto na fase líquida ($mg_{\text{sólido}} / mL_{\text{líquido}}$) e C_s a concentração em massa na fase sólida ($mg_{\text{sólido}} / mg_{\text{sólido}}$), e é quantificado em função do atraso do traçador em relação à água, utilizando-se a Equação 2 (referência) :

$$K_d = \frac{\eta(1-R)}{\rho_B} \quad \text{Eq. (2)}$$

Onde η é a porosidade da matriz da rocha, ρ_B é a densidade aparente da matriz e R o fator de retardo, dado pela relação entre as velocidades do traçador e do líquido.

Deste modo:

$$R = \frac{V_{\text{traçador}}}{V_{\text{líquido}}} = \frac{L/\bar{t}_s}{L/\bar{t}} = \frac{\bar{t}}{\bar{t}_s} \quad \text{Eq. (3)}$$

Onde V é velocidade superficial dos escoamentos, L é o comprimento do corpo de prova, \bar{t} e \bar{t}_s são os tempos médios de residência do líquido e do traçador sendo testado, respectivamente, medidos pelas respostas do traçador de referência e do traçador pesquisado no teste em corpo de prova.⁶²

O valor de \bar{t} está relacionado com o volume de poros por:

$$\bar{t} = \frac{\text{Volume poroso}}{\text{Vazão}} \quad \text{Eq. (4)}$$

Assim, conhecendo-se \bar{t} e \bar{t}_s obtém-se R , e conhecendo-se η , ρ_B e R obtém-se K_d .

⁶² Strandberg, J.; Fortkamp, U; *Investigations on methods for site specific determination of the partition coefficient – K_d , for contaminants in soil*. Swedish Environmental Research Institute, Estocolmo, 2005.

I.7.2 - Determinação do coeficiente de partição água/óleo (P)

O coeficiente de partição (P), constante de distribuição ou taxa de partição, de uma determinada espécie química é definido como sendo o logaritmo do coeficiente de partição que é a razão entre as concentrações que se estabelecem nas condições de equilíbrio de uma substância química,^{63,64,65} quando dissolvidas em sistema constituído por uma fase orgânica e uma fase aquosa.^{66,67} Sendo que esta relação pode ser expressa:

$$P = \frac{[orgânica]}{[aquosa]} \quad \text{Eq. (5)}$$

Em que P é o coeficiente de partição do composto analisado; [orgânica] é a concentração do composto na fase orgânica nas condições de equilíbrio; [aquosa] é a concentração da substância na fase aquosa nas condições de equilíbrio.^{67,68}

O coeficiente de partição *n*-octanol/água (P) normalmente é usado como um parâmetro físico-químico de lipofilia.⁶⁹ Pode-se então, definir a lipofilia (*lipophilicity*, em inglês) conforme a IUPAC: “*representação da afinidade de uma molécula ou de um fragmento por ambiente lipofílico. É comumente medida por seu comportamento de distribuição em um sistema bifásico, seja líquido-líquido (e.g. coeficiente de partição em octanol/água) ou sólido-líquido (retenção por métodos cromatográficos diversos)*”.⁷⁰

De fato, a descrição mais comum de lipofilia é dada pelo logaritmo do coeficiente de partição (log P), determinado a partir dos líquidos imiscíveis água e 1-octanol.^{69,71}

Sendo assim o coeficiente de partição é calculado de acordo com a Equação 6:

$$P = \frac{A_0 - A_1}{A_1} \times \frac{V_a}{V_o} \quad \text{Eq. (6)}$$

onde:

A_0 = absorvância inicial

A_1 = absorvância após o equilíbrio das fases

V_a = volume da fase aquosa

V_o = volume de octanol

⁶³ Donnici, Montanari.; Nogueira.; *Ver. Virtua Quim.* **2009**.

⁶⁴ Wermuth, C. G.; *The Practice of Medicinal Chemistry*, New York, 1996.

⁶⁵ Hansch, C.; Sammes, P. G.; Taylor, J. B. *Comprehensive Medicinal Chemistry- Quantitative Drug Design*, New York, 1990, vol. 4, p. 1-31.

⁶⁶ Tavares, L. C.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 631.

⁶⁷ Berthold, A.; Broch, S. C.; *J. Chromatogr. A* **2004**, 1037, 3.

⁶⁸ ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/Testing-Methods/ANNEXV/A08web1992.pdf, acessada em Dezembro 2009.

⁶⁹ Saghale, L.; Hider, R.; Mostafavi, S. A.; *DARU* **2003**, 11, 1.

⁷⁰ Sant'Anna, C. M. R.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 505.

⁷¹ Hitzel, I.; Watt, A. P.; Locker, K. L.; *Pharm. Res.* **2000**, 11, 1389.

Entre os diversos métodos disponíveis para a determinação de coeficientes de partição podemos citar o método “*shake-flask*”, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), cromatografia em camada delgada (CCD), eletroforese capilar (EC), métodos potenciométricos e métodos computacionais (cálculos teóricos).⁶⁶

O “*shake-flask*” foi o primeiro e ainda é um dos métodos experimentais mais usados para determinação do coeficiente de partição, e consiste na determinação da concentração de um composto por um método analítico, onde se agita o recipiente contendo a mistura bifásica de solventes (geralmente água e solvente orgânico imiscível) e determina-se a concentração do soluto, que depois de atingido o equilíbrio, se encontra distribuído nestas duas fases, aquosa e orgânica, não miscíveis entre si.^{67,69,70} Apesar do método “*shake-flask*” ser considerado como padrão na determinação de log P, ele apresenta diversos inconvenientes, dentre os quais:^{67,69} tempo de experimento elevado; necessidade de pré-saturação de ambas as fases; o tempo para que certos equilíbrios sejam atingidos pode ser longo; a amostra deve estar pura; dificuldades na determinação do log P de moléculas com lipofilia muito alta ou muito baixa ($-3,0 < \log P < 3,0$); formação de micelas e emulsões na fase aquosa.^{67,69}

Devido às desvantagens do método “*shake-flask*”, especialmente o longo tempo de execução, os pesquisadores começaram a buscar outras metodologias para determinação de coeficiente de partição, metodologias que são chamadas de indiretas. Parâmetros obtidos através de métodos cromatográficos (cromatografia líquida, em camada delgada ou em papel), também podem fornecer informações quantitativas sobre a lipofilia das moléculas. O parâmetro lipofílico cromatográfico, pode ser fornecido pela cromatografia em camada delgada (CCD) ou em papel, denominado R_M , é definido pela Equação 7:^{66,72}

$$R_M = \log (1/R_f - 1) \quad \text{Eq. (7)}$$

onde, R_f é o fator de retenção do composto quando eluído em um determinado solvente ou combinação de solventes. O valor de R_f é obtido através da medida do deslocamento do composto ao longo da fase estacionária, dividido pelo deslocamento do eluente. Nas medidas de R_M em fase reversa, os sistemas desenvolvidos frequentemente consistem de papel ou placa de camada delgada, impregnados com uma fase lipofílica (parafinas, oleato de etila, octanol, etc) e uma fase móvel constituída de água e um ou mais solventes com polaridades variadas.^{66,72} O parâmetro R_M possui as mesmas

⁷² Cardoso, M. G.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1995.

propriedades aditivas e constitutivas que o $\log P$. Se o $\log P$ fosse substituído por R_M , várias adições de um determinado substituinte na molécula deveria aumentar ou diminuir a lipofilia da molécula de forma constante.⁷² As vantagens destacáveis advindas da utilização de R_M como parâmetro lipofílico são a simplicidade e rapidez de análise, o uso de pequena quantidade de amostra que não precisa estar pura e capacidade de medição de lipofilia muito alta ou muito baixa ($-3 < \log P < +3$). Por outro lado, este método apresenta como desvantagem a necessidade de homogeneidade das placas usadas, porém, mesmo as comerciais de sílica comuns não são totalmente uniformes.⁷²

Análise por injeção em fluxo (FIA)

A análise por injeção em fluxo (FIA), considerada uma variação moderna do método “*shake-flask*”, é também usada para determinar o coeficiente de partição (P).⁶⁶ Trata-se de um método bastante simples no qual as duas fases líquidas passam através de um tubo delgado em forma de serpentina, com posterior convergência através de uma junção em forma de “Y” (Figura 14), resultando em segmentos alternados (células), de curto comprimento, de cada fase injetada na serpentina.⁷³ O percurso espiralado na serpentina cria uma circulação interna em cada célula que, aliada à elevada superfície de contato favorece a partição. Este arranjo fornece um procedimento simples e eficiente para a medida do coeficiente de partição, onde o resultado é obtido em menos de 4 minutos e utilizando pouca amostra.^{66,73,74}

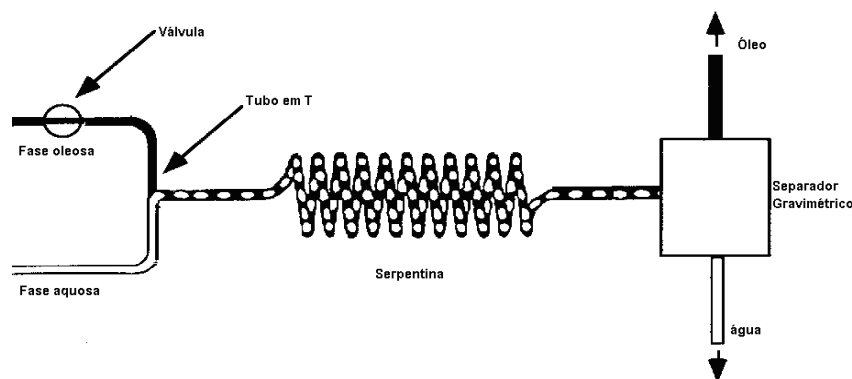


Figura 14 - Esquema de um sistema FIA utilizado para medidas de P .⁷³

⁷³ Zemel, B.; *Tracers in the oil field* Elsevier: Amsterdam, 1995.

⁷⁴ Rocha, F. R. P.; Martelli, P. B.; Reis, B. F.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 119.

Sistemas de análise em fluxo, particularmente os sistemas de análise por injeção em fluxo denominada FIA (*Flow Injection Analysis*), têm sido utilizados principalmente para a mecanização/automação de análises químicas.⁷³ A definição do termo FIA surgiu pioneiramente nos trabalhos de Ruzicka e Hansen: “Análise por injeção em fluxo é baseada na introdução de uma amostra líquida dentro de um fluido carreador não segmentado constituído por um líquido adequado que se move continuamente até um detector. A amostra introduzida forma uma zona, que é transportada até o detector que continuamente registra a absorbância, potencial de eletrodo, ou outro sinal analítico que continuamente muda com a passagem da amostra pela célula de fluxo.”⁷⁵

Os componentes fundamentais para montagem de um sistema do tipo FIA estão esquematizados na Figura 15, destacando-se os seguintes módulos:⁷⁶

- Segmentador de solventes, através do qual ocorre a confluência de duas linhas de transmissão, por onde são propelidas as fases orgânica e aquosa, devendo gerar segmentos regulares e alternados das duas fases imiscíveis;
- Bobina de extração, que recebe o fluxo proveniente do segmentador, constituindo o local onde ocorre a transferência das espécies de interesse de uma fase para outra;
- Separador de fases, localizado após a bobina de extração, que reagrupa os segmentos de cada fase, recuperando as fases imiscíveis em linhas de transmissão distintas para posterior detecção.⁷⁶

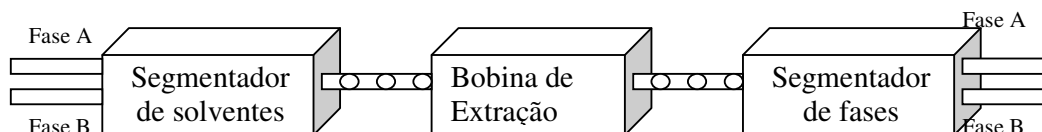


Figura 15 - Operações básicas encontradas em extração líquido-líquido por análise em fluxo.⁷⁶

I.8 - MÉTODOS DE ANÁLISE

I.8.1 - Análise termogravimetria (TG) e análise termica diferencial (DTA)

Na análise termogravimétrica (TG) a massa de uma substância é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida à programação controlada de temperatura.^{77,78,79} As medidas são feitas usando-se uma termobalança, a qual consiste de uma microbalança eletrônica, um forno de temperatura programável e

⁷⁵ Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Flow Injection Analysis*; 2ª ed., John Wiley & sons; New York, 1988.

⁷⁶ Facchin, I.; Pasquini, C.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 60.

⁷⁷ Shriver & Atkins.; *Química inorgânica*, 4ed., Bookman : Porto Alegre 2008, Cap. 6.

⁷⁸ Aiken, A. C.; DeCarlo, P. F.; Jimenez, J. L.; *Anal. Chem.* **2007**, 79, 8350.

⁷⁹ Fonseca, M. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

um controlador que permite que a amostra seja simultaneamente aquecida e pesada (Figura 16).^{77,80}

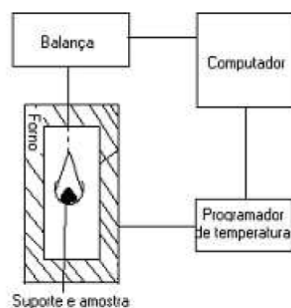


Figura 16 - Diagrama de blocos da termobalança.⁸⁰

O método de análise térmica mais empregado é a análise térmica diferencial (DTA). Nesta técnica a temperatura da amostra é comparada com a de um material de referência, enquanto ambas são submetidas ao mesmo processo de aquecimento.⁷⁷ Durante a ocorrência de alguma transição de fase da amostra, sua temperatura (T_A) não varia e ela pode absorver energia em forma de calor (transformação endotérmica) ou liberar energia (transformação exotérmica). A medida da diferença de temperatura entre o material a referência durante transições de fase, é o princípio básico de funcionamento de um equipamento DTA.⁸⁰

1.8.2 – Difração de raios-x (DRX)

Este método permite a determinação inequívoca das posições dos átomos e íons que constituem um composto iônico ou sólido e, assim, permite a descrição das estruturas em termos de detalhes tais como comprimento de ligação, ângulos e posições relativas de íons e moléculas numa célula unitária.⁷⁷

Na maior parte dos sólidos (cristais), os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X. Ao incidir um feixe de raios X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 8) (Figura 17), a qual

⁸⁰ Dorico, E.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.

estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):^{77,81}

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Eq. (8)}$$

Onde n: número inteiro

λ : comprimento de onda dos raios X incidentes

d: distância interplanar

θ : ângulo de difração

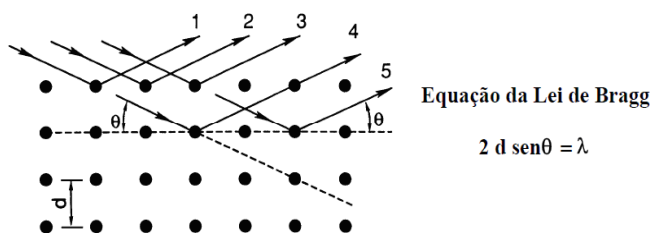


Figura 17 - Difração de raios X e a equação de Bragg.⁸²

Existem duas técnicas de difração de raios X: o **método do pó**, no qual os materiais que serão analisados estão em uma forma policristalina, consistindo de milhares de cristalitos com dimensões de poucos micrômetros ou menos, e a **difração de monocristal**, onde o composto se apresenta como monocristal com dimensões de várias dezenas de micrômetros ou maior.⁷⁹

Difração de raios X de pó: Este método é usado para identificação de fases e para determinação dos parâmetros e do tipo de rede. A amostra a ser utilizada encontra-se pulverizada e contendo um grande número de cristalitos muito pequenos, geralmente com dimensões de 0,1 a 10 μm e orientados aleatoriamente.^{79,81}

Muitos dados de difração de pó de compostos orgânicos, organometálicos e inorgânicos foram compilados em um banco de dados pelo comitê Conjunto para padrões de Difração do Pó (JCPDS). Este banco de dados, que contém mais de 50.000 padrões individuais de difração de pó, pode ser usado como uma biblioteca de impressão digital para identificar um material desconhecido a partir somente do seu padrão de difração do pó.⁷⁷

⁸¹ Albers, A. P. F.; Melchiades, F. G.; Machado, R.; Baldo, J. B.; Boschi, A. O.; *Cerâmica* **2002**, 48, 34.

⁸² http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf, acessada em Abril 2010.

I.8.3 - Espectrometria de massas com ionização por electrospray (IES-EM ou Electrospray ionization – mass spectrometry: ESI-MS)

A espectrometria de massas é usada para identificação de compostos desconhecidos, quantificação de materiais conhecidos e elucidação das propriedades químicas e estruturais das moléculas. Um espectrômetro de massas é constituído por uma fonte de íons, um separador ou filtro de massas – na realidade, massa/carga (m/z) – e um detector.^{83,84}

A etapa de ionização é aquela com maior número de possibilidades para obtenção de diferentes tecnologias com diferentes aplicações devido à grande variedade de tipos de amostras e espécies de interesse, sendo que as metodologias mais comuns são a ionização eletrônica e a ionização química. A técnica mais recente e utilizada é a denominada como ionização por “*electrospray*” que surgiu como uma alternativa para geração de íons em espécies pouco voláteis presentes em fase líquida. A produção dos íons se dá a partir da dispersão de gotas altamente carregadas à pressão atmosférica seguida de condições que permitam a evaporação da gota. Embora seja normalmente considerada como uma fonte de ionização, o “*electrospray*” é, na realidade, um processo de transferência de íons pré-existentes em solução para a fase gasosa.⁸⁵ Basicamente são três as características que fazem com que a ionização por “*electrospray*” seja considerada uma técnica distinta das outras técnicas de ionização: i) a capacidade de produzir íons com carga elevada, reduzindo assim a razão m/z , possibilitando a análise de compostos com grandes massas moleculares; ii) as amostras analisadas são introduzidas em solução, possibilitando o acoplamento com várias técnicas de separação; iii) o “*electrospray*” é uma técnica de ionização suave o que preserva as interações covalentes das moléculas na fase gasosa.^{83,85}

A principal vantagem do “*electrospray*” sobre estas outras técnicas é que a dessolvatação ocorre gradualmente em temperaturas relativamente baixas (tipicamente, de temperatura ambiente até 80 °C), de forma a não gerar fragmentos nem moléculas ionizadas. Assim, muitos dos íons gerados na fase gasosa mantêm exatamente a mesma estrutura e carga das espécies em solução, o que é perfeito para análise de espécies não voláteis e para estudos de especiação.^{84,85}

⁸³ http://www.dqb.fc.ul.pt/docentes/fduarte/espectrometria_de_massa_de_elect.htm. acessada em Abril 2010.

⁸⁴ Crotti, A. E. M.; Vessicchi, R.; Lopes, J. L. C.; Lopes, N. P.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 287.

⁸⁵ Moraes, M. C. B.; Lago, C. L.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 556.

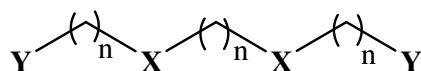
II. OBJETIVOS, RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVAS

O objetivo geral deste trabalho consiste no planejamento e desenvolvimento de novos agentes traçadores do tipo complexos de ligantes carboxílicos com lantanídeos para uso em reservatórios de petróleo, pesquisa de relevância e de grande atualidade e interesse principalmente no Brasil, devido ao enorme crescimento da produção petrolífera em nosso país com a descoberta das grandes jazidas no dito “pré-sal”.

Como visto na revisão bibliográfica apresentada no Capítulo anterior, existem diversos tipos de traçadores, em especial alguns íons metálicos complexados com ânions que formam complexos carregados negativamente, que são traçadores não absorvíveis pela formação rochosa do reservatório de petróleo. Os íons lantanídeos formam complexos de alto caráter iônico com alguns ligantes orgânicos, e cabe destacar que alguns íons lantanídeos como o európio e o térbio apresentam também propriedades de fluorescência, por isso esses complexos a partir desses lantanídeos são aplicáveis também como traçadores fluorescentes. Dentre os diversos ligantes orgânicos que são utilizados na síntese de compostos de coordenação de íons lantanídeos, os ligantes tridentados derivados de ácidos carboxílicos têm se destacado por apresentarem excelente aplicabilidade em experimentos *in situ*.⁴²

Cabe contextualizar a potencialidade e a exequibilidade das propostas de pesquisa deste projeto visando ao desenvolvimento de novos traçadores petroquímicos. Observando-se diversos artigos científicos, como os citados no artigo de revisão de nosso grupo²¹ e que relatam vários estudos baseados em complexos de ligantes carboxílicos com lantanídeos, desde que o disprósio, európio e índio quando complexados com os ácidos etilenodiamino tetraacético (EDTA), dietilenotriaminopentacético (DTPA) e 1,4,7,10-tetraazaciclododecano-1,4,7,10-tetraacético (DOTA) (Figura 8) têm formado complexos úteis como traçadores em experimentos *in situ*.²¹ Cabe destacar os estudos de traçadores em reservatórios de petróleo, tanto de complexos com o hexacianocobaltato(III) de potássio $K_3[Co(CN)_6]$ - com ^{57}Co e ^{60}Co quanto os complexos de EDTA com ^{51}Cr .^{18,21} Ressaltam-se também os estudos com íons lantanídeos e o índio, complexados com ácidos poliaminocarboxílicos, como por exemplo: disprósio, európio e índio complexados com EDTA, DTPA e HEDTA (ácido hidroxietil-etilenodiaminotriacético) utilizados em alguns experimentos como traçador *in situ*. Os resultados experimentais obtidos indicam que tais complexos são excelentes traçadores e muito estáveis para reservatórios geotérmicos e de petróleo.²¹

Além do mais, a estrutura geral dos compostos propostos para serem utilizados como traçadores é simples, pois são compostos simétricos e facilmente sintetizados. Pela possível polifuncionalização destes, podemos através de reações simples e por métodos clássicos e eficientes introduzir grupos funcionais específicos na molécula onde eles apresentam similaridade com “*dendrons*” ou precursores dendriméricos (**PD**) (Figura 18). Os derivados estudados na presente tese de doutorado, enumerados como **PDH1** a **PDH4**, **PDL1** a **PDL4**, foram planejados racionalmente e estes precursores dendriméricos (**PD**) foram submetidos como ligantes à reação de complexação com íons lantanídeos (La, Eu, Tb e Dy) gerando complexos com lantanídeos (**PD-Ln**).



Y= CO₂H traçadores hidrossolúveis Y= CO₂R- traçadores lipossolúveis

X= 35-S; traçadores radioativos X= S, N

Figura 18 – Possíveis funcionalizações de precursores dendriméricos .

Os traçadores estudados neste trabalho podem ser divididos em dois tipos: **1) PDH**, os hidrossolúveis que devem ser dispersos na emulsão petróleo-água e são utilizados principalmente para o conhecimento da intercomunicabilidade dos diferentes poços de petróleo e **2) PDL**: os lipossolúveis que devem ser mais dispersos na fase do petróleo e que podem ser facilmente utilizados para o conhecimento da quantidade de óleo do poço. É bom ressaltar que estruturas muito similares serão estudadas para ambos os casos. Entretanto, a diferença entre maior hidrossolubilidade e lipossolubilidade será efetuada pelos derivados de ácidos tiadicarboxílicos no primeiro caso (**PDH**) e o estudo dos ésteres correspondentes no segundo caso (**PDL**), além do mais a lipofilia de todos os compostos estudados será quantificada através de métodos específicos para sua avaliação (“*shake-flask*”, FIA e CCD).

É digno de nota que dentre os complexos a serem estudados, **até onde podemos verificar, somente os complexos com DTPA já são descritos na literatura, todos os outros complexos são inéditos.**

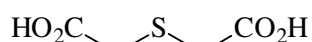
A potencialidade, o escopo e a larga aplicabilidade dos traçadores para petroquímica no presente trabalho também alcança o estudo com traçadores radioativos, pois além do trítio que é o traçador mais comum se tem a descrição de estudos com ¹⁴C e ³⁵S, particularmente, destacando-se a marcação do SCN⁻ no tiocianato de potássio. Tal metodologia foi desenvolvida também no Brasil e com participantes de nosso grupo de

pesquisas, com a geração de resultados promissores em projeto recente entre a PETROBRÁS e o CDTN-MG. Assim, também se pretende investigar a aplicabilidade de compostos organossulfurados do tipo sulfeto-ácidos e sulfetos-ésteres, marcados isotopicamente com ^{35}S , como novos traçadores petroquímicos isotópicos.

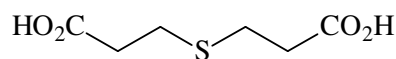
II. A- Objetivos Específicos:

Pode-se resumidamente definir os objetivos específicos nesta tese de Doutorado:

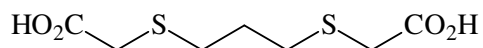
► Preparação e identificação espectrométrica (IV, RMN de ^1H e de ^{13}C), análise elementar (CHN), análise por espectrometria de massas com ionização electrospray (*ESI-MS*), das moléculas hidrossolúveis (**PDH**) como precursores dendriméricos funcionalizados com grupos sulfurados e carboxílicos para desenvolvimento de novos agentes quelantes para lantanídeos.



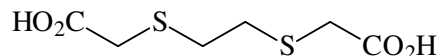
PDH-1



PDH-2

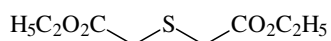


PDH-3

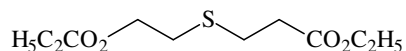


PDH-4

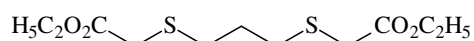
► Preparação e identificação espectrométrica (IV, RMN de ^1H e de ^{13}C), análise por espectrometria de massas com ionização electrospray (*ESI-MS*), das moléculas lipossolúveis (**PDL**) de precursores dendriméricos funcionalizados com grupos sulfurados e ésteres para desenvolvimento de novos agentes quelantes para lantanídeos.



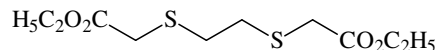
PDL-1



PDL-2



PDL-3



PDL-4

► Estudo da complexação do ácido dietilenotriaminopentacético (**DTPA**) com os íons lantanídeos (La, Eu, Tb e Dy), complexos **DTPA-Ln**, respectivamente, **DTPA-La**,

DTPA-Eu, DTPA-Dy e DTPA-Tb, para serem utilizados como traçadores ativáveis. E caracterização destes complexos DTPA-Ln por infravermelho (IV) de média e baixa frequência, análise elementar (CHN), difração de raios-x, análises térmicas (TG/DTA) e espectrometria de massas com ionização electrospray (*ESI-MS*).

► Estudo da complexação e caracterização por absorção no infravermelho (IV) de média e baixa frequência, análise elementar (CHN), difração de raios-x, análises térmicas (TG/DTA) e espectrometria de massas com ionização electrospray (*ESI-MS*) dos ligantes **PDH** com lantânio, európio, térbio, e disprósio (La, Eu, Tb e Dy), complexos **PDH-Ln**, para serem utilizados como traçadores ativáveis.

Complexos estudados:

◆ ácido-3-tia-pentanodióico (**PDH-1**) com lantanídeos - **PDH-1-Ln (PDH-1-La, PDH-1-Eu, PDH-1-Dy e PDH-1-Tb)**.

◆ ácido-4-tia-heptanodióico (**PDH-2**) com lantanídeos - **PDH-2-Ln (PDH-2-La, PDH-2-Eu, PDH-2-Dy e PDH-2-Tb)**.

◆ ácido-3,7-ditia-nonadióico (**PDH-3**) com lantanídeos- **PDH-3-Ln (PDH-3-La, PDH-3-Eu, PDH-3-Dy e PDH-3-Tb)**.

◆ ácido-3,6-ditia-octanodióico (**PDH-4**) com lantanídeos- **PDH-4-Ln (PDH-4-La, PDH-4-Eu, PDH-4-Dy e PDH-4-Tb)**.

► Determinação do logaritmo do coeficiente de partição octanol/água (log P) pelas metodologias “*shake-flask*”, análise por injeção em fluxo (FIA) e por Cromatografia em Camada Delgada (CCD), do ácido dietilenotriaminopentacético (**DTPA**) e dos derivados tiadicarboxílicos **PDH** e **PDL**, para a investigação prévia da maior ou menor lipofilia.

► Determinação do logaritmo do coeficiente de partição octanol/água (log P) pelas metodologias “*shake-flask*”, análise por injeção em fluxo (FIA) e cromatografia em camada delgada (CCD), dos complexos; ácido dietilenotriaminopentacético com lantanídeo-**(DTPA-Ln)** e ácido tiadicarboxílicos com lantanídeos- **PDH-Ln (PDH-1-Ln, PDH-2-Ln, PDH-3-Ln e PDH-4-Ln)**, para a averiguação prévia da maior ou menor lipofilia.

- ▶ Determinação do logaritmo do coeficiente de partição petróleo/água ($\log P$) pela metodologia da análise por injeção em fluxo (“Flow Injection Analysis” – FIA) dos complexos com ácido dietilenotriaminopentacético-lantanídeo - (**DTPA-Ln**) e ácido tiadicarboxílicos - **PDH-Ln** para avaliação da possibilidade de uso em reservatórios de petróleo.

- ▶ Determinação do coeficiente de partição dos complexos (**DTPA-Ln**) com fase sólida do aquífero por testes em corpos de prova.

- ▶ Síntese de derivados de **PDH** e **PDL** com marcação isotópica do átomo de enxofre com enxofre-35, respectivamente **PDH-1-S**, **PDH-2-S**, **PDL-1-S** e **PDL-2-S**, para possível uso como traçadores radioativos hidrossolúveis e lipossolúveis.

III - PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os solventes utilizados foram purificados por métodos descritos na literatura.¹⁷¹ Todos os reagentes utilizados, com exceção dos que tem sua preparação descrita, eram produtos comerciais ou disponíveis no laboratório e foram purificados quando necessário.

Todos os compostos preparados foram purificados e analisados pelas técnicas espectrométricas usuais (RMN de ^1H , RMN de ^{13}C e IV).

A determinação dos espectros de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de carbono-13 (RMN de ^{13}C) foi feita no espectrômetro Bruker, modelo DRX-200 (200 MHz) no Departamento de Química da UFMG. Os deslocamentos químicos (δ) são relatados em partes por milhão em relação ao tetrametilsilano (TMS), usado como padrão interno. Os solventes utilizados foram a água deuterada e o deuterocloroformio (CDCl_3).

Os espectros na região do infravermelho (IV), na faixa de 4000 e 400 cm^{-1} , foram obtidos em um espectrofotômetro da Thermo Scientific Nicolet 380 FT-IR. Os espectros na região de baixa frequência do infravermelho (IV) foram obtidos em um espectrofotômetro interferométrico Mattson Instruments Galaxy 3000 na faixa de 710 a 100 cm^{-1} , do Departamento de Química da UFMG. Os espectros dos sólidos foram obtidos com pastilhas de polietileno (Aldrich).

Os pontos de fusão foram determinados no aparelho digital Micro Química MQAPF-302, sem correção.

As análises por Espectrometria de Massas: por Ionização electrospray foram feitas em aparelho Thermoelectron da Thermo Scientific-LCQ FLEET no Departamento de Química da UFMG.

As análises elementares de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram efetuadas em uma analisador CHN da PerkinElmer do Departamento de Química da UFMG.

Na cromatografia em camada delgada utilizou-se cromatofolhas de alumínio com sílica-gel 60 F₂₅₄ da MERCK, e como revelador foi utilizado vapor de iodo.

¹⁷¹ Riddick, J. A. E Bunger, W. B.; *Organic Solvent – Physical Properties and Methods of Purification, Techniques of chemistry*, 3a ed., John Wiley & Sons: New York, 1970; Assumpção, R. M. V. E.; Morita, T.; *Manual de Soluções, Reagentes & Solventes*, Edgard Blücher: São Paulo, 1968.

Os espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis foram registrados no espectrofotômetro UV 2550 da Shimadzu, utilizando cubetas de quartzo de 10 mm de caminho óptico.

As análises de difração de raios-x foram efetuadas em um difratômetro de raios-x da Rigaku, modelo Geigerflex semi-automático, com monocromador de cristal curvo de grafite, tubo de cobre, no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN).

As análises térmicas foram realizadas, no Departamento de Química da UFMG, em uma termobalança da SHIMADZU modelo DTG-60H, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹ aquecidos sob atmosfera de ar sintético até 800 °C. Em todas as análises utilizou-se cadinhos de óxido de alumínio e uma massa de 3-5 mg.

As análises por injeção em fluxo (FIA) foram efetuadas no CDTN/CNEN. O sistema é constituído por uma bomba peristáltica Gilson modelo minpuls 3, tubos tygon da COLE PARMER com diâmetro interno 2,79 mm, mangueiras Detroit poly flux 1/8'' com diâmetro externo de 4 mm e interno 2,4 mm e uma confluência de acrílico em formato de Y.

Os testes de bancada em corpo de prova para avaliação da eficiência dos novos traçadores foram efetuados no CDTN/CNEN. O sistema é constituído por três vasos de transferência de acrílico, sendo o volume de cada vaso 800 mL, válvulas de três vias, uma bomba de deslocamento positivo modelo PU-2086 plus fabricada pela Jasco, um corpo de prova e um amostrador automático modelo U-200 fabricado pela Eldex. O corpo de prova A2 foi produzido pelo Laboratório de Escoamento em Meios Porosos do Departamento de Engenharia Mecânica da UNICAMP: 22,4 cm de comprimento, 37,2 mm de diâmetro, 268,32 cm³ de volume total, 633 mD de permeabilidade, 598 mD de permeabilidade da água. O corpo de prova é constituído por arenito, provindo de Botucatu, torneado em uma peça cilíndrica encapsulada dentro de um revestimento de resina epóxi.

A concentração de trítio foi determinada no CDTN/CNEN, no Quantulus 1220 da PerkinElmer. Com os padrões de trítio Eff6 2554,07 Bq/L, água morta destilada do Themas Antônio Carlos e coquetel Optiphase Hisafe 3 da PerkinElmer.

A concentração dos lantanídeos foi determinada no CDTN/CNEN, por análise por ativação neutrônica, utilizando o Reator Nuclear TRIGA MARK I IPR-R1 (fluxo de nêutrons = 6,6x10¹¹ n/cm².s a 100 KW, na mesa giratória), detetor de germânio de alta pureza (HPGe) – Modelo GC5019, analisador de espectro digital – Modelo DAS 2000/A, software CANBERRA, Genie – 2000 Basic Spectroscopy (Standalone) V1.4 e Alpha Analysis V1.4,

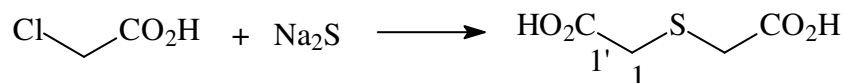
software EG & G Ortec, MaestroTM II A64-BI V1.40, detector HPGe – CANBERRA modelo GC1518. A concentração dos íons lantanídeos também foi determinada por espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES).

As análises por espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado (*Inducted Coupled Plasma/Atomic Emission Spectrometry-ICP/AES*) foram efetuadas no CDTN/CNEN, utilizando um equipamento sequencial da marca SPECTROFLAME modelo FMV 03, que apresenta uma fonte de plasma de argônio (6000-12000 °K), monocromador. Os parâmetros operacionais para a determinação dos íons lantanídeos foram Nebulizador Meinhard, fluxo de gás auxiliar 0,5 L/min, fluxo de gás de resfriamento 14 L/min, Fluxo de amostra 2 mL/min, pressão 2,4 bar, potência do Gerador de RF 1,2 KW.

III.2 - PREPARAÇÃO DOS DERIVADOS MONOTIADICARBOXÍLICOSIII.

2.1 - Procedimento geral para preparação dos derivados monotiadicarboxílicos

III.2.1.A - Obtenção do ácido-3-tia-pentanodióico (PDH-1)¹⁷²



Em um balão de fundo redondo de 100 mL, foram adicionados 2,40 g (24,5 mmol) de ácido cloracético, 9 mL de solução de hidróxido de sódio 18% (1,60 g; 40 mmol), sendo a mistura mantida inicialmente sob agitação a temperatura ambiente por 15 minutos. A seguir adicionou-se 3,65 g (15,0 mmol) de sulfeto de sódio dissolvido em 10 mL de água. Essa mistura permaneceu sob agitação, à temperatura ambiente, por 5 h. A mistura reacional foi acidificada com solução de ácido sulfúrico até pH = 1, extraída com diclorometano (3 x 100 mL) e éter etílico (3 x 100 mL). Os extratos orgânicos foram secos com sulfato de sódio anidro (Na₂SO₄) e o solvente foi removido sob pressão reduzida em evaporador rotatório. Foram obtidos 1,19 g (7,93 mmol, 63% de rendimento) do ácido-3-tia-pentanodióico (PDH-1) como um sólido incolor, com ponto de fusão PF=124-126 °C.

¹⁷² Furukawa, N.; Ogawa, S.; Kawai, T.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1984**, *1*, 1849.

FM: C₄H₆SO₄MM: 150,0 g . mol⁻¹

P.F: 124 -126 °C

ESI-MS

RMN de ¹H (200 MHz, D₂O): Tabela 2RMN de ¹³C (50 MHz, D₂O): Tabela 3IV (ν, cm⁻¹): Tabela 4

Espectros páginas: 133 e 134

Tabela 2- Dados de RMN de ¹H de PDH-1

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	J (Hz)	Integração
H-1	3,5	s	-	4H

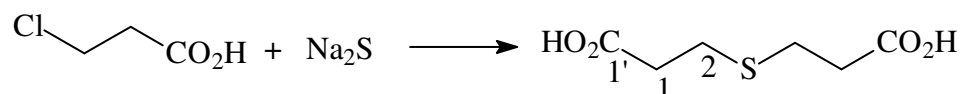
Tabela 3 - Dados de RMN de ¹³C de PDH-1

δ (ppm)	Atribuição
173,9	C-1'
33,8	C-1

Tabela 4- Dados de IV de PDH-1

ν (cm ⁻¹)	Atribuição
3023	Def. axial de O-H
2913	Def. axial de C-H
1675	Def. axial de C=O
1415	Def. angular C-O-H
1291	Def. angular de CH ₂
1185	Def. axial de C-O
911	Def. angular de O-H

III.2.1.B - Obtenção do ácido-4-tia-heptanodióico (PDH-2)⁸⁷



Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.2.1.A, fez-se reagir 2,76 g (24,5 mmol) de ácido cloropropiônico, 9 mL de solução de hidróxido de sódio 18% (1,6 g; 40 mmol) e 3,65 g (15 mmol) de sulfeto de sódio dissolvido em 10 mL de água. O tempo da reação foi de 8 h e foram obtidos 1,81 g (10,2 mmol, 80 % de rendimento) do ácido-4-tia-heptanodióico (PDH-2) como um sólido incolor, que teve seu ponto de fusão determinado, PF=120-122 °C.

FM: C₆H₁₀SO₄MM: 178,0 g . mol⁻¹

P.F: 120 -122 °C

ESI-MS

RMN de ¹H (200 MHz, D₂O): Tabela 5RMN de ¹³C (50 MHz, D₂O): Tabela 6IV (ν, cm⁻¹): Tabela 7

Espectros páginas: 135, 136 e 137

Tabela 5- Dados de RMN de ^1H de (PDH-2)

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	J (Hz)	Integração
H-1	2,7	t	4,8	4H
H-2	2,5	t	4,8	4H

Tabela 6 - Dados de RMN de ^{13}C de (PDH-2)

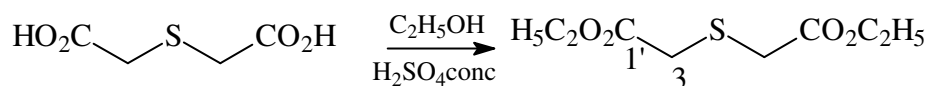
δ (ppm)	Atribuição
176,5	C-1'
34,0	C-1
26,0	C-2

Tabela 7- Dados de IV de (PDH-2)

ν (cm^{-1})	Atribuição
3019	Def. axial de O-H
2892	Def. axial de C-H
1683	Def. axial de C=O
1426	Def. angular C-O-H
1242	Def. angular de CH_2
1193	Def. axial de C-O
911	Def. angular de O-H

III.2.2 - Procedimento geral para preparação dos derivados ésteres

III.2.2.A - Obtenção do éster dietílico do ácido 3-tia-pentanodióico (PDL-1)¹⁷³



Em um balão de fundo redondo com três vias, acoplado de funil de adição, foram adicionados 10,0 g (66,7 mmol) do ácido-3-tia-pentanodióico e 40 mL de etanol, sob agitação magnética. A mistura foi resfriada a 0 °C e adicionou-se, lentamente a partir do funil de adição, 2 mL (3,57 g; 36,35 mmol) de ácido sulfúrico concentrado, mantendo-se a solução resultante sob agitação magnética e refluxo por 28 h. A mistura foi novamente resfriada a 0 °C, a seguir adicionou-se lentamente 40 mL de solução saturada de bicarbonato de sódio e extraiu-se com éter etílico (3 x 90 mL). A fase orgânica foi lavada com 50 mL de água destilada, separada e secada com sulfato de sódio anidro e o solvente removido através de evaporador rotatório. Foram obtidos 9,0 g, sem purificação adicional, (44 mmol, 66% de rendimento) do éster como um óleo incolor.

FM: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{SO}_4$

MM: 206,0 g . mol⁻¹

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3): Tabela 8

RMN de ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): Tabela 9

IV (ν , cm^{-1}): Tabela 10

Espectros páginas: 152 e 153

¹⁷³ Vogel, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *1*, 645.

Tabela 8- Dados de RMN de ^1H de (PDL-1)

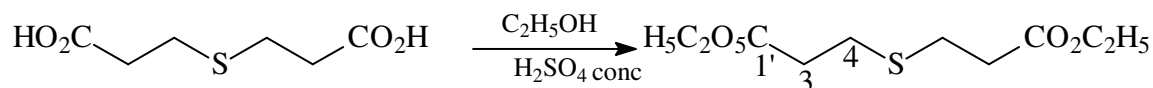
Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	J (Hz)	Integração
H-2	4,2	q	7,1	4H
H-3	3,4	s	-	4H
H-1	1,3	t	5,7	6H

Tabela 9 - Dados de RMN de ^{13}C de (PDL-1)

δ (ppm)	Atribuição
169,4	C-1'
61,2	C-2
33,3	C-3
13,8	C-1

Tabela 10 - Dados de IV de (PDL-1)

ν (cm^{-1})	Atribuição
2983	Def. axial de C-H
1723	Def. axial de C=O
1466,1367	Def. angular de CH_2 , CH_3
1272	Def. angular CH_2
1125	Def. angular de C-C(=O)-O
1025	Def. axial de O-C-C

III.2.2.B - Obtenção do éster dietílico do ácido 4-tia-heptanodióico (PDL-2)⁸⁸

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.2.3.A, fez-se reagir 11,9 g (66,7 mmol) do ácido 4-tia-heptanodióico, 40 mL de etanol, 2 mL (3,57 g; 36,35 mmol) de H_2SO_4 concentrado. O tempo da reação foi de 30 h, foram obtidos 10,5 g (44,9 mmol, 67% de rendimento) do éster desejado como um óleo incolor.

FM: $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{SO}_4$

MM: 234,0 g . mol^{-1}

RMN de ^1H (200 MHz, CDCl_3): Tabela 11

RMN de ^{13}C (50 MHz, CDCl_3): Tabela 12

IV (ν , cm^{-1}): Tabela 13

Espectros páginas: 153, 154 e 155

Tabela 11- Dados de RMN de ¹H de (PDL-2)

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	J (Hz)	Integração
H-2	4,1	q	7,1	4H
H-3	2,8	t	6,8	4H
H-4	2,6	t	6,9	4H
H-1	1,2	t	7,1	6H

Tabela 12 - Dados de RMN de ¹³C de (PDL-2)

δ (ppm)	Atribuição
171,7	C-1'
60,6	C-2
34,7	C-3
26,9	C-4
14,1	C-1

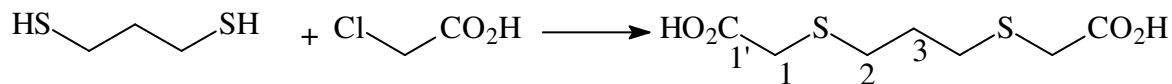
Tabela 13 - Dados de IV de (PDL-2)

v (cm ⁻¹)	Atribuição
2982	Def. axial de C-H
1724	Def. axial de C=O
1426,1372	Def. angular de CH ₂ , CH ₃
1238	Def. angular CH ₂
1172	Def. angular de C-C(=O)-O
1025	Def. axial de O-C-C

III.3 - PREPARAÇÃO DOS DERIVADOS DITIADICARBOXÍLICOS

III. 3. 1 - Procedimento geral para preparação dos derivados ditiadicarboxílicos

III.3.1.A - Obtenção do ácido-3,7-ditia-nonadióico (PDH-3)¹⁷⁴



A um balão de fundo redondo de 125 mL foram adicionados 8,4 mL (9,06 g; 84 mmol) de 1,3-propanoditiol, 40 mL de solução de hidróxido de sódio 18% (7,2 g; 180 mmol), sendo a mistura reacional mantida sob agitação magnética à temperatura ambiente por 30 minutos. Em um béquer de 100 mL, foram adicionados, sob agitação magnética, 15,8 g (168 mmol) de ácido cloracético, e 40 mL de solução de hidróxido de sódio 18% (7,2 g; 180 mmol). A seguir adicionou-se esta segunda solução à mistura inicial do balão, que permaneceu sob agitação magnética, à temperatura ambiente, por 21 h. A mistura reacional foi acidificada com ácido sulfúrico concentrado até pH = 1, extraída com diclorometano (3 x 100 mL) e éter etílico (3x 100 mL) e secada sob sulfato de sódio anidro. O solvente foi então removido através de evaporador rotatório e fornecendo 15,3 g (68,3 mmol, 82% de

¹⁷⁴ Riesen, P.; Kaden, T. A.; *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1325.

rendimento) do ácido-3,7-ditia-nonadióico (**PDH-3**) como um sólido incolor, que teve seu ponto de fusão determinado, PF = 65-68 °C.

Observação: O reagente e o produto obtido possuem odores fortes característicos de compostos sulfurados, portanto são necessários maiores cuidados na sua manipulação que deve ser efetuada sempre dentro da capela e sua transferência efetuada com muito cuidado para frascos hermeticamente fechados.

FM: C₇H₁₂S₂O₄

MM: 224,0 g . mol⁻¹

P.F: 65-68 °C

ESI-MS

RMN de ¹H (200 MHz, D₂O): Tabela 14

RMN de ¹³C (50 MHz, D₂O): Tabela 15

IV (ν, cm⁻¹): Tabela 16

Espectros páginas: 137, 138 e 139

Tabela 14 - Dados de RMN de ¹H de (PDH-3)

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	J (Hz)	Integração
H-1	3,3	s	-	4H
H-2	2,7	t	7,1	4H
H-3	1,8	quinteto	7,1	2H

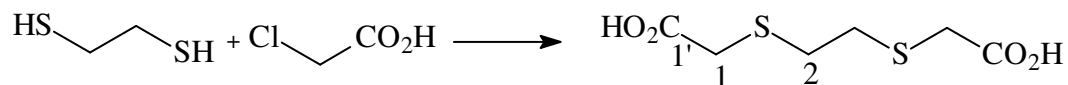
Tabela 15 - Dados de RMN de ¹³C de (PDH-3)

δ (ppm)	Atribuição
174,8	C-1'
33,4	C-1
30,7	C-2
27,7	C-3

Tabela 16- Dados de IV de (PDH-3)

ν (cm ⁻¹)	Atribuição
3043	Def. axial de O-H
2913	Def. axial de C-H
1683	Def. axial de C=O
1401	Def. angular C-O-H
1258	Def. angular de CH ₂
1196	Def. axial de C-O
927	Def. angular de O-H
662	Def. axial de C-S

III.3.1.B - Obtenção do ácido-3,6-ditia-octanodióico (PDH-4)⁸⁹



Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.3.1.A, fez-se reagir 1,8 mL (2,0 g; 21,3 mmol) de etanoditiol, e 40 mL de solução de hidróxido de sódio 18% (7,2 g; 180 mmol). Em um béquer foram adicionados 4,02 g (42,5 mmol) de ácido cloracético, 40 mL de solução de hidróxido de sódio 18% (7,2 g; 180 mmol). O tempo da

reação foi de 20 h. Foram obtidos 3,44 g (16,2 mmol, 77% de rendimento) do ácido 3,6-ditia-octanodióico (**PDH-4**) como um sólido incolor, que teve seu ponto de fusão determinado, PF = 107-110 °C .

Observação: O reagente e o produto obtidos possuem odores fortes característicos de compostos sulfurados, portanto são necessários maiores cuidados na sua manipulação que deve ser efetuada na capela.

FM: C₆H₁₀S₂O₄

MM: 210,0 g . mol⁻¹

P.F: 107-110 °C

ESI-MS

RMN de ¹H (200 MHz, D₂O): Tabela 17

RMN de ¹³C (50 MHz, D₂O): Tabela 18

IV (ν, cm⁻¹): Tabela 19

Espectros páginas: 139, 140 e 141

Tabela 17 - Dados de RMN de ¹H de (PDH-4)

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	J (Hz)	Integração
H-1	3,3	s	-	4H
H-2	2,8	s	-	4H

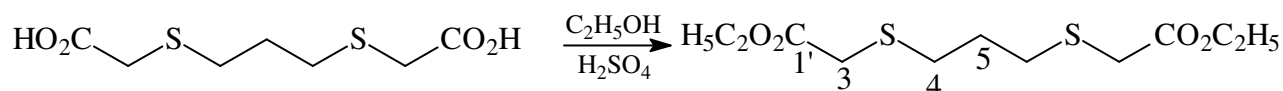
Tabela 18 - Dados de RMN de ¹³C de (PDH-4)

δ (ppm)	Atribuição
174,4	C-1'
33,3	C-1
31,2	C-2

Tabela 19 - Dados de IV de (PDH-4)

ν (cm ⁻¹)	Atribuição
3039	Def. axial de O-H
2978	Def. axial de C-H
1667	Def. axial de C=O
1426	Def. angular C-O-H
1254	Def. angular de CH ₂
1143	Def. axial de C-O
837	Def. angular de O-H
657	Def. axial de C-S

III.3.2.A - Obtenção do éster dietílico do ácido 3,7-ditia-nonadióico (**PDL-3**)⁸⁸



Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.2.3.A, fez-se reagir 12,45 (55,6 mmol) do ácido-3,7-ditia-nonadióico, 40 mL de etanol, 2 mL (3,57 g; 36,35

mmol) de H₂SO₄ concentrado. O tempo da reação foi de 36 h, foram obtidos 12 g (42,9 mmol, 77% de rendimento) do éster como um óleo incolor.

FM: C₁₁H₂₀S₂O₄

MM: 280,0 g . mol⁻¹

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): Tabela 20

RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃): Tabela 21

IV (ν, cm⁻¹): Tabela 22

Espectros páginas: 155 e 156

Tabela 20- Dados de RMN de ¹H de (PDL-3)

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	J(Hz)	Integração
H-2	4,2	q	7,1	4H
H-3	3,2	s	-	4H
H-4	2,7	t	7,1	4H
H-5	1,9	quinteto	7,1	2H
H-1	1,3	t	7,1	6H

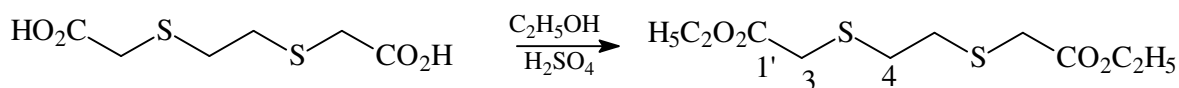
Tabela 21 - Dados de RMN de ¹³C de (PDL-3)

δ (ppm)	Atribuição
170,0	C-1'
61,3	C-2
33,2	C-3
31,2	C-4
27,9	C-5
14,1	C-1

Tabela 22 - Dados de IV de (PDL-3)

ν (cm ⁻¹)	Atribuição
2991	Def. axial de C-H
1716	Def. axial de C=O
1450,1397	Def. angular de CH ₂ , CH ₃
1266	Def. angular CH ₂
1135	Def. angular de C-C(=O)-O
1025	Def. axial de O-C-C

III.3.2.B - Obtenção do éster dietílico do ácido-3,6-ditia-octanodióico (PDL-4)⁸⁸



Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.2.3.A, fez-se reagir 11,7 g (55,6 mmol) do ácido 3,6-ditia-octanodióico, 40 mL de etanol, e 2 mL (3,57 g; 36,35 mmol) de H₂SO₄ concentrado. O tempo da reação foi de 34 h, foram obtidos 10,5 g (40,0 mmol, 68% de rendimento) do éster como um óleo incolor.

FM: C₁₀H₁₈S₂O₄

MM: 266,0 g . mol⁻¹

RMN de ¹H (200 MHz, CDCl₃): Tabela 23

RMN de ¹³C (50 MHz, CDCl₃): Tabela 24

IV (ν, cm⁻¹): Tabela 25

Espectros páginas: 157 e 158

Tabela 23 - Dados de RMN de ^1H de (PDL-4)

Atribuição	δ (ppm)	Multiplicidade	J (Hz)	Integração
H-2	4,2	q	7,1	4H
H-3	3,2	s	-	4H
H-4	2,8	s	-	4H
H-1	1,2	t	7,1	6 H

Tabela 24 - Dados de RMN de ^{13}C de (PDL-4)

δ (ppm)	Atribuição
171,0	C-1'
61,3	C-2
33,3	C-3
31,7	C-4
14,0	C-1

Tabela 25 - Dados de IV de (PDL-4)

ν (cm^{-1})	Atribuição
2982	Def. axial de C-H
1732	Def. axial de C=O
1401,1364	Def. angular de CH_2 , CH_3
1270	Def. angular CH_2
1119	Def. angular de C-C(=O)-O
1021	Def. axial de O-C-C

III.4 - PREPARAÇÃO DOS COMPLEXOS COM ÍONS LANTANÍDEOS.

III.4.1 – Procedimento geral para preparação dos complexos com íons lantanídeos

III.4.1.A - Obtenção do complexo ácido dietilenotriaminopentacético-lantânio (DTPA-La), Figura 19.

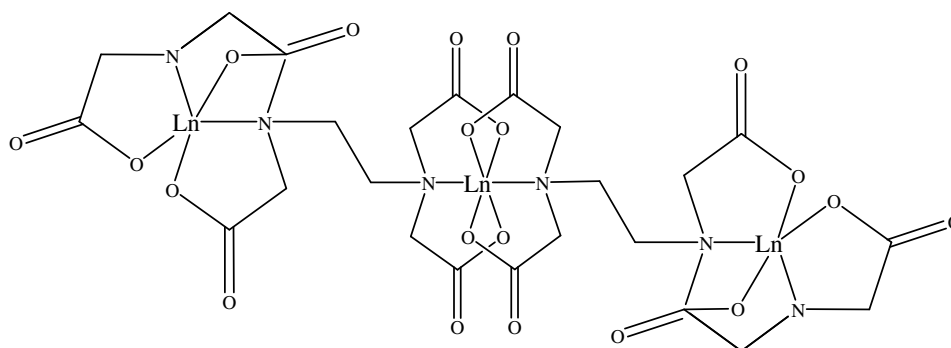


Figura 19- Proposta de coordenação dos complexos DTPA-Ln (Ln = La, Eu, Tb e Dy).

*Obtenção do cloreto de Lantânio (LnCl₃):*¹⁷⁵

A uma mistura de 0,50 g (1,53 mmol) de óxido de lantânio (La₂O₃) e 10 mL de água desionizada, sob agitação magnética em banho-maria a 80 °C, adicionou-se lentamente solução de ácido clorídrico (1:1) até o desaparecimento da suspensão do óxido. A solução foi evaporada até quase seca, a seguir adicionou-se mais 10 mL de água, este procedimento foi repetido 5 vezes. A seguir adicionou-se água até completar o volume de 15 mL, obtendo-se o cloreto de lantânio com pH ≈ 6.

*Obtenção do complexo:*¹⁷⁶

Em um béquer, sob agitação magnética à temperatura ambiente, adicionou-se 1,21 g (3,06 mmol) de DTPA, 20 mL de água desionizada e 0,814 g (7,68 mmol) de carbonato de sódio, que permaneceram sob agitação até a solubilização destes. A essa solução de carboxilato foi adicionado lentamente 15 mL de solução de cloreto de lantânio. Essa mistura ficou sob agitação à temperatura ambiente por 10 min. A seguir adicionou-se 30 mL de acetona, e deixou-se sob agitação por 12 h. A mistura obtida foi filtrada a vácuo, obtendo-se 1,44g (89% de rendimento) do complexo como um sólido incolor. O complexo DTPA-La foi obtido na proporção 3:2 metal-ligante.



Espectros páginas: 141 e142

Tabela 26 - Dados de IV do DTPA

ν (cm ⁻¹)	Atribuição
3076	Def. axial de O-H
2996	Def. axial de C-H
1737,1684,1623	Def. axial de C=O
1391	Def. angular C-O-H
1345	Def. angular de CH ₂
1235	Def. axial de C-O
1087	Def. angular de C-N

Tabela 27 - Dados de IV do (DTPA-La)

ν (cm ⁻¹)	Atribuição
2866	Def. axial de C-H
1574	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato (C=O) ₂ ⁻
1387	Def. axial simétrica do ânion carboxilato (C=O) ₂ ⁻
1091	Def. angular de C-N

¹⁷⁵ Taylor, M. D.; Carter, C. P.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, 24, 387.

¹⁷⁶ Girrane, A.; Pastor, A.; Álvarez, E.; Mealli, C.; Ienco, A.; Masi, D.; Galindo, A.; *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 463.

III.4.1.B - Obtenção do complexo DTPA-Európio (DTPA-Eu), Figura 19.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de európio com 0,5 g (1,42 mmol) de óxido de európio (Eu_2O_3), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 1,18 g (2,84 mmol) de DTPA, 0,753 g (7,10 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de európio. Obtendo-se 1,53 g (83% de rendimento) do referido complexo como um sólido incolor. O complexo DTPA-Eu foi obtido na proporção 3:2 metal-ligante.

FM: $\text{Eu}_3(\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{20})$

Espectro página: 142

Tabela 28 - Dados de IV de DTPA-Eu

ν (cm^{-1})	Atribuição
2961	Def. axial de C-H
1578	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1395	Def. axial simétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1087	Def. angular de C-N

III.4.1.C - Obtenção do complexo DTPA-Térbio (DTPA-Tb), Figura 19.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de térbio com 0,5 g (0,66 mmol) de óxido de térbio (Tb_4O_7), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 1,05 g (2,67 mmol) de DTPA, 0,710g (6,7 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de térbio. Obtendo-se 1,464 g (82% de rendimento) do complexo como um sólido marron. O complexo DTPA-Tb foi obtido na proporção 3:2 metal-ligante.

FM: $\text{Tb}_3(\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{20})$

Espectro página: 143

Tabela 29 - Dados de IV de DTPA-Tb

ν (cm^{-1})	Atribuição
2931	Def. axial de C-H
1585	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1407	Def. axial simétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1095	Def. angular de C-N

III.4.1.D - Obtenção do complexo DTPA-Disprósio (DTPA-Dy), Figura 19.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de disprósio com 0,5 g (1,34 mmol) de óxido de disprósio (Dy_2O_3), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 1,06 g (2,68 mmol) de DTPA, 0,710g (6,7 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de disprósio. Obtendo-se 1,48 g (73% de rendimento) do complexo como um sólido incolor. O complexo DTPA-Dy foi obtido na proporção 3:2 metal-ligante.

FM: $\text{Dy}_3(\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{20})$

Espectro página: 143

Tabela 30 - Dados de IV de DTPA-Dy

ν (cm^{-1})	Atribuição
2908	Def. axial de C-H
1600	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato ($\text{C}=\text{O}^-$) ₂
1399	Def. axial simétrica do ânion carboxilato ($\text{C}=\text{O}^-$) ₂
1091	Def. angular de C-N

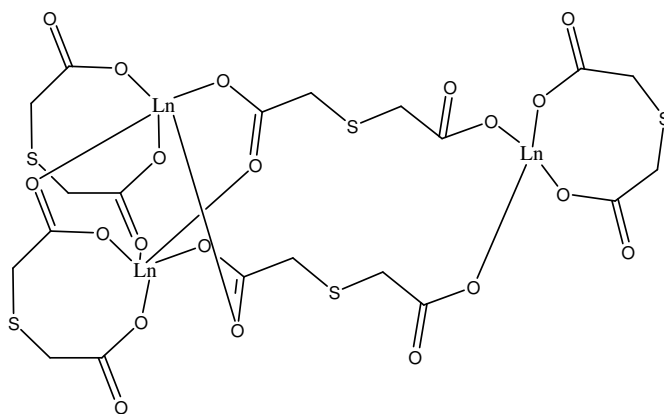
III.4.1.E - Obtenção do complexo ácido-3-tia-pentanodióico-Lantânio (PDH-1-La), Figura 20.

Figura 20 - Proposta de coordenação dos complexos PDH-1-Ln (Ln = La, Eu, Tb e Dy).

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de lantânio com 0,652 g (2 mmol) de óxido de lantânio (La_2O_3), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 0,90 g (6 mmol) do ácido-3-tia-pentanodióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de lantânio. Obtendo-se 1,173 g (81% de

rendimento) do complexo como um sólido incolor. O complexo PDH-1-La foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: $\text{La}_3(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{S}_5\text{O}_{20})$

Espectro página: 144

Tabela 31 - Dados de IV de PDH-1-La

ν (cm^{-1})	Atribuição
2958	Def. axial de C-H
1577, 1536	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1426, 1373	Def. axial simétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1217	Def. angular de CH_2

III.4.1.F - Obtenção do complexo ácido-3-tia-pentanodióico-Európio (PDH-1-Eu), Figura 20.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de európio com 0,704 g (2 mmol) de óxido de európio (Eu_2O_3), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 0,90 g (6 mmol) do ácido-3-tia-pentanodióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de európio. Obtendo-se 1,102 g (74% de rendimento) do complexo como um sólido incolor. O complexo PDH-1-Eu foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: $\text{Eu}_3(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{S}_5\text{O}_{20})$

Espectro página: 144

Tabela 32 - Dados de IV de PDH-1-Eu

ν (cm^{-1})	Atribuição
2938	Def. axial de C-H
1568	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1389	Def. axial simétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1221	Def. angular de CH_2

III.4.1.G - Obtenção do complexo ácido-3-tia-pentanodióico-Térbio (PDH-1-Tb), Figura 20.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de térbio com 0,747 g (1 mmol) de óxido de térbio (Tb_2O_3), ácido clorídrico e água

desionizada. Fez-se reagir 0,90 g (6 mmol) do ácido-3-tia-pentanodióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de térbio. Obtendo-se 1,52 g (77% de rendimento) do complexo como um sólido marrom. O complexo PDH-1-Tb foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: $\text{Tb}_3(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{S}_5\text{O}_{20})$

Espectro página: 145

Tabela 33- Dados de IV de PDH-1-Tb

ν (cm^{-1})	Atribuição
2983	Def. axial de C-H
1556	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1458,1393	Def. axial simétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1242	Def. angular de CH_2

III.4.1.H - Obtenção do complexo ácido-3-tia-pentanodióico-Disprósio (PDH-1-Dy), figura 20.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de disprósio com 0,746 g (2 mmol) de óxido de disprósio (Dy_2O_3), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 0,90 g (6 mmol) do ácido-3-tia-pentanodióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de disprósio. Obtendo-se 1,109 g (72% de rendimento) do complexo como um sólido incolor. O complexo PDH-1-Dy foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: $\text{Dy}_3(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{S}_5\text{O}_{20})$

Espectro página: 145

Tabela 34 - Dados de IV de PDH-1-Dy

ν (cm^{-1})	Atribuição
2970	Def. axial de C-H
1580,1552	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1405,1393	Def. axial simétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1180	Def. angular de CH_2

III.4.1.I - Obtenção do complexo ácido-4-tia-heptanodióico-Lantânio (PDH-2-La), Figura 21.

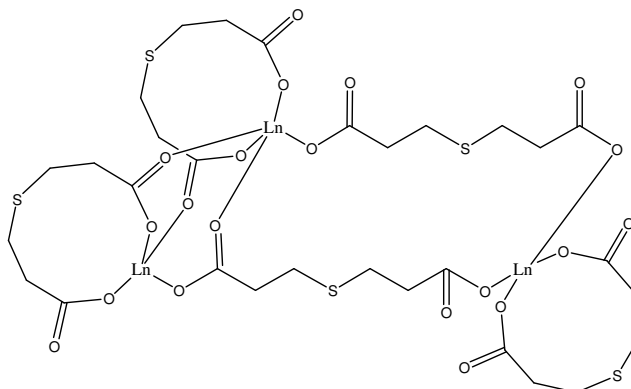


Figura 21 - Proposta de coordenação dos complexos PDH-2-Ln (Ln = La, Eu, Tb e Dy).

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de lantânio com 0,652 g (2 mmol) de óxido de lantânio (La_2O_3), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 1,07 g (6 mmol) do ácido-4-tia-heptanodióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de lantânio. Obtendo-se 1,612 g (73% de rendimento) do complexo como um sólido incolor. O complexo PDH-2-La foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: $\text{La}_3(\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{S}_5\text{O}_{20})$

Espectro página: 146

Tabela 35 - Dados de IV de PDH-2-La

ν (cm^{-1})	Atribuição
2930	Def. axial de C-H
1536	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato ($\text{C}=\text{O}^-$) ₂
1418	Def. axial simétrica do ânion carboxilato ($\text{C}=\text{O}^-$) ₂
1296	Def. angular de CH_2

III.4.1.J - Obtenção do complexo ácido-4-tia-heptanodióico-Európio (PDH-2-Eu), Figura 21.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de európio com 0,704 g (2 mmol) de óxido de európio (Eu_2O_3), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 1,07 g (6 mmol) do ácido-4-tia-heptanodióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de európio. Obtendo-se 1,165 g (70% de

rendimento) do complexo como um sólido incolor. O complexo PDH-2-Eu foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: $\text{Eu}_3(\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{S}_5\text{O}_{20})$

Espectro página: 146

Tabela 36 - Dados de IV de PDH-2-Eu

ν (cm^{-1})	Atribuição
2925	Def. axial de C-H
1540	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1401	Def. axial simétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1303	Def. angular de CH_2

III.4.1.K - Obtenção do complexo ácido-4-tia-heptanodióico-Térbio (PDH-2-Tb), Figura 21.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de térbio com 0,747 g (1 mmol) de óxido de térbio (Tb_4O_7), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 1,07 g (6 mmol) do ácido-4-tia-heptanodióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de térbio. Obtendo-se 1,230 g (73% de rendimento) do complexo como um sólido marrom. O complexo PDH-2-Tb foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: $\text{Tb}_3(\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{S}_5\text{O}_{20})$

Espectro página: 147

Tabela 37 - Dados de IV de PDH-2-Tb

ν (cm^{-1})	Atribuição
2939	Def. axial de C-H
1524	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1442,1397	Def. axial simétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1298	Def. angular de CH_2

III.4.1.L - Obtenção do complexo ácido-4-tia-heptanodióico-Disprósio (PDH-2-Dy), Figura 21.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de disprósio com 0,746 g (2 mmol) de óxido de disprósio (Dy_2O_3), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 1,07 g (6 mmol) do ácido-4-tia-heptanodióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de disprósio. Obtendo-se 1,708 g (68% de rendimento) do complexo como um sólido incolor. O complexo PDH-2-Dy foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: $\text{Dy}_3(\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{S}_5\text{O}_{20})$

Espectro página: 147

Tabela 38 - Dados de IV de PDH-2-Dy

ν (cm^{-1})	Atribuição
2920	Def. axial de C-H
1528	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1429	Def. axial simétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1213	Def. angular de CH_2

III.4.1.M - Obtenção do complexo ácido-3,7-ditia-nonadióico-Lantânio (PDH-3-La), Figura 22.

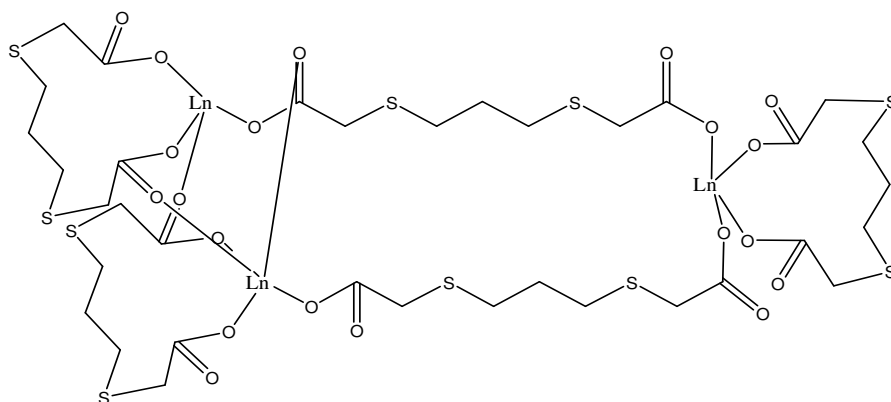


Figura 22 - Proposta de coordenação dos complexos PDH-3-Ln (Ln = La, Eu, Tb e Dy).

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de lantânio com 0,652 g (2 mmol) de óxido de lantânio (La_2O_3), ácido clorídrico e

água desionizada. Fez-se reagir 1,344 g (6 mmol) do ácido-3,7-ditia-nonadióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de lantânio. Obtendo-se 1,22 g (65% de rendimento) do complexo como um sólido incolor. O complexo PDH-3-La foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: $\text{La}_3(\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{S}_{10}\text{O}_{20})$

Espectro página: 148

Tabela 39 - Dados de IV de PDH-3-La

ν (cm^{-1})	Atribuição
2958	Def. axial de C-H
1544	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1389	Def. axial simétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1217	Def. angular de CH_2

III.4.1.N - Obtenção do complexo ácido-3,7-ditia-nonadióico–Európio (PDH-3-Eu), Figura 22.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de európio com 0,704 g (2 mmol) de óxido de európio (Eu_2O_3), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 1,344 g (6 mmol) do ácido-3,7-ditia-nonadióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de európio. Obtendo-se 1,40 g (72% de rendimento) do complexo como um sólido incolor. O complexo PDH-3-Eu foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: $\text{Eu}_3(\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{S}_{10}\text{O}_{20})$

Espectro página: 148

Tabela 40 - Dados de IV de PDH-3-Eu

ν (cm^{-1})	Atribuição
2904	Def. axial de C-H
1556	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1417	Def. axial simétrica do ânion carboxilato $(\text{C}=\text{O})_2^-$
1225	Def. angular de CH_2

III.4.1.O - Obtenção do complexo ácido-3,7-ditia-nonadióico-Térbio (PDH-3-Tb), Figura 22.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de térbio com 0,747 g (1 mmol) de óxido de térbio (Tb_4O_7), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 1,344 g (6 mmol) do ácido-3,7-ditia-nonadióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de térbio. Obtendo-se 0,900 g (46% de rendimento) do complexo como um sólido marrom. O complexo PDH-3-Tb foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: $Tb_3(C_{35}H_{51}S_{10}O_{20})$

Espectro página: 149

Tabela 41 - Dados de IV de PDH-3-Tb

ν (cm^{-1})	Atribuição
2913	Def. axial de C-H
1548	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato $(C=O)^-_2$
1385	Def. axial simétrica do ânion carboxilato $(C=O)^-_2$
1217	Def. angular de CH_2

III.4.1.P - Obtenção do complexo ácido-3,7-ditia-nonadióico-Disprósio (PDH-3-Dy), Figura 22.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de disprósio com 0,746 g (2 mmol) de óxido de disprósio (Dy_2O_3), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 1,344 g (6 mmol) do ácido-3,7-ditia-nonadióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de disprósio. Obtendo-se 0,614 g (31% de rendimento) do complexo como um sólido incolor. O complexo PDH-3-Dy foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: Dy₃(C₃₅H₅₁S₁₀O₂₀)

Espectro página: 149

Tabela 42 - Dados de IV de PDH-3-Dy

ν (cm ⁻¹)	Atribuição
2920	Def. axial de C-H
1540	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato (C=O) ⁻ ₂
1384	Def. axial simétrica do ânion carboxilato (C=O) ⁻ ₂
1224	Def. angular de CH ₂

III.4.1.Q - Obtenção do complexo ácido-3,6-ditia-octanodióico-Lantânio (PDH-4-La), Figura 23.

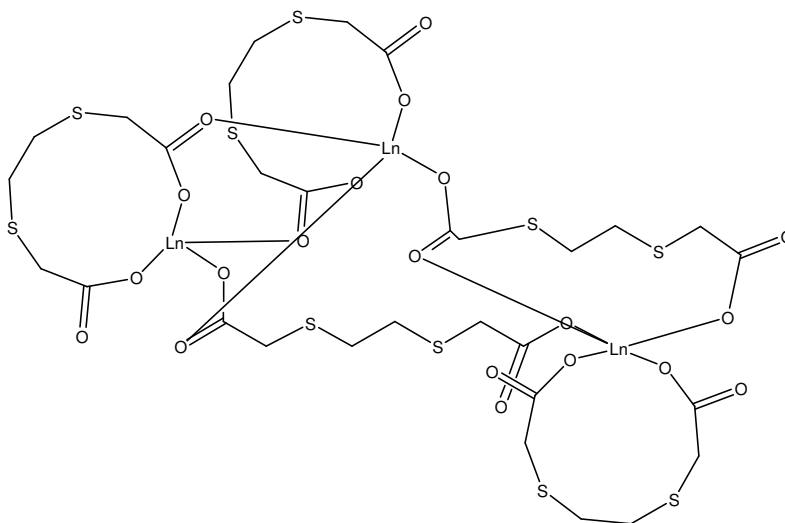


Figura 23 - Proposta de coordenação dos complexos PDH-4-Ln (Ln = La, Eu, Tb e Dy).

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de lantânio com 0,652 g (2 mmol) de óxido de lantânio (La₂O₃), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 1,344 g (6 mmol) do ácido-3,6-ditia-octanodióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e o cloreto de lantânio. Obtendo-se 1,714 g (95% de rendimento) do complexo como um sólido incolor. O complexo PDH-4-La foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: La₃(C₃₀H₄₁S₁₀O₂₀)

Espectro página: 150

Tabela 43 - Dados de IV de PDH-4-La

ν (cm ⁻¹)	Atribuição
2913	Def. axial de C-H
1541	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato (C=O) ⁻ ₂
1413, 1389	Def. axial simétrica do ânion carboxilato (C=O) ⁻ ₂
1205	Def. angular de CH ₂

III.4.1.R - Obtenção do complexo ácido-3,6-ditia-octanodióico–Európio (PDH-4-Eu), Figura 23.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de európio com 0,704 g (2 mmol) de óxido de európio (Eu₂O₃), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 1,26 g (6 mmol) do ácido-3,6-ditia-octanodióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na₂CO₃) e o cloreto de európio. Obtendo-se 0,976 g (53% de rendimento) do complexo como um sólido incolor. O complexo PDH-4-Eu foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: Eu₃(C₃₀H₄₁S₁₀O₂₀)

Espectro página: 150

Tabela 44 - Dados de IV de PDH-4-Eu

ν (cm ⁻¹)	Atribuição
2913	Def. axial de C-H
1556	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato (C=O) ⁻ ₂
1409	Def. axial simétrica do ânion carboxilato (C=O) ⁻ ₂
1242	Def. angular de CH ₂

III.4.1.S - Obtenção do complexo ácido-3,6-ditia-octanodióico–Térbio (PDH-4-Tb), Figura 23.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de térbio com 0,747 g (1 mmol) de óxido de térbio (Tb₄O₇), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 1,26g (6 mmol) do ácido-3,6-ditia-octanodióico, 0,636 g (6

mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de térbio. Obtendo-se 0,748 g (40% de rendimento) do complexo como um sólido marrom. O complexo PDH-4-Tb foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: $\text{Tb}_3(\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{S}_{10}\text{O}_{20})$

Espectro página: 151

Tabela 45 - Dados de IV de PDH-4-Tb

ν (cm^{-1})	Atribuição
2906	Def. axial de C-H
1544	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato ($\text{C}=\text{O}^-$) ₂
1413	Def. axial simétrica do ânion carboxilato ($\text{C}=\text{O}^-$) ₂
1234	Def. angular de CH_2

III.4.1.T - Obtenção do complexo ácido-3,6-ditia-octanodióico–Disprósio (PDH-4-Dy), Figura 23.

Seguindo-se o procedimento geral descrito anteriormente no item III.4.1.A, preparou-se o cloreto de disprósio com 0,746 g (2 mmol) de óxido de disprósio (Dy_2O_3), ácido clorídrico e água desionizada. Fez-se reagir 1,26 g (6 mmol) do ácido-3,6-ditia-octanodióico, 0,636 g (6 mmol) de carbonato de sódio (Na_2CO_3) e o cloreto de disprósio. Obtendo-se 0,954 g (50% de rendimento) do complexo como um sólido incolor. O complexo PDH-4-Dy foi obtido na proporção 3:5 metal-ligante.

FM: $\text{Dy}_3(\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{S}_{10}\text{O}_{20})$

Espectro página: 151

Tabela 46 - Dados de IV de PDH-4-Dy

ν (cm^{-1})	Atribuição
2896	Def. axial de C-H
1540	Def. axial assimétrica do ânion carboxilato ($\text{C}=\text{O}^-$) ₂
1430,1381	Def. axial simétrica do ânion carboxilato ($\text{C}=\text{O}^-$) ₂
1225	Def. angular de CH_2

III.5 – DETERMINAÇÃO DO LOGARITMO DO COEFICIENTE DE PARTICÃO (log P)

Para a determinação do coeficiente de partição octanol/água (log P) e do coeficiente de distribuição água /rocha (Kd) foi utilizada como referência a água do mar de pH = 9 do poço do Campo de Serra, município de Macau no Rio Grande do Norte. Sendo assim, em todas as análises as medidas foram efetuadas em pH = 9. Inicialmente, obteve-se as curvas padrão de absorvância versus concentração com fatores de correlação $r \geq 0,98$ (ácidos tiodicarboxílicos), $\geq 0,98$ (ésteres ácidos tiodicarboxílicos), $\geq 0,98$ (complexos com ácidos tiodicarboxílicos) e $\geq 0,99$ (complexos com ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA)) e desvio padrão $< 0,01$, confirmando que a Lei de Lambert-Beer foi obedecida no intervalo de concentrações estudado.

III.5.A - Determinação do logaritmo do coeficiente de partição octanol/água (log P) pelo método “shake-flask”⁷²

Para a realização da partição, adicionou-se em um béquer de 125 mL, 20 mL da solução aquosa do composto a ser testado e 20 mL de octanol que ficaram sob agitação magnética por 60 min (720 rpm e 25 °C). Após este período, a mistura foi transferida para um funil de separação. Após 15 h de repouso, separaram-se as fases, que foram analisadas em um espectrofotômetro de absorção óptica e as absorvâncias foram determinadas. Os valores de P foram obtidos através das fórmulas abaixo e representam a média de três medidas. A partir dos valores de P calculou-se o seu logaritmo, ou seja, o log P.

$$P = [\text{orgânica}]/[\text{aquosa}] \quad \text{Eq. (5)}$$

Onde, [orgânica] é a concentração do composto na fase orgânica nas condições de equilíbrio e [aquosa] é a concentração da substância na fase aquosa nas condições de equilíbrio.

$$P = \frac{A_0 - A_1}{A_1} \times \frac{V_a}{V_o} \quad \text{Eq. (6)}$$

onde: A_0 = absorvância inicial; A_1 = absorvância após o equilíbrio das fases

V_a = volume da fase aquosa; V_o = volume de octanol

III.5.B - Determinação do logaritmo do coeficiente de partição octanol/água (log P) pelo método “FIA”¹⁷⁷

Os componentes fundamentais para determinação do coeficiente partição (P) pelo sistema de análise com injeção em fluxo (*FIA-Flow Injection Analysis*) estão parcialmente representados na Figura 24:

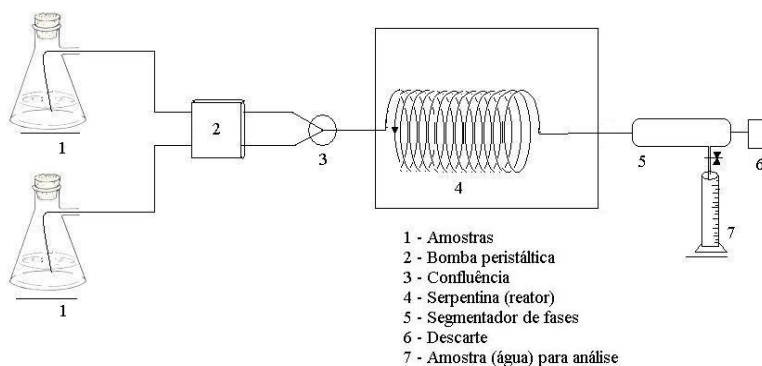


Figura 24 – Diagrama esquemático do sistema FIA para determinação de coeficiente de partição.

Na determinação de P, foram utilizados 20 mL da solução aquosa do traçador e 20 mL de octanol, o sistema FIA é constituído por uma serpentina com 6 m de mangueira (2,4 mm de diâmetro interno), com vazão de bombeamento das fases 85 mL/min e velocidade de 45 rpm. O tempo médio de cada experimento no sistema FIA foi de 3 min. Após a passagem pelo sistema FIA, as fases permaneceram sob repouso por 15 h. A seguir foram separadas por gravimetria e analisadas por espectrofotometria na região do ultravioleta. A partir dos valores obtido de P, calculou-se o seu logaritmo, ou seja, o log P.

III.5.C - Determinação do parâmetro cromatográfico R_m ⁷²

Foram utilizadas cromatofolhas de alumínio com sílica gel 60 (Merck), cortadas nas dimensões 10 cm x 1,5 cm. As soluções dos derivados ácidos e dos respectivos complexos foram preparadas em água, com posterior ajuste de pH com uma solução de bicarbonato de sódio para pH = 9. Os derivados ésteres foram preparados em clorofórmio. As soluções

¹⁷⁷ Paulo, J. M.; *Dissertação de Mestrado*, Centro de desenvolvimento da tecnologia nuclear- CDTN, Belo Horizonte, 2006.

estudadas foram aplicadas cuidadosamente na linha base a 1 cm do início da placa cromatográfica. A fase móvel foi constituída da mistura metanol/acetona/hexano na proporção: 55:27:18. A cromatografia foi desenvolvida a 25 °C. Após a migração da fase móvel e evaporação do eluente, revelou-se as placas em câmara de iodo. Os valores de R_f foram calculados a partir da média dos resultados das corridas de três placas. Através dos valores R_f , calculou-se os valores do parâmetro cromatográfico (R_m) de acordo com a equação:

$$R_m = \log (1/R_f - 1) \quad \text{Eq (7)}$$

III.6 - TESTE DE BANCADA PARA AVALIAÇÃO DE TRAÇADORES EM CORPO DE PROVA¹⁷⁸

No teste de bancada em corpo de prova, verifica-se a adsorção dos traçadores nas rochas dos reservatórios de petróleo, mediante a determinação do coeficiente de distribuição água/rocha (K_d). Os componentes fundamentais para montagem de um teste de bancada com corpo de prova está parcialmente representado na Figura 25.

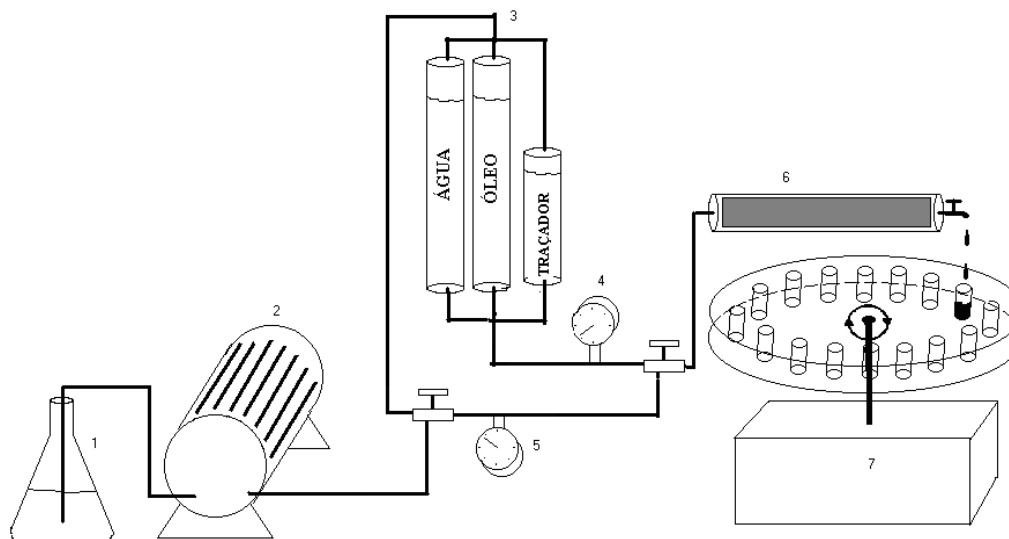


Figura 25 - Modelo de teste em corpo de prova: reservatório de água (1), bomba de vazão constante (2), recipientes de armazenamento: água, óleo e solução traçadora (3), medidores de pressão (4, 5), corpo de prova (6), sistema de coleta de amostras (7).

¹⁷⁸ Debien, B. R.; *Dissertação de Mestrado*, Centro de desenvolvimento da tecnologia Nuclear- CDTN, Belo Horizonte, 2008.

III. 7 - SÍNTESE DE COMPOSTOS MARCADOS COM ENXOFRE 35

Síntese do Enxofre 35^{179,180}

5,0 g de KCl previamente seco em estufa a 80 °C, foi encapsulado em uma ampola de quartzo, selada sob vácuo. Irradiou-se a ampola no Reator TRIGA IPR-R1 do CDTN/CNEN por 16 h sob um fluxo de nêutrons de $6,60 \times 10^{11}$ n.cm⁻².s⁻¹, obtendo-se uma atividade de $1,00 \times 10^{-3}$ Ci. Após sete dias, a ampola foi colocada em uma mufla, à temperatura de 500 °C, por 5 h e resfriada por alguns minutos no nitrogênio líquido. Quebrou-se a ampola em um aparato tipo Soxhlet acoplado a um condensador de refluxo com balão monotubulado de 250 mL contendo 220 mL de tricloroetileno. Adicionou-se 0,1 g de enxofre elementar e o sistema permaneceu sob refluxo a 86 °C por 3 h. O sistema foi resfriado até a temperatura ambiente, quando foram adicionados 12 mL de uma solução aquosa de ácido clorídrico 0,1 mol/L, deixando-se o sistema sob refluxo por mais 3 h. Separaram-se as fases. A fase aquosa foi reservada e a fase orgânica foi lavada com 10 mL de solução de bicarbonato de sódio 10% (NaHCO₃). Evaporou-se o solvente obtendo 0,180 g de enxofre marcado isotopicamente com enxofre 35.

¹⁷⁹ Chiotan, C.; Zamfir, I.; Szabo, M.; *Revue Roumaine de Chimie*, **1964**, 9, 191.

¹⁸⁰ Chiotan, C.; Zamfir, I.; Szabo, M.; *J.Inorg. Nucl. Chem.* **1964**, 26, 1335.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Cabe ressaltar que neste projeto de doutorado o objetivo geral era o estudo de novos agentes traçadores para possível uso em petroquímica, com o estudo específico da potencialidade dos complexos correspondentes, formados pela reação de complexação entre ligantes carboxílicos (ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) e derivados monotia- α,ω -dicarboxílicos ($\text{HO}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_n\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{CO}_2\text{H}$; $n=1$ (**PDH-1**); $n=2$ (**PDH-2**)) e ditia- α,ω -dicarboxílicos ($\text{HO}_2\text{CCH}_2\text{S}(\text{CH}_2)_n\text{SCH}_2\text{CO}_2\text{H}$; $n=3$ (**PDH-3**); $n=2$ (**PDH-4**)) com íons lantanídeos (La, Eu, Dy e Tb). Todos os compostos investigados nesta tese, tanto os produtos de complexação quanto os ligantes de partida, tiveram suas estruturas moleculares determinadas pelo uso de métodos usuais de caracterização (análise elementar, espectrometria no infravermelho, RMN de ^1H e de ^{13}C) e alguns métodos físico-químicos específicos não comuns em Química Orgânica (tais como termogravimetria, difração de raios-x e espectrometria de massas com ionização “*electrospray*” ESI-MS).

Na primeira parte deste capítulo serão relatadas e discutidas as reações efetuadas para a obtenção dos derivados mono-tia- α,ω -dicarboxílicos e ditia- α,ω -carboxílicos **PDH** (derivados ácidos carboxílicos); conjuntamente traz-se a discussão de sua caracterização espectrométrica pelas técnicas usuais (IV, RMN de ^1H e de ^{13}C), análise elementar (CHN) e espectrometria de massas com ionização “*electrospray*” (ESI-MS).

Na segunda parte deste capítulo, serão discutidos os resultados obtidos em reações de complexação com DTPA e derivados tiadicarboxílicos (**PDHs**), respectivamente, com íons lantanídeos (**DTPA/La/Eu/Tb/Dy** e **PDH-1/2/3/4-La/Eu/Tb/Dy**), e sua caracterização por infravermelho (IV) de média e baixa frequência, análise elementar (CHN), difração de raios-x, análises térmicas (TG/DTA) e espectrometria de massas (ESI-MS).

Na terceira parte deste capítulo, serão relatadas e discutidas as reações efetuadas para a obtenção dos derivados mono-tia- α,ω -tiacarboxílicos e ditia- α,ω -dicarboxílicos **PDL** (derivados ésteres); conjuntamente traz-se a discussão de sua caracterização espectrométrica pelas técnicas usuais (IV, RMN de ^1H e de ^{13}C) e espectrometria de massas com ionização “*electrospray*” (ESI-MS).

Na quarta parte, descrevemos os resultados obtidos na determinação do coeficiente de partição água/óleo dos derivados **PDH**, **PDL** e os complexos de DTPA e PDHs com íons lantanídeos citados.

Na quinta parte, discutem-se os resultados obtidos em teste de bancada em corpo de prova com os complexos de DTPA com íons lantanídeos.

IV.1 - Obtenção e caracterização dos ligantes de derivados tiadicarboxílicos

Primeiramente, os nomes oficiais dos compostos estudados são: ácido-3-tia-pentanodióico (**PDH-1**), ácido-4-tia-heptanodióico (**PDH-2**), éster dietílico-3-tia-pentanodióico (**PDL-1**), éster dietílico-4-tia-heptanodióico (**PDL-2**), ácido-3,7-ditia-nonadióico (**PDH-3**), ácido-3,6-ditia-octanodióico (**PDH-4**), éster dietílico-3,7-ditia-nonadióico (**PDL-3**) e éster dietílico-3,6-ditia-octanodióico (**PDL-4**). Para a síntese dos derivados monotia e ditia- α,ω -dicarboxílicos **PDH-1**, **PDH-2**, **PDH-3** e **PDH-4** - utilizaram-se como reagentes de partida os ácidos cloracético e 3-cloropropiônico, respectivamente, que foram submetidos à reação (Figura 26) com o sulfeto de sódio e tiolatos (ou mercaptetos) correspondentes - RS^- - em reações com mecanismos do tipo substituição nucleofílica bimolecular (S_N2) - obtendo-se os derivados monotia e ditia-dicarboxílicos desejados (rendimento de 63 a 82%). Os derivados do tipo ésteres etílico correspondentes (**PDL-1**, **PDL-2**, **PDL-3** e **PDL-4**) foram obtidos a partir da reação de esterificação dos derivados carboxílicos do tipo **PDH** com ácido sulfúrico e etanol aquoso a refluxo, gerando os ésteres desejados (rendimentos de 66 a 77%). Todos os derivados obtidos foram caracterizados por técnicas espectrométricas (IV, RMN de 1H e de ^{13}C), análise elementar (CHN) e espectrometria de massas com ionização por electrospray (*ESI-MS*). Os espectros se encontram no apêndice.

IV.1.A - Obtenção e caracterização dos derivados tiadicarboxílicos sulfeto (**PDH-1**, **PDH-2**, **PDH-3** e **PDH-4**):

Os derivados sulfeto-tia- α,ω -dicarboxílicos (**PDH-1**, **PDH-2**) foram obtidos a partir da reação de substituição nucleofílica (S_N2) entre os carboxilatos dos ácidos cloracético e 3-cloropropiônico, respectivamente, e o sulfeto de sódio (em solução aquosa de NaOH). Para a obtenção dos derivados ditia- α,ω -dicarboxílicos **PDH-3** ($HO_2CCH_2S(CH_2)_nSCH_2CO_2H$; $n=3$) e **PDH-4** ($(HO_2CCH_2S(CH_2)_nSCH_2CO_2H$; $n=2$)) os ditiolatos correspondentes ($S(CH_2)_nS^-$; $n=3$ e $n=2$) foram submetidos a reação com cloracetato de sódio. O mecanismo geral proposto para estas reações pode ser esquematizado a seguir para o caso específico da formação de **PDH-1** (Figura 26).

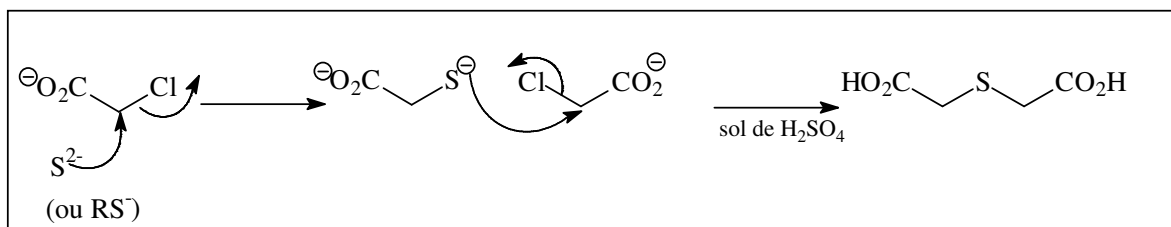
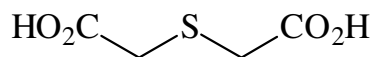
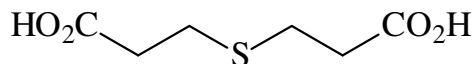


Figura 26 - Mecanismo para formação do ácido-3-tia-pentanodióico (**PDH-1**).

IV.1.A.1 - Caracterização dos ácidos 3-tia-pentanodióico (PDH-1) e 4-tia-heptanodióico (PDH-2):**PDH-1****PDH-2**

Infravermelho (IV): As análises dos espectros na região do Infravermelho mostraram bandas de absorções características das vibrações dos grupos funcionais presentes, confirmando a obtenção destes compostos: i) 3023-3019 cm^{-1} (deformação axial de grupo carboxila (COO-H)); ii) 2913-2892 cm^{-1} (deformação axial C-H de grupos metilênicos); iii) 1683-1675 cm^{-1} (deformação axial de C=O); iv) 1426-1415 cm^{-1} (deformação angular de C-O-H); e v) 1185 cm^{-1} (deformação axial de C-O). A vibração característica de tio-éteres, ou sulfetos, não pode ser caracterizada devido à sua baixa intensidade, ainda mais nestes casos de alta simetria molecular.

RMN de ^1H : O espectro de RMN de ^1H de **PDH-1** apresentou somente um sinal (singlete) em δ 3,5 ppm, relativo aos quatro hidrogênios metilênicos dos carbonos ligados ao átomo de enxofre e aos grupos carboxílicos. Enquanto o espectro de RMN de ^1H de **PDH-2** apresentou dois sinais de hidrogênios característicos do composto obtido: um tripleto em δ 2,7 ppm ($J = 4,8$ Hz) - relativo aos quatro hidrogênios metilênicos dos carbonos ligados aos grupos carboxílicos - e outro tripleto em δ 2,5 ppm ($J = 4,8$ Hz), relativo aos quatro hidrogênios metilênicos dos carbonos ligados ao átomo de enxofre.

RMN de ^{13}C : A obtenção dos ácidos 3-tia-pentanodióico e 4-tia-heptanodióico também foi confirmada pelos espectros de RMN de ^{13}C (desacoplados com ^1H), pois obteve-se o número de sinais de carbonos não-magneticamente equivalentes e com valores de deslocamentos químicos correspondentes aos esperados.

Pode-se relatar sucintamente: **PDH-1** apresentou um sinal em δ 173,9 ppm relativo aos carbonos dos grupos carboxílicos e um outro sinal δ 33,8 ppm referente aos carbonos ligados ao átomo de enxofre;

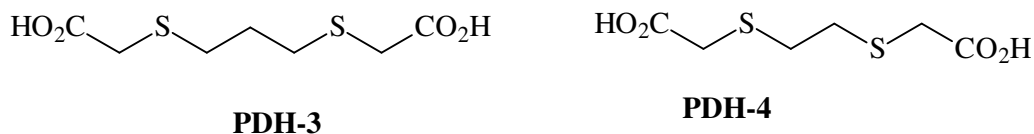
PDH-2: um sinal em δ 176,5 ppm relativo aos carbonos dos grupos carboxílicos, um sinal em δ 34,0 ppm referente aos carbonos ligados ao grupo carboxílico e outro sinal em δ 26,0 ppm referente aos carbonos ligados ao átomo de enxofre.

Análise elementar (CHN): A análise elementar confirmou a obtenção e a pureza de **PDH-1** e de **PDH-2**, pois os valores dos resultados obtidos e calculados foram muito próximos: **PDH-1:** %C: 31,69 e %H: 4,0; fórmula $\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_4$ (calculada: C=31,99% e H=4,03%), para **PDH-2** %C: 40,34 e hidrogênio %H: 5,57%; fórmula $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{SO}_4$ (calculada: C=40,44% e H=5,66%).

Análise por espectrometria de massas com ionização electrospray (ESI-MS): A técnica ESI-MS foi utilizada com o objetivo de detectar e caracterizar os ácidos **PDH-1** e **PDH-2**, bem como suas possíveis fragmentações, confirmando assim a obtenção destes compostos e suas estruturas. De fato, os espectros de

massas de **PDH-1** e **PDH-2** mostraram os picos correspondentes aos íons moleculares esperados, respectivamente, com $m/z = 173$ e $m/z = 178$, sendo que para **PDH-1** obtivemos a massa deste mais a massa de um íon sódio, confirmando a obtenção destes em alta pureza.

IV.1.A.2 - Caracterização dos ácidos 3,7-ditia-nonadióico (**PDH-3**) e 3,6-ditia-octanodióico (**PDH-4**):



IV: Os espectros de IV obtidos confirmaram a obtenção dos ácidos 3,7-ditia-nonadióico e 3,6-ditia-octanodióico, pois apresentaram bandas características das estruturas de ácidos tiadicarboxílicos: i) 3043-3039 cm^{-1} (deformação axial de hidroxila (O-H)); ii) 2978-2913 cm^{-1} (deformação axial de grupo metileno); iii) 1683-1667 cm^{-1} (deformação axial de C=O); iv) 1426-1401 cm^{-1} (deformação angular de C-O-H); v) 1196-1143 cm^{-1} (deformação axial de C-O); e vi) 662-657 cm^{-1} (deformação axial de C-S), que é uma vibração característica de tio-éteres, ou sulfetos.

RMN de ^1H : A análise dos espectros de RMN de ^1H dos compostos **PDH-3** e **PDH-4** também confirmaram as estruturas propostas, pois se obteve: para **PDH-3** um singlete em δ 3,3 ppm relativo aos quatro hidrogênios metilênicos dos carbonos simultaneamente vicinais aos grupos carboxílicos e enxofre, um tripleto em δ 2,7 ppm ($J = 7,1$ Hz) relativo aos quatro hidrogênios metilênicos na posição α aos átomos de enxofre, e um quinteto em δ 1,8 ppm ($J = 7,1$ Hz) relativo aos dois hidrogênios em β em relação aos átomos de enxofre; no espectro de **PDH-4** observou-se um singlete em δ 3,3 ppm relativo aos quatro hidrogênios metilênicos entre o átomo de enxofre e os grupos carboxílicos e outro singlete em δ 2,8 ppm referente ao quatro hidrogênios na posição α em relação ao enxofre.

RMN de ^{13}C : As obtenções de **PDH-3** e de **PDH-4** também foram confirmadas pelos espectros de RMN de ^{13}C (desacoplados com ^1H): **PDH-3** apresentou um sinal em δ 174,8 ppm relativo aos carbonos dos grupos carboxílicos e outros sinais em: δ 33,4 ppm (carbonos metilênicos entre os grupos carboxílicos e os átomos de enxofre), δ 30,7 ppm (carbonos em α aos átomos de enxofre) e um sinal em δ 27,7 ppm (carbonos β em relação aos átomos de enxofre); **PDH-4:** sinais em δ 174,4 ppm (relativo aos carbonos dos grupos carboxílicos), em δ 33,3 ppm (carbonos entre os grupos carboxílicos e os átomos de enxofre) e δ 31,2 ppm (carbonos em α aos átomos de enxofre).

CHN: Os dados de análise elementar obtidos para o produto sintetizado evidenciaram a pureza na obtenção de **PDH-3** (fórmula $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_4$; calculada: %C=37,48 e %H=5,39), sendo encontrado %C: 37,42 e %H:

5,28. Resultados similarmente bons foram obtidos para **PDH-4** (fórmula $C_6H_{10}S_2O_4$ (calculada: %C=34,27 e %H=4,79), onde encontramos %C=34,13% e %H=4,78%.

ESI-MS: A análise dos espectros de massas de **PDH-3** e **PDH-4** mostraram os íons moleculares esperados, respectivamente com m/z 247 e m/z 233, que correspondem às massas de **PDH-3** e **PDH-4** mais um íon sódio, confirmando a obtenção destes produtos em alta pureza.

IV.2 - Obtenção e caracterização dos complexos de lantanídeos com DTPA e PDHs

Para a síntese dos complexos de lantanídeos **DTPA-Ln** e **PDHs-Ln**, utilizaram-se como reagentes de partida os óxidos de lantanídeos, que foram transformados em cloretos de lantanídeos correspondentes, a partir da reação do óxido em suspensão aquosa com ácido clorídrico. As reações de complexação foram efetuadas com os carboxilatos do DTPA ou PDHs e os referidos cloretos de lantanídeos, obtendo-se os complexos de lantanídeo com rendimentos de 31% a 95%. Todos os complexos obtidos foram caracterizados por infravermelho, análise elementar (CHN), difração de raios-x, análises térmicas (TG/DTA) e espectrometria de massas com ionização por electrospray (*ESI-MS*), cujos espectros se encontram no apêndice.

IV.2.A - Obtenção e caracterização dos complexos de DTPA-lantanídeo (*DTPA-La*, *DTPA-Eu*, *DTPA-Dy* e *DTPA-Tb*):

CHN: As análises elementares dos complexos DTPA-Ln mostraram resultados compatíveis com estruturas moleculares de compostos de coordenação, com a razão Ligante/Lantanídeo (Lig/Ln) = 2:3, ou seja, a fórmula geral de nossos complexos é $Ln_3(Lig)_2H$, (Tabela 47).

Tabela 47- Dados de CHN de DTPA-Ln

Composto	%C			% H			% N		
	Calc.	Exp.	Erro	Calc.	Exp.	Erro	Calc.	Exp.	Erro
DTPA-La	18,89	18,90	0,05	2,64	2,66	0,76	4,74	4,79	1,05
DTPA-Eu	18,80	18,75	0,26	2,25	2,27	0,89	4,69	4,75	1,28
DTPA-Tb	18,72	18,79	0,37	2,44	2,45	0,41	4,68	4,68	0,00
DTPA-Dy	18,66	18,61	0,27	2,24	2,29	2,23	4,66	4,73	1,50

IV: Os espectros no infravermelho nas regiões de média e baixa frequências dos complexos de DTPA com os íons lantanídeos, respectivamente, **DTPA-La**, **DTPA-Eu**, **DTPA-Tb** e **DTPA-Dy** sugerem, a ocorrência da complexação e as obtenções dos compostos de coordenação correspondentes, uma vez que podemos observar três bandas finas de intensidades médias atribuídas às deformações axiais (estiramentos) de C=O no DTPA em 1737, 1684, 1623 cm^{-1} que se encontram deslocadas nos referidos complexos de **DTPA-Ln** para menores frequências (1600-1574 cm^{-1}), e além disso as bandas são largas, intensas e aparecem como

uma única banda de deformação axial do ânion carboxilato, caracterizando a formação da ligação metal-ligante, ou seja a formação dos referidos complexos, conforme Figura 27. O espectro de infravermelho na baixa frequência apresentou bandas de intensidade fraca e média (Tabela 48) na faixa de 227-279 cm^{-1} correspondentes a vibrações de estiramento da ligação Ln-N e Ln-O. Assim, tem-se a confirmação da formação da ligação metal-ligante e a efetiva complexação dos íons lantanídeos com o DTPA.

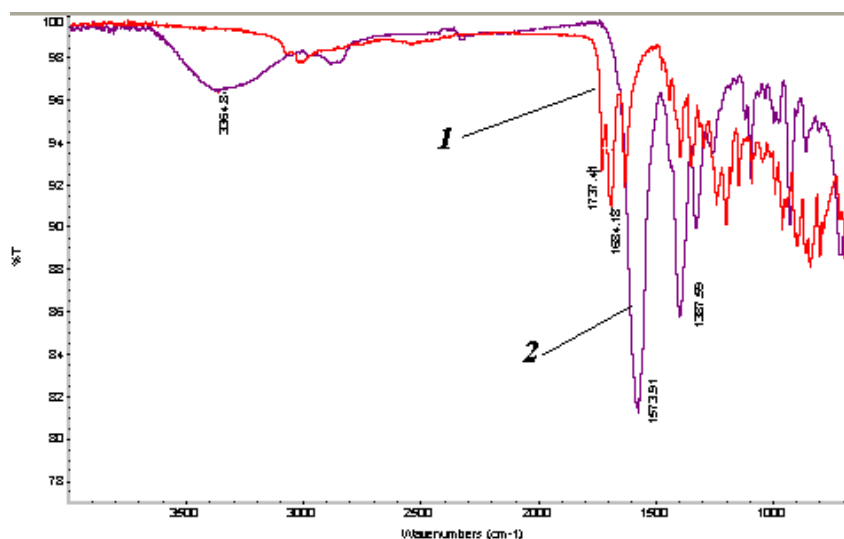


Figura 27- Espectros sobrepostos de IV do ligante livre DTPA (1) e DTPA-La (2).

Tabela 48- Bandas de IV em baixa frequência de DTPA-Ln

Complexos	Banda em cm^{-1} no infravermelho		
DTPA-La	228	279	
DTPA-Eu	227	248	277
DTPA-Tb	229	279	
DTPA-Dy	227	248	279

Análise térmica simultânea (TG/DTA): A partir das variações de massas observadas nas curvas TG/DTA dos compostos **DTPA-Ln**, pode-se observar que a perda de massa ocorreu em três eventos, com perda total de 53,36% a 59,78% (Tabela 49). A Tabela 50 apresenta os dados de TG/DTA dos complexos **DTPA-Ln**, que são estáveis até aproximadamente 50 °C, estes complexos apresentam na segunda etapa um efeito exotérmico com grande liberação de energia de 1125-2142 kJ/mol e perda de massa variando de 18,30-24,79%, como pode ser observado na Figura 28. Os dados de TG/DTA também confirmaram a obtenção dos complexos **DTPA-Ln** e, além disso, a sua estabilidade.

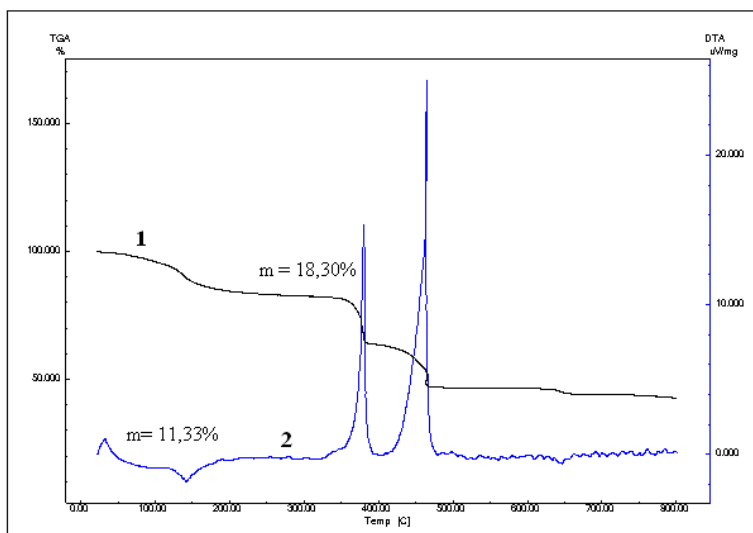


Figura 28 - Curvas TG (1) e DTA (2) para o complexo DTPA-La.

Tabela 49- Perda total de massa para os compostos DTPA-Ln

Ln	Complexos DTPA-Ln			
	La	Eu	Tb	Dy
Perda total de massa (%)	57,34	53,36	54,10	59,78

* Perda total na temperatura de 800 °C

Tabela 50 - Dados de análises térmicas (TG/DTA) para os compostos DTPA-Ln

Complexo	Etapa I		Etapa II			Etapa III
	T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)	ΔH(kJ/mol)	T (°C)
DTPA-La	95-189	11,33	338-3395	18,30	1125	422-481
DTPA -Eu	51-122	7,1	317-383	18,89	1359	398-513
DTPA-Tb	54-135	7,9	329-398	20	1295	440-537
DTPA -Dy	52-120	5,44	329-400	24,79	2142	423-532

Difração de raios-x: Os difratogramas obtidos para os complexos **DTPA-Ln** são mostrados na Figura 29. Os quatro complexos **DTPA-La**, **DTPA-Eu**, **DTPA-Tb** e **DTPA-Dy** apresentam picos bem definidos e intensos no intervalo de 20-30 ° de 2θ, que indica a natureza cristalina de DTPA-Ln. Deve-se ressaltar que uma análise qualitativa dos difratogramas mostrados na Figura 29 nos revela duas regiões distintas, uma bem definida (picos) a qual corresponde à fase cristalina e uma parte difusa que corresponde à fase amorfa (halo amorfo). Em alguns desses complexos o halo amorfo quase se confunde com “background”.

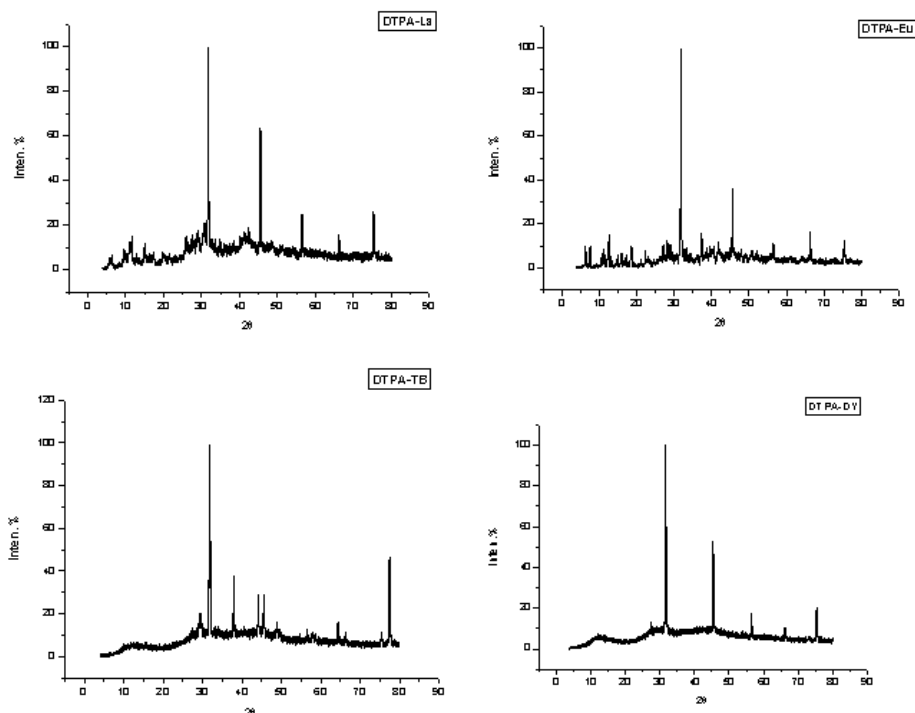


Figura 29 – Difratograma de raios-x para os complexos DTPA-Ln.

ESI-MS: A complexação do ligante ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) com os íons lantanídeos (La, Eu, Tb e Dy) foi evidenciada pelas diferentes características físico-químicas, e pela análise das bandas dos espectros no Infravermelho dos produtos obtidos em comparação aos reagentes de partida. A caracterização completa das estruturas moleculares dos complexos obtidos foi investigada por análise elementar e tais dados confirmavam a obtenção de complexos com a razão entre os ligantes e os lantanídeos (Lig/Ln) de 2:3. Cabe destacar, que a caracterização só pode ser obtida definitivamente através da análise pela técnica de espectrometria de massas com ionização *electrospray* (ESI-MS) através da obtenção do pico do íon molecular correspondente dos compostos obtidos. Em análise preliminar observaram-se picos correspondentes aos fragmentos oriundos da ionização da mistura de dois compostos de coordenação distintos com a relação ligante/lantanídeo [(DTPA)/(La, Eu, Tb e Dy) ou Lig/Ln], respectivamente, igual a 1:2 e 1:1. Entretanto, ao se efetuar uma análise mais detalhada de todos os espectros observou-se um pico de menor intensidade e de maior relação massa/carga (m/z), correspondente à relação Lig/Ln = 2:3. De fato, os dois sinais observados inicialmente não eram de uma mistura de diferentes compostos de coordenação, mas eram provenientes da fragmentação do complexo inicial detectado com fórmula geral $\text{Ln}_3(\text{Lig})_2$. Estes dados obtidos no ESI-MS juntamente com os dados de análise elementar, obtidos previamente, confirmaram a obtenção de complexos com razão Lig/Ln = 2:3. Entretanto, é importante, como a seguir mostrar-se os detalhes específicos na caracterização determinada de cada tipo de complexo estudado.

Na caracterização dos complexos de **DTPA-Ln**, respectivamente, **DTPA-La**, **DTPA-Eu**, **DTPA-DTPA-Tb** e **Dy** por espectrometria de massas tipo ESI-MS - solubilizados em metanol, por ESI (+) e ESI (-), nota-se em cada espectro de massas no modo negativo-ESI (-), a ocorrência de um pico de baixa intensidade correspondente ao complexo $[\text{Ln}_3(\text{DTPA})_2\text{-H}]^+$ com massas moleculares que variam de relação m/z de 1197 (La), 1236 (Eu), 1268 1257 (Tb) e (Dy) Daltons (Da) ($\text{Ln}_3(\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{20})$; Ln =La, Eu, Tb e Dy), de acordo com o íon lantanídeo (Ln) utilizado. Os espectros de massas dos complexos **DTPA-Ln** mostram dois sinais que indicam a presença dos dois fragmentos que correspondem, respectivamente, às proporções Lig/Ln de 1/2 e 1/1: os íons **1** $[\text{Ln}_2(\text{DTPA})\text{-H}]^+$ (ou $[\text{Ln}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_{10})]^+$) e **2** $[\text{Ln}(\text{DTPA})$ (ou $[\text{Ln}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_{10})]^+$), estes fragmentos encontram-se representados na Figura 30 e Tabela 51.

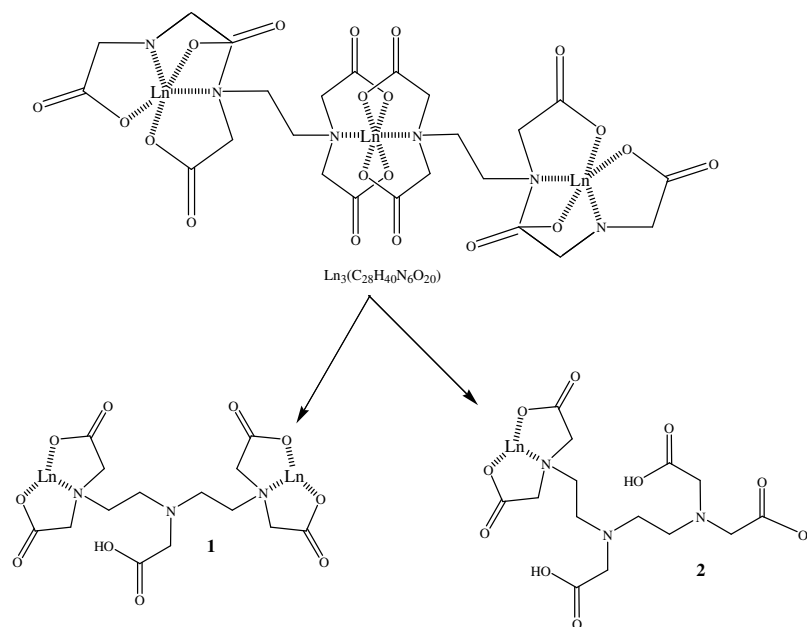


Figura 30 – Estruturas sugeridas para alguns picos, que representam a fórmula molecular dos fragmentos 1 e 2 encontrados, nos espectros tipo ESI-MS, para o complexo **DTPA-Ln** (Ln = La, Eu, Tb e Dy): $[\text{Ln}_3(\text{DTPA})_2\text{-H}]^+$ ($[\text{Ln}_3(\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{20})]^+$).

Tabela 51: Íon molecular **DTPA-Ln** e percentagem de ocorrência de seus fragmentos no espectro do ESI-MS

DTPA-Ln $\text{Ln}_3(\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{20})$	1b (%) $[\text{Ln}_2(\text{DTPA})\text{-H}]^+$	2b (%) $\text{Ln}(\text{DTPA})$
La	77,44	22,56
Eu	66,89	33,11
Tb	72,27	27,73
Dy	12,91	87,09

No estudo dos complexos **DTPA-La**, **DTPA-Eu**, **DTPA-Tb** e **DTPA-Dy**, por ESI-MS, observa-se que o íon fragmento **2** $[\text{Ln}(\text{DTPA})]$ (ou $[\text{Ln}(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_{10})]^+$) por sua vez, também pode ser gerado a partir da dissociação de **1** $[\text{Ln}_2(\text{DTPA})\text{-H}]^+$ (ou $[\text{Ln}_2(\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{O}_{10})]^+$) pela perda de um lantanídeo (Ln) (Figura 31):

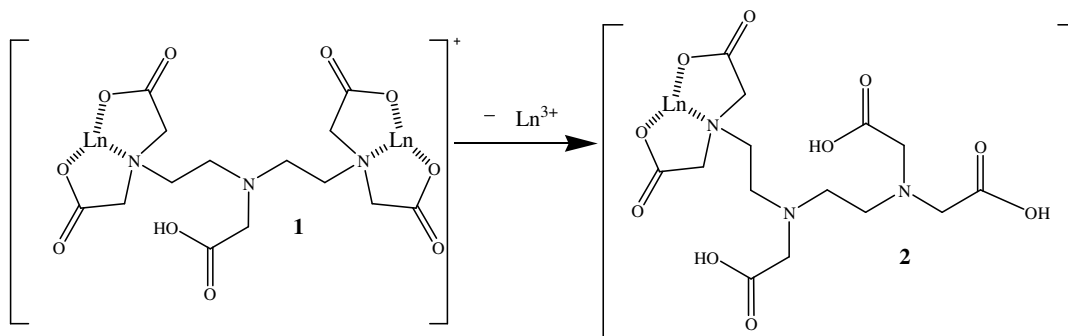


Figura 31 – Obtenção do fragmento **2** pela dissociação de **1**.

DTPA-La

O espectro obtido (Figura 32) da fragmentação do íon $[\mathbf{2}\text{-La+H}]^+$ (m/z 530) mostra a presença característica de íons cujas fragmentações podem ser interpretadas como mostrado na Figura 33: perda de CO_2 (m/z 486), perda de $\text{HCO}_2\text{CH}_2\text{NCH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (m/z 442) e outra fragmentação consecutiva com perda de CO_2 obtendo-se o fragmento com m/z 398.

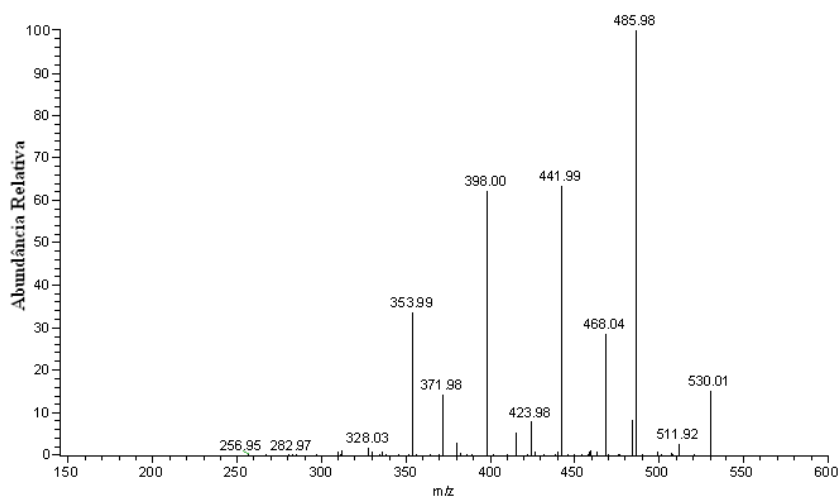


Figura 32 – Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[\mathbf{2}\text{-La+H}]^+$ de m/z 530.

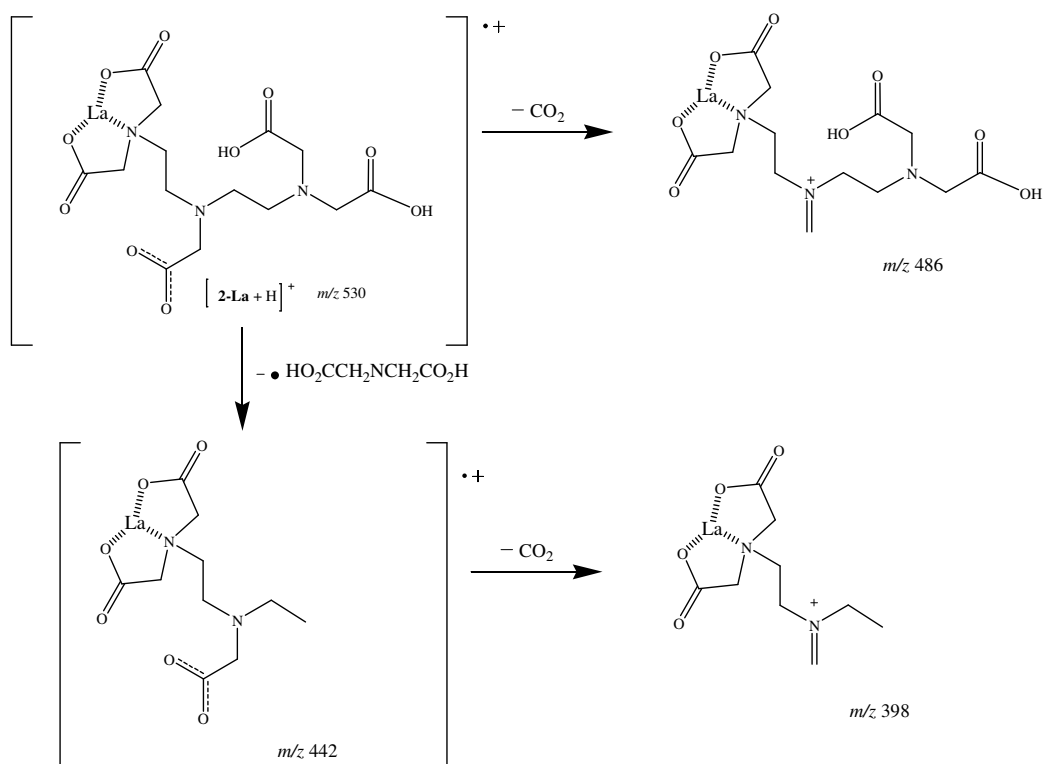


Figura 33 - Proposta para a fragmentação do íon $[2\text{-La}+\text{H}]^+$ de m/z 530.

DTPA-Eu

A seleção por ESI-MS e fragmentação do íon $[2\text{-Eu}+\text{H}]^+$ (m/z 542) mostrou as presenças características de íons provenientes de perdas de H_2O (m/z 524) e CO (m/z 496) como observado na Figura 34. Uma interpretação para a fragmentação do íon $[2\text{-Eu}+\text{H}]^+$ é proposta na Figura 35.

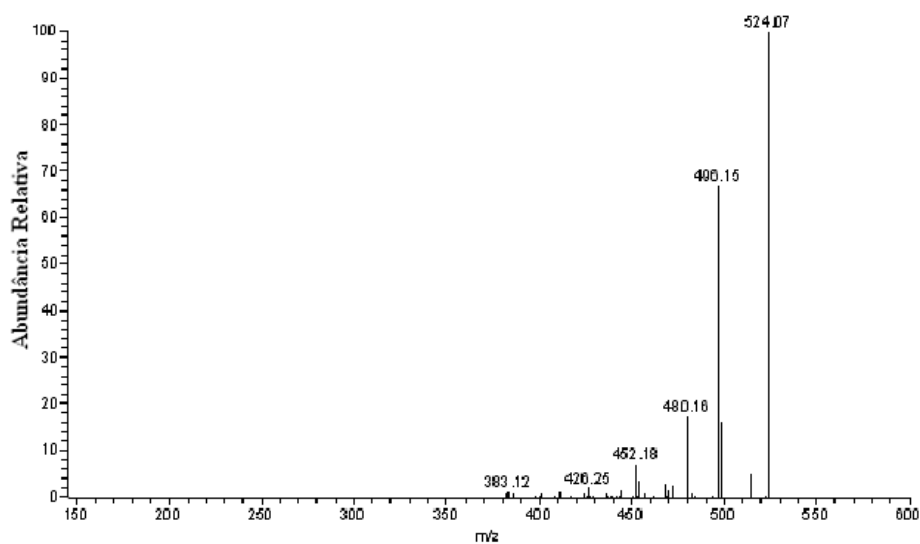


Figura 34 – Espectro de massas ESI(-)-MS/MS para o íon $[2\text{-Eu}+\text{H}]^+$ de m/z 542.

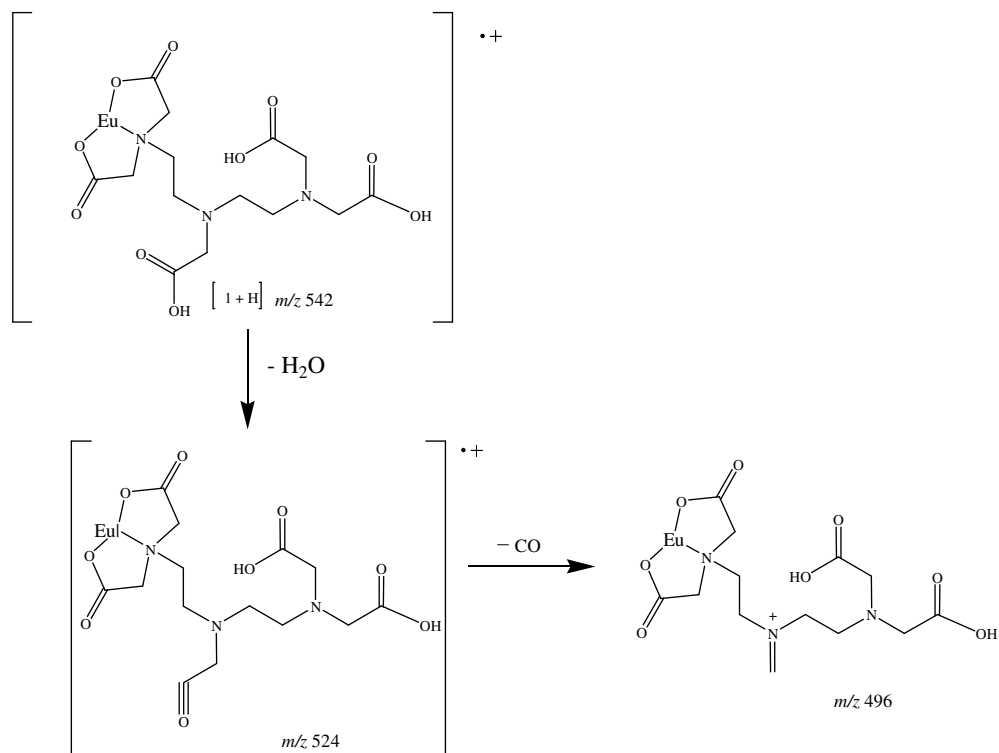


Figura 35 - Proposta para a fragmentação do íon $[2\text{-Eu}+\text{H}]^+$ de m/z 542.

DTPA-Tb

A análise da fragmentação do íon $[2\text{-Tb}+\text{H}]^+$ (m/z 570) através do seu espectro de massas ESI-MS (Figura 36), mostrou a presença característica de íons provenientes de perdas de CO (m/z 544) e CO_2 (m/z 526) através de mecanismo de fragmentação de $[2\text{-Tb}+\text{H}]^+$ como proposto na Figura 37.

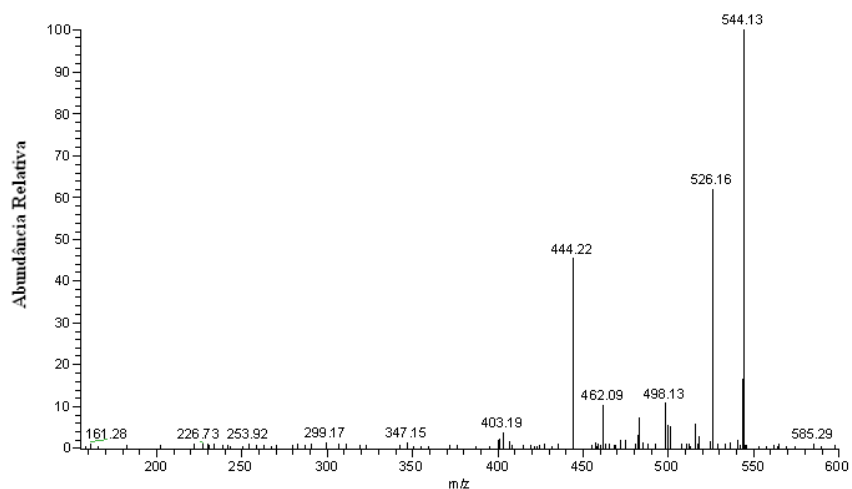


Figura 36 - Espectro de massas ESI(-)-MS/MS para o íon $[2\text{-Tb}+\text{H}]^+$ de m/z 570.

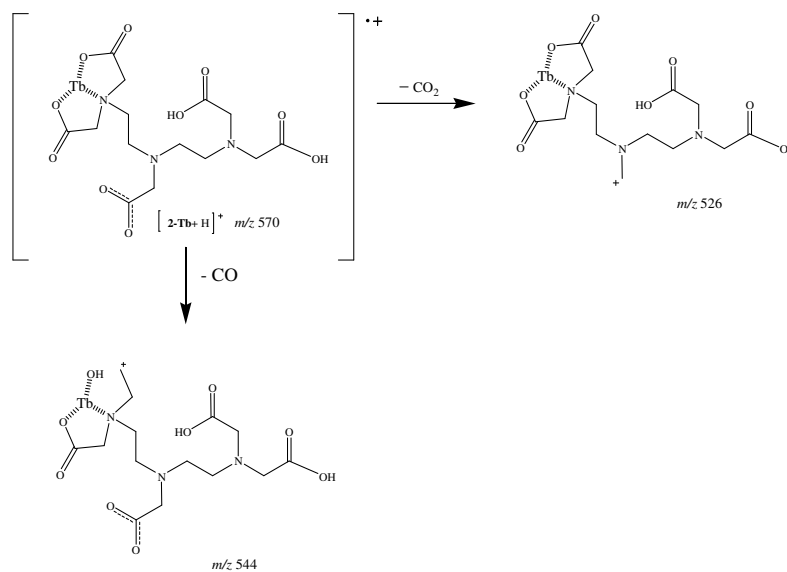


Figura 37 - Proposta para a fragmentação do íon $[2\text{-Tb}+\text{H}]^+$ de m/z 570.

DTPA-Dy

O espectro obtido (Figura 38) da fragmentação do íon $[2\text{-Dy}+\text{H}]^+$ (m/z 553) mostrou somente a presença do pico em m/z 553.

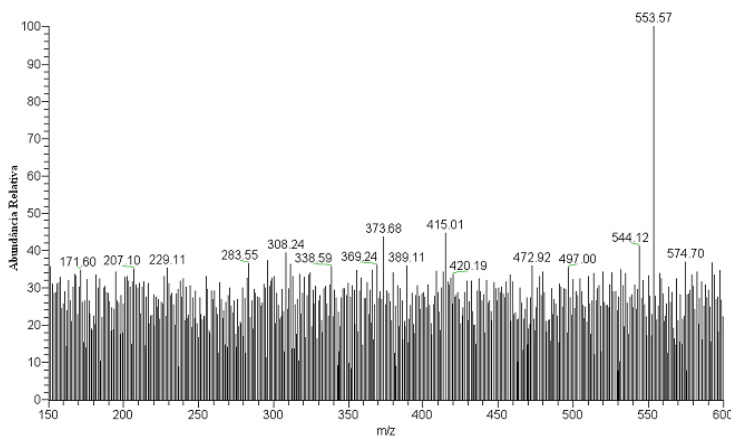


Figura 38– Espectro de massas ESI(-)-MS/MS para o íon $[2\text{-Dy}+\text{H}]^+$ de m/z 553.

IV.2.B - Obtenção e caracterização dos complexos dos ácidos tiadicarboxílicos com lantanídeos:

IV.2.B.1 – Caracterização dos complexos ácido-3-tia-pentanodióico com lantanídeo-PDH-1-Ln (PDH-1-La, PDH-1-Eu, PDH-1-Dy e PDH-1-Tb)

Análise Elementar (CHN): Os valores obtidos nas análises elementares dos complexos obtidos **PDH-1-Ln** mostraram dados de porcentagens de carbono e de hidrogênio compatíveis com proporção de 3:5 lantanídeo-ligante e fórmula geral do tipo $\text{Ln}_3(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{S}_5\text{O}_{20})$ (Tabela 52).

Tabela 52 - Dados de análise elemental de PDH-1-Ln

Composto	%C			%H		
	Calc.	Exp.	Erro	Calc.	Exp.	Erro
PDH-1-La	18,87	18,87	0,00	1,63	1,60	1,84
PDH-1-Eu	17,69	17,69	0,00	1,57	1,64	4,46
PDH-1-Tb	16,91	16,86	0,29	1,51	1,54	1,99
PDH-1-Dy	17,10	16,97	0,76	1,51	1,52	0,66

IV: A análise do espectro de IV do complexo **PDH-1-Ln** (Figura 39) mostra bandas características de deformação axial antisimétrica e simétrica do ânion carboxilato (1577 e 1373 cm^{-1}), e pode-se observar que a banda, em 1675 cm^{-1} presente no ácido-3-tia-pentanodióico de partida, atribuída à deformação axial de C=O encontra-se deslocada nos complexos para menores frequências, e o desaparecimento da banda de absorção características das vibrações de deformação axial de hidroxila (O-H) em 3023 cm^{-1} presente no ácido-3-tia-pentanodióico de partida. Sugerindo a formação da ligação lantanídeo–ligante carboxílico e assim a formação dos referidos complexos. O espectro no Infravermelho de baixa frequência apresentou bandas de intensidade fraca e média na faixa de 202 - 282 cm^{-1} que corresponde a vibrações de estiramento da ligação Ln-O, Tabela 53, o que também confirma a efetiva complexação de **PDH-1** com os íons lantanídeos estudados.

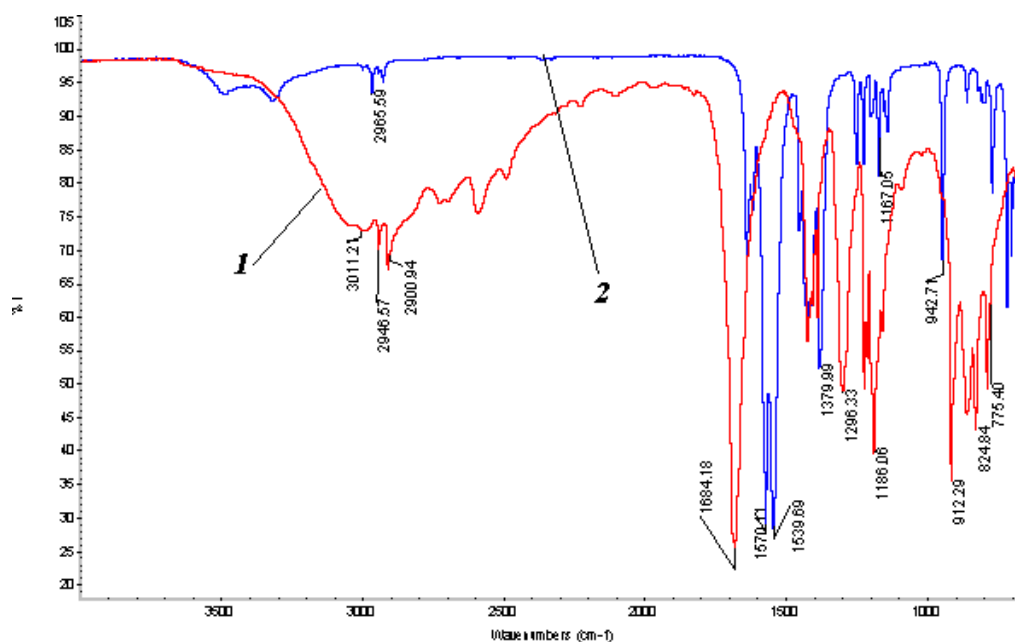
**Figura 39** - Espectros sobrepostos de IV de PDH-1(1) e do complexo PDH-1-La (2).

Tabela 53 - Bandas de IV em baixa frequência de PDH-1-Ln

Complexos	Banda em cm^{-1} no infravermelho			
PDH-1-La	203	227	280	
PDH-1-Eu	203	227	279	
PDH-1-Tb	227			
PDH-1-Dy	202	222	278	282

Análise térmica simultânea (TG/DTA): A partir das variações de massas observadas nas curvas TG dos compostos **PDH-1-Ln**, (Figura 40) pode-se observar que a perda de massa ocorreu entre quatro a cinco etapas, com perda total de 44,11% a 50,64% (Tabela 54). A Tabela 55 apresenta os dados de TG/DTA dos complexos **PDH-1-Ln**, que são estáveis até aproximadamente 120 °C, apresentam na segunda etapa um efeito exotérmico com liberação de energia de 143-1761 kJ/mol e perda de massa variando de 16,15-23,23%. Através da análise térmica também se confirma a formação dos complexos **PDH-1-Ln**.

Tabela 54 - Perda total de massa para os compostos PDH-1-Ln e PDH-2-Ln

Ln	Complexos PDH-1-Ln				Complexos PDH-2-Ln			
	La	Eu	Tb	Dy	La	Eu	Tb	Dy
Perda total de massa (%)	48,45	50,64	46,24	44,11	53,52	47,67	30,37	54,29

* Perda total na temperatura de 800 °C

Tabela 55 - Dados de análises térmicas (TG/DTA) para os compostos PDH-1-Ln

Complexo	Etapa I		Etapa II			Etapa III	Etapa IV	Etapa V
	T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	T (°C)	T (°C)	T (°C)
PDH-1-La	135-232	4,41	303-368	18,66	143	520- 565	573- 613	618- 640
PDH-1-Eu	120-173	4,98	298- 364	23,23	1761	421- 475	486- 517	-
PDH-1-Tb	135-196	3,52	308-372	16,15	286	510- 583	560- 583	-
PDH-1-Dy	171- 231	3,52	307-374	16,71	147	509- 565	568- 641	-

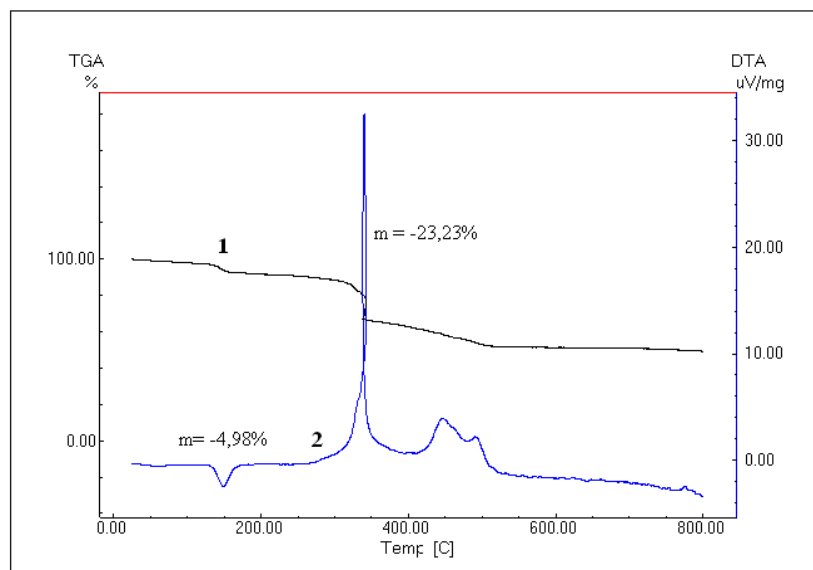


Figura 40 - Curvas TG (1) e DTA (2) para o complexo PDH-1-Eu.

Difração de raios-x: A Figura 41 apresenta os difratogramas de raios-x para os complexos **PDH-1-Ln**, sendo eles **PDH-1-La**, **PDH-1-Eu**, **PDH-1-Tb** e **PDH-1-Dy**. Nos difratogramas de raios-x de **PDH-1-La**, **PDH-1-Eu** e **PDH-1-Dy**, observa-se que estes possuem um perfil cristalográfico cristalino, respectivamente, entre 10-50 2θ , 30-60 2θ e 10-30 2θ , e com um ligeiro halo de amorficidade. Enquanto o PDH-1-Tb exibe o halo de amorficidade com maior intensidade quando comparado aos demais complexos, sendo semicristalino quase amorfo.

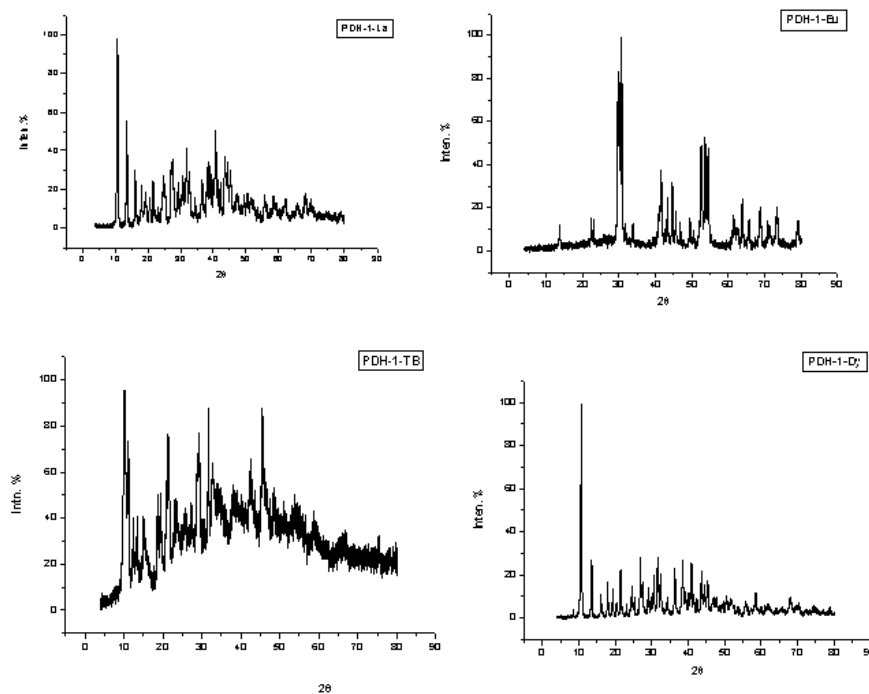


Figura 41 – Difratogramas de raios-x para os complexos PDH-1-Ln.

ESI-MS: Como citado anteriormente, a complexação dos ligantes carboxílicos ácidos tiadicarboxílicos (PDHs) pelos lantanídeos estudados (La, Eu, Tb e Dy) foi preliminarmente evidenciada pelas diferentes características físico-químicas, e pela análise das bandas dos espectros no infravermelho dos produtos obtidos em comparação aos reagentes de partida. A caracterização completa das estruturas moleculares dos complexos obtidos foi investigada por análise elementar e tais dados confirmaram a obtenção de complexos com a razão entre os ligantes carboxílicos e os lantanídeos (Lig/Ln) de 5:3. Contudo, a caracterização só pode ser obtida definitivamente através da análise pela técnica de espectrometria de massas com ionização *electrospray* (ESI-MS), através da obtenção do pico do íon molecular correspondente aos complexos obtidos. Na análise preliminar de espectros de massa, observaram-se picos correspondentes aos fragmentos oriundos da ionização da mistura de dois compostos de coordenação distintos com a relação ligante/lantanídeo [(PDH)/(La, Eu, Tb e Dy) ou Lig/Ln], respectivamente, igual a 3:2 e 2:1. Ao se efetuar uma análise mais detalhada de todos os espectros observou-se um pico de menor intensidade e de maior relação massa/carga (m/z), correspondente à relação Lig/Ln = 5:3. De fato, os dois sinais observados inicialmente não eram de uma mistura de diferentes compostos de coordenação, mas eram provenientes da fragmentação do complexo inicial detectado com fórmula geral $\text{Ln}_3(\text{Lig})_5$. Realmente, estes dados corroboraram os dados de análise elementar obtidos anteriormente e confirmaram a obtenção de complexos com razão Lig/Ln = 5:3 e assim pode-se determinar, inequivocamente, que as fórmulas moleculares de todos os complexos de lantanídeos (**PDH-Ln**) estudados como $\text{Ln}_3(\text{Lig})_5$.

Assim, na análise dos espectros de massas tipo ESI-MS - solubilizados em metanol, por ESI (+) e ESI (-) - dos produtos obtidos **PDH-1-La**, **PDH-1-Eu**, **PDH-1-Tb** e **PDH-1-Dy** pelas reações de complexação entre **PDH** e os correspondentes cloretos dos lantanídeos La, Eu, Tb e Dy recém-formados, observa-se em cada espectro de massas por ESI (-), a ocorrência de um sinal de baixa intensidade correspondente ao complexo $[\text{Ln}_3(\text{PDH})_5\text{-H}]^+$ com massas moleculares que variam de relação m/z de 1158 (La), 1197 (Eu), 1218 (Tb) e 1229 (Dy) Daltons (Da) ($\text{Ln}_3(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{O}_{20}\text{S}_5)$; Ln = La, Eu, Tb e Dy), de acordo com o lantanídeo (Ln) utilizado. Conforme representado na Figura 42, que corresponde ao espectro ESI-MS obtido no modo negativo ESI (-) do complexo $[\text{Tb}_3(\text{PDH-1})_5\text{-H}]^+$ que apresenta massa molecular de 1218 Da.

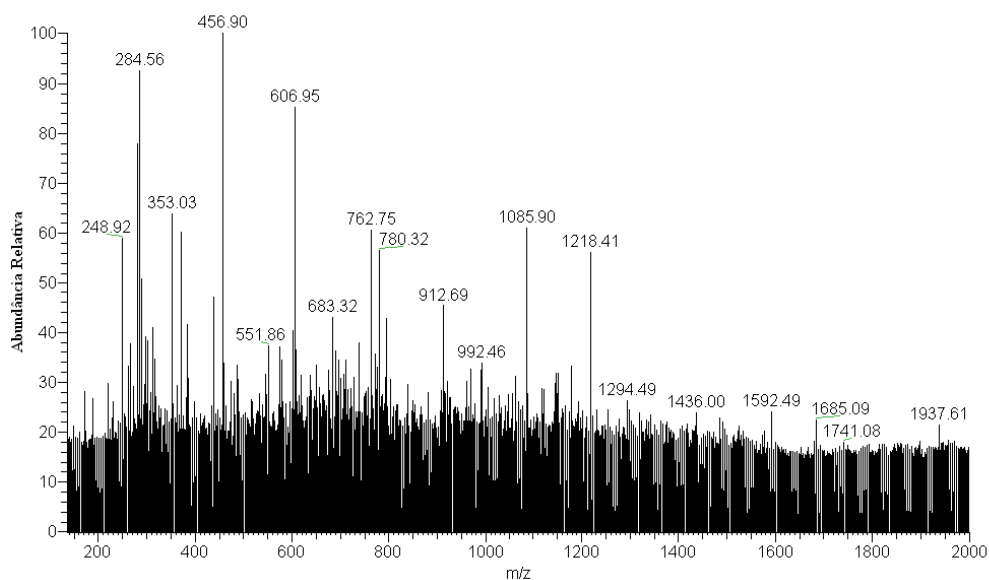


Figura 42 – Espectro de massas ESI (-)-MS para o complexo $[\text{Tb}_3(\text{PDH-1})_5\text{-H}]^+$ de m/z 1218.

Adicionalmente, os espectros de massas dos complexos **PDH-1-Ln** mostram dois sinais que indicam a presença dos dois fragmentos que correspondem, respectivamente, às proporções Lig/Ln de 3/2 e 2/1: os íons **1a** $[\text{Ln}_2(\text{PDH-1})_3\text{-H}]^+$ (ou $[\text{Ln}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_{12}\text{S}_3)]^+$) e **2a** $[\text{Ln}(\text{PDH-1})_2]$ (ou $[\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_8\text{S}_2)]^+$) (Figura 43 e Tabela 56).

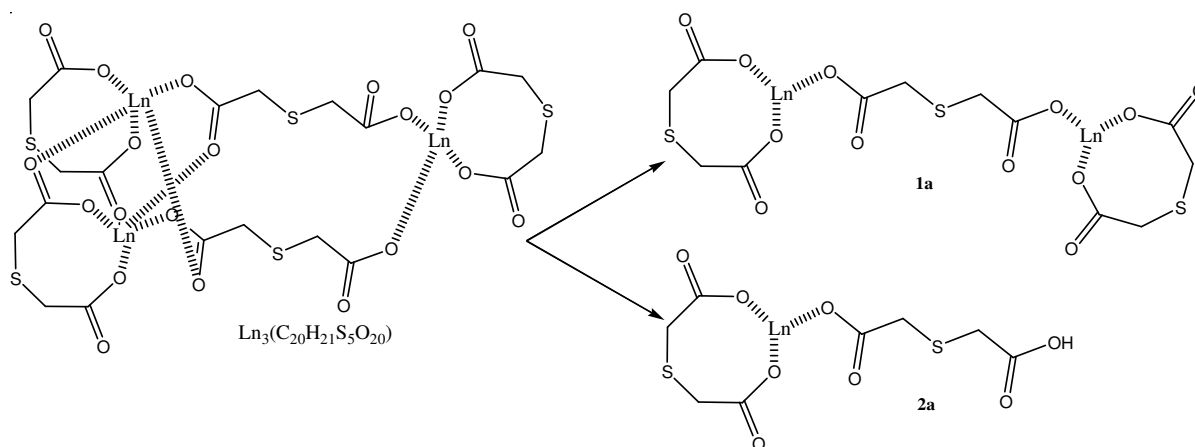


Figura 43 – Obtenção dos fragmentos **1a** e **2a** a partir da dissociação do complexo $\text{Ln}_3(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{S}_5\text{O}_{20})$.

Tabela 56: Íon molecular **PDH-1-Ln** e percentagem de ocorrência de seus fragmentos no espectro do ESI-MS

PDH-1-Ln	1a(%)	2a (%)
$\text{Ln}_3(\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{S}_5\text{O}_{20})$	$[\text{Ln}_2(\text{PDH-1})_3\text{-H}]^+$ $[\text{Ln}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{S}_3\text{O}_{12})]^+$	$\text{Ln}(\text{PDH-1})_2$ $[\text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_9\text{S}_2\text{O}_8)]^+$
La	61,3	38,7
Eu	61,8	38,2
Tb	15,6	84,4
Dy	10,7	89,3

Ao se analisar mais detalhadamente a fragmentação dos íons observados nos espectros de ESI-MS dos complexos **PDH-1-Ln** (**PDH-1-La**, **PDH-1-Eu**, **PDH-1-Tb** e **PDH-1-Dy**), observa-se que o íon fragmento **2a** $[(\text{Ln}(\text{PDH-1})_2 \text{ ou } \text{Ln}(\text{C}_8\text{H}_9\text{S}_2\text{O}_8))^+]$, por sua vez, também pode ser obtido pela fragmentação de **1a** $[(\text{Ln}_2(\text{PDH-1})_3\text{-H})^+ \text{ ou } [\text{Ln}_2(\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{S}_3\text{O}_{12})]^+]$ pela perda de fragmento catiônico $[(\text{Ln}(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4))^+]$, $m/z = 436$ (La); 449 (Eu); 456 (Tb); 460 (Dy) Da (Figura 44):

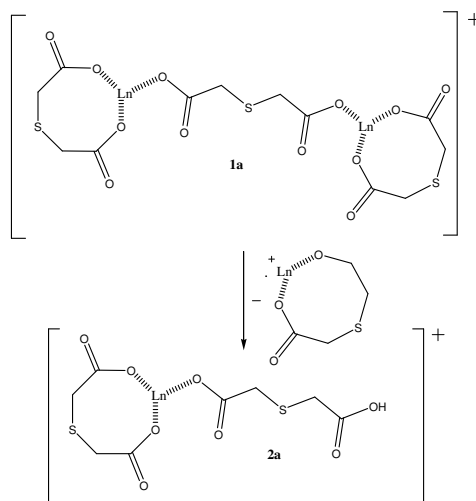


Figura 44- Obtenção do fragmento **2a** a partir da fragmentação de **1a**.

A análise dos espectros de massas sequenciais ESI-MS/MS de **PDH-1-Ln**, para o fragmento **2a**, mostra o mesmo pico de fragmentação M-18 (perda de H₂O) de um dos ligantes; as demais fragmentações dos ligantes não são sempre iguais, a seguir apresentamos a análise do espectro de massas de alguns dos fragmentos mais importantes em cada caso.

PDH-1-La:

A seleção por ESI-MS e fragmentação do íon $[2\mathbf{a-La}+H]^+$ (m/z 436,4) mostrou a presença característica de íons provenientes de perdas de H_2O (m/z 418) e CO (m/z 391), como observado na Figura 45. Uma interpretação para a fragmentação do íon $[2\mathbf{a-La}+H]^+$ é proposta na Figura 46.

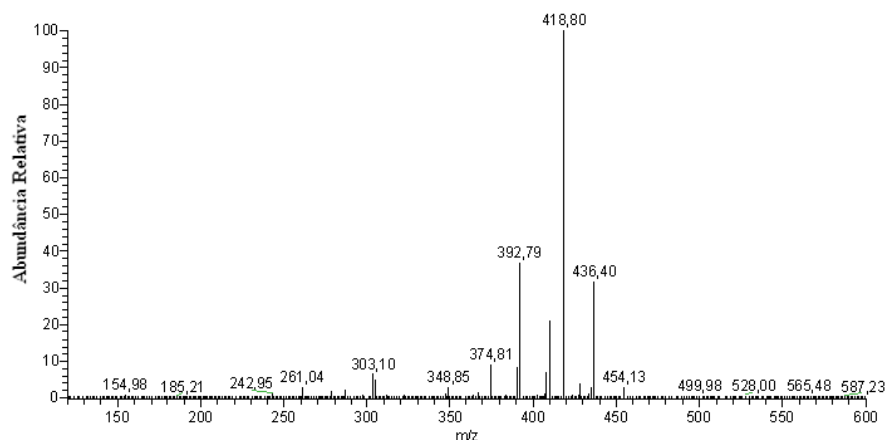


Figura 45 - Espectro de massas ESI (+)-MS/MS para o íon $[2\mathbf{a-La}+H]^+$ de m/z 436,4.

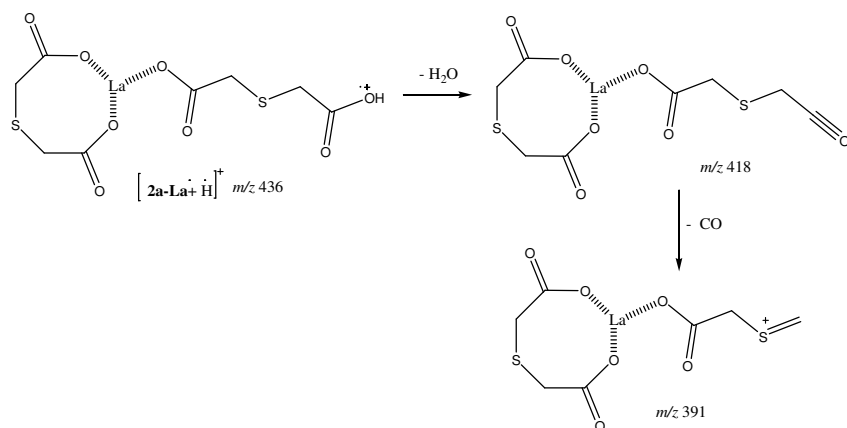


Figura 46 - Proposta para fragmentação do íon $[2\mathbf{a-La}+H]^+$ de m/z 436,4.

PDH-1-Eu:

O espectro obtido (Figura 47) da fragmentação do íon $[2\mathbf{a-Eu}+H]^+$ (m/z 450,8) mostrou a presença característica de íons cujas fragmentações podem ser interpretadas como mostrado na Figura 48: perda de H_2O , produzindo um íon com m/z 432 e outra possível de rotas de fragmentação dupla e consecutiva pela perda de um ligante ($C_4H_4SO_4$; m/z 148) obtendo-se um fragmento com m/z 302 o qual, por sua vez por descarboxilação (perda de CO_2), gera o íon com m/z 258.

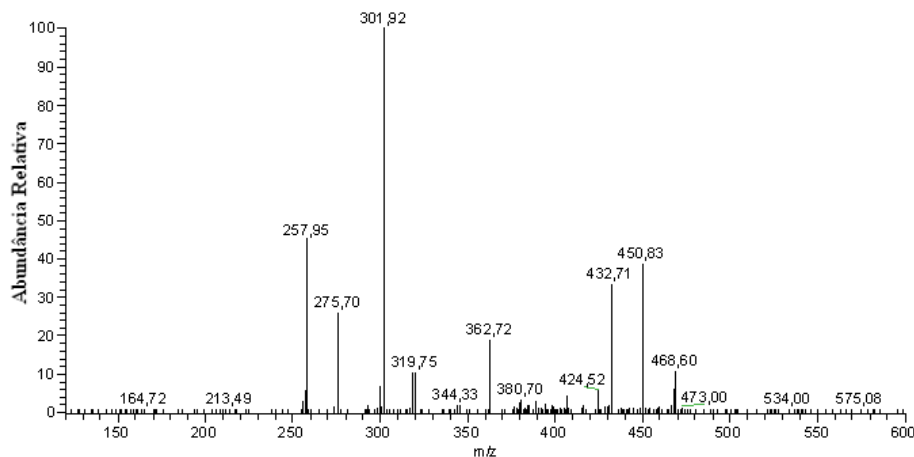


Figura 47 - Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[2\mathbf{a}\text{-Eu} + \text{H}]^+$ de m/z 450,8.

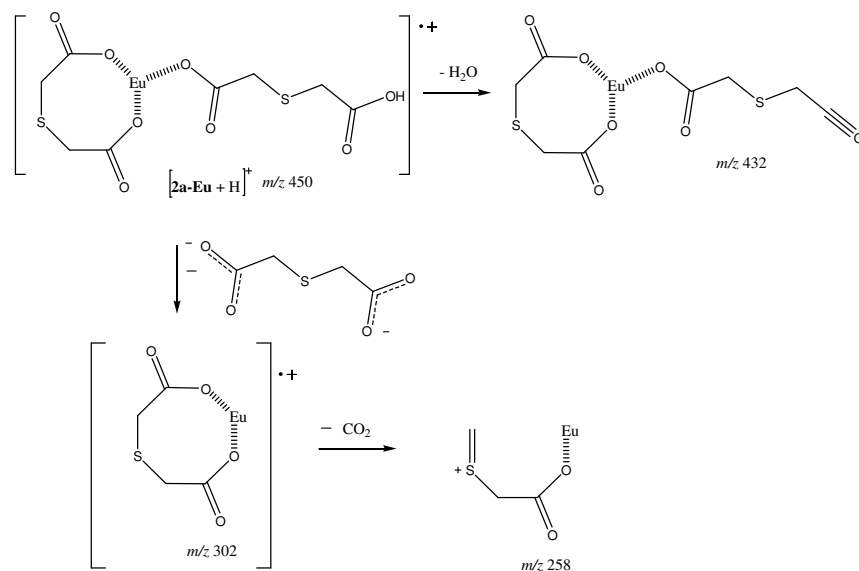


Figura 48 - Proposta para fragmentação do íon $[2\mathbf{a}\text{-Eu} + \text{H}]^+$ de m/z 450,8.

PDH-1-Tb:

A análise da fragmentação do íon $[2\mathbf{a}\text{-Tb} + \text{H}]^+$ (m/z 456,7) através do seu espectro de massas ESI-MS (Figura 49) mostrou a presença característica de íons provenientes de perdas de H_2O (m/z 439) e de CO_2 (m/z 413) através de mecanismo de fragmentação de $[2\mathbf{a}\text{-Tb} + \text{H}]^+$ como proposto na Figura 50.

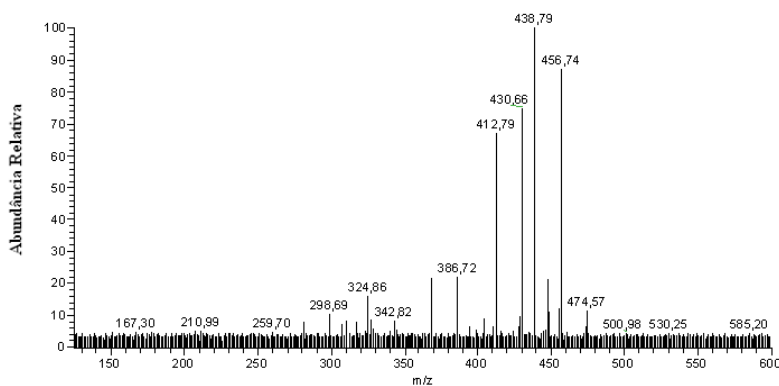


Figura 49 - Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[2a-Tb + H]^+$ (m/z 456,7).

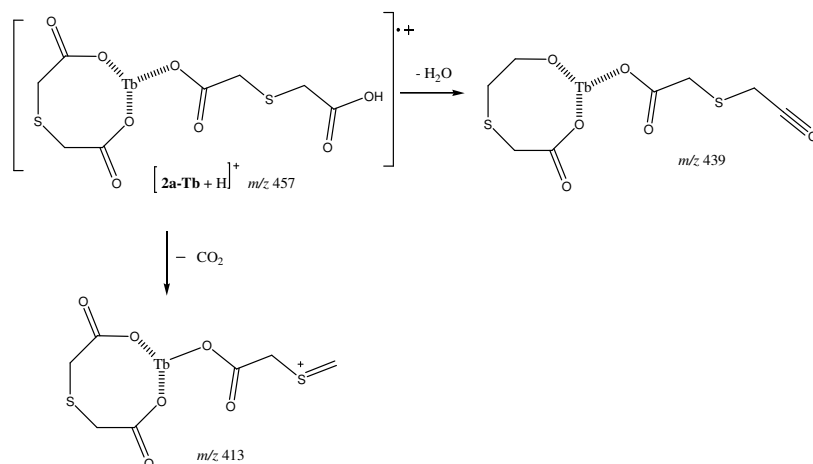


Figura 50 - Proposta para fragmentação do íon $[2a-Tb+ H]^+$ de m/z 456,7.

PDH-1-Dy:

Na análise por ESI-MS do complexo **PDH-1-Dy** foi usado o fragmento **1a** $[Dy_2(PDH-1)_3-H]^+$ (ou $[Dy_2(C_{12}H_{12}O_{12}S_3)]^+$), e a fragmentação do íon $[1a-Dy+H]^+$ (m/z 769) mostrou a presença característica de íons provenientes de perdas de CO (m/z 739) e CO_2CH_2 (m/z 711), como observado na Figura 51. Uma interpretação para a fragmentação do íon $[1a-Dy+H]^+$ é proposta na Figura 52.

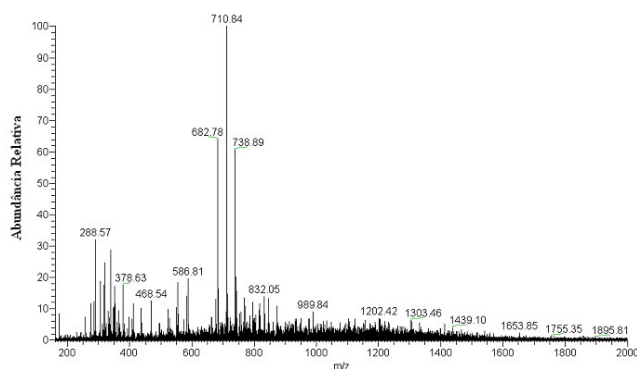


Figura 51 - Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[1a-Dy+ H]^+$ de m/z 769.

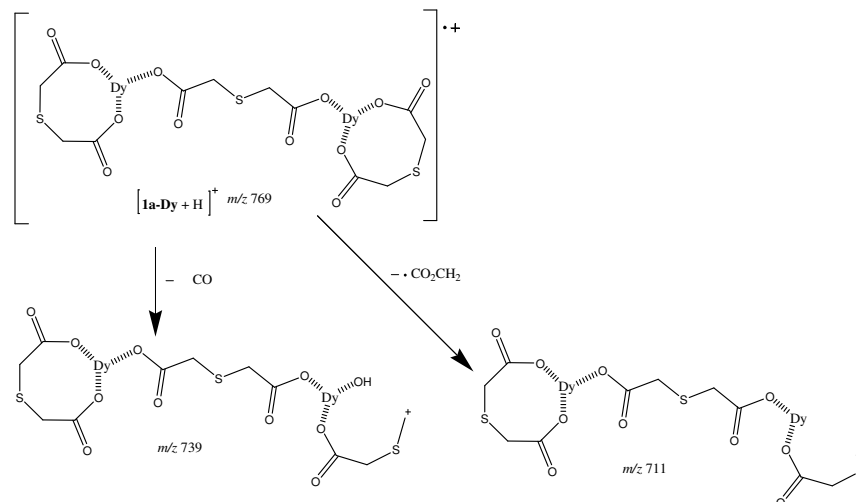


Figura 52 - Proposta para a fragmentação do íon $[1a-Dy + H]^+$ de m/z 769.

IV.2.B.2 – Caracterização dos complexos ácido-4-tia-heptanodióico com lantanídeo-PDH-2-Ln (PDH-2-La, PDH-2-Eu, PDH-2-Dy e PDH-2-Tb)

Análise Elementar (CHN): A análise elementar dos complexos **PDH-2-Ln** mostrou resultados de porcentagens de carbono e hidrogênio compatíveis com proporção 3:5 lantanídeo-ligante e com a fórmula geral $Ln_3(C_{30}H_{41}S_5O_{20})$ (Tabela 57).

Tabela 57- Dados de análise elementar de PDH-2-Ln

Composto	%C			%H		
	Calc.	Exp.	Erro	Calc.	Exp.	Erro
PDH-2-La	21,55	21,57	0,09	2,51	2,60	3,58
PDH-2-Eu	23,31	23,38	0,30	2,70	2,78	2,96
PDH-2-Tb	23,30	23,37	0,30	2,69	2,63	2,22
PDH-2-Dy	23,36	23,40	0,17	2,68	2,56	4,47

IV: A análise das bandas observadas no espectro de Infravermelho (Figura 53) para os complexos **PDH-2-Ln** mostra o sumiço da banda em 3019 cm^{-1} referente às ligações de hidrogênio do íon carboxila (COOH) presente no ácido-4-tia-heptanodióico de partida, a banda atribuída à deformação axial de C=O no ácido-4-tia-heptanodióico em 1683 cm^{-1} , se encontra deslocada para menores frequências nos complexos (1540 e 1400 cm^{-1}), as bandas características de deformação axial anti-simétrica e simétrica do ânion carboxilato, o

que comprova a obtenção dos referidos complexos. O infravermelho na baixa frequência também confirma a ocorrência da complexação, pois os espectros obtidos apresentaram bandas de intensidade fraca e média na faixa de 203-281 cm^{-1} (Tabela 58) que são características de vibrações de estiramento da ligação Ln-O.

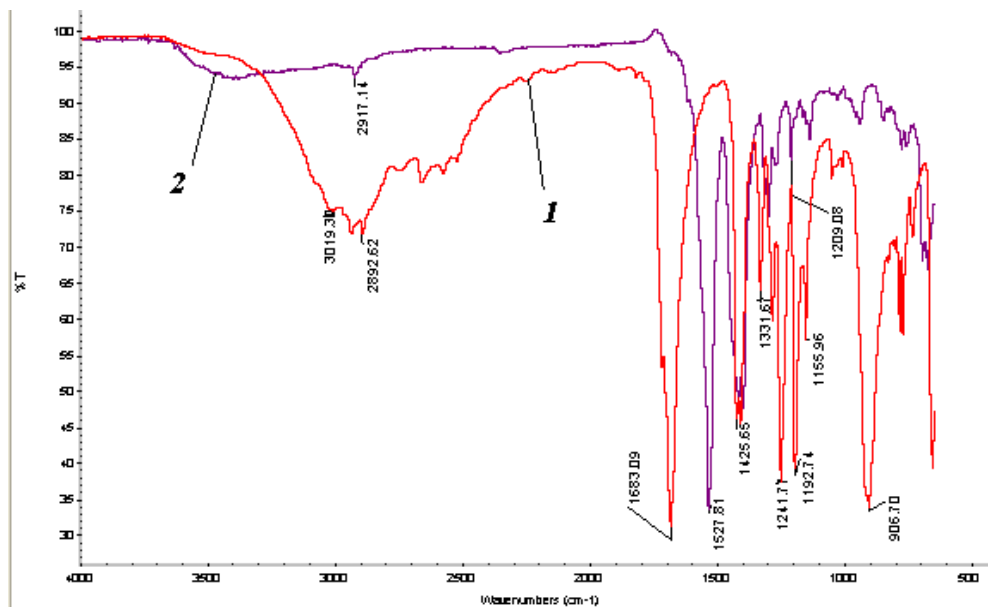


Figura 53 - Espectros sobrepostos de IV de PDH-2 (1) e PDH-2-Eu (2).

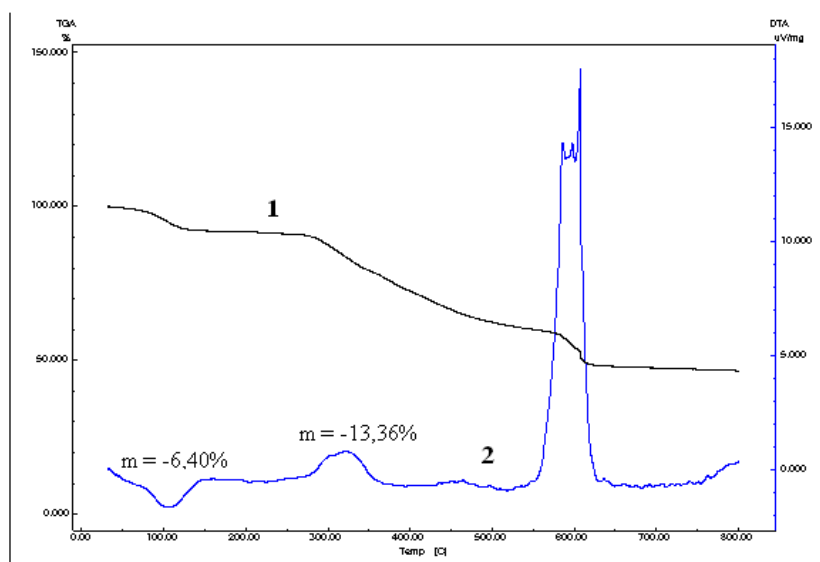
Tabela 58 - Bandas de IV em baixa frequência de PDH-2-Ln

Complexos	Banda em cm^{-1} no infravermelho		
PDH-2-La	227	281	
PDH-2-Eu	203	227	281
PDH-2-Tb	204	227	279
PDH-2-Dy	204	227	279

Análise térmica simultânea (TG/DTA): Os complexos PDH-2-Ln apresentaram perda de massa em quatro a cinco eventos (Figura 54), com perda total de 47,67 % a 54,29 % como mostrado na Tabela 54. Os complexos estudados são estáveis até aproximadamente 77 °C, (Tabela 59) apresentam na segunda etapa um efeito exotérmico com liberação de energia de 220-1589 kJ/mol e perda de massa variando de 9,32-26,17%, como pode ser observado na Figura 54.

Tabela 59- Dados de análises térmicas (TG/DTA) para os compostos PDH-2-Ln

Complexo	Etapa I		Etapa II			Etapa III	Etapa IV	Etapa V
	T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)	$\Delta H(kJ/mol)$	T (°C)	T (°C)	T (°C)
PDH-2-La	77- 150	6,40	265-364	13,36	493	433- 491	548- 634	-
PDH-2-Eu	80- 134	2,35	284-320	9,32	220	368-403	427- 457	464- 517
PDH-2-Tb	99- 132	2,82	310-415	13,96	485	557-672	-	-
PDH-2-Dy	70-140	3,32	285-431	26,17	1589	518- 585	595- 641	-

**Figura 54** - Curvas TG (1) e DTA (2) para o complexo PDH-2-La.

Difração de raios-x: Os difratogramas obtidos para os complexos **PDH-2-Ln** são mostrados na Figura 55. Podemos observar para todos os complexos de **PDH-2-Ln** a presença de alguns poucos picos na difração de raios-x no intervalo de 25-40° de 2θ , misturados ao halo de amorficidade. Deve-se ressaltar que uma análise qualitativa dos difratogramas mostrados na Figura 55 nos revela duas regiões distintas, uma bem pequena (picos) e uma parte extensa e difusa a qual corresponde à fase amorfa (halo amorfo). Portanto, os complexos **PDH-2-Ln** apresentam-se com aspecto amorfo.

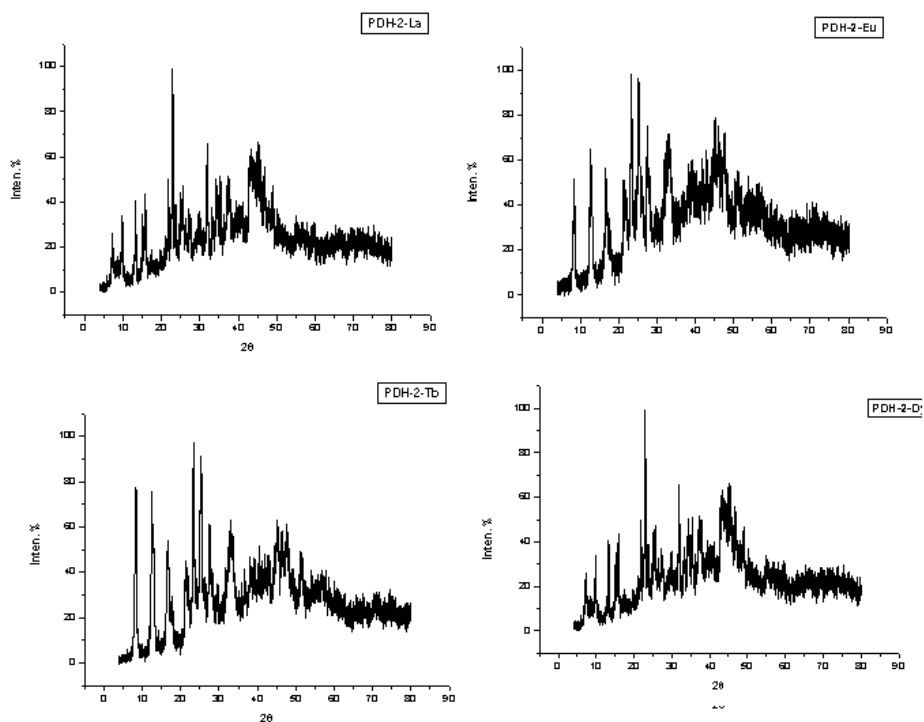


Figura 55 – Difratogramas de raios-x para os complexos **PDH-2-Ln**.

ESI-MS: No caso da análise dos espectros de massas ESI-MS dos produtos obtidos das reações de complexação de **PDH-2** com Lantanídeos (La, Eu, Tb e Dy), obtiveram-se resultados análogos aos já descritos na reação de ácido-3-tia-pentanodióico (**PDH-1**) com os mesmos lantanídeos. Foi observado no espectro de massas ESI-MS por ESI (-), um pico de menor intensidade e de maior relação massa/carga (m/z) correspondente à relação $\text{Lig/Ln} = 5:3$ e ($\text{Ln}_3(\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{S}_5\text{O}_{20})$) variando de m/z 1298 (La), 1338 (Eu), 1359 (Tb) e 1369 (Dy) Daltons (Da), correspondentemente, e de acordo com o íon lantanídeo utilizado: La, Eu, Tb e Dy, como representado na Figura 56, que corresponde ao espectro ESI-MS obtido no modo negativo ESI (-) do complexo $[\text{Dy}_3(\text{PDH-2})_5\text{-H}]^+$ que apresenta massa molecular de 1368 Da.

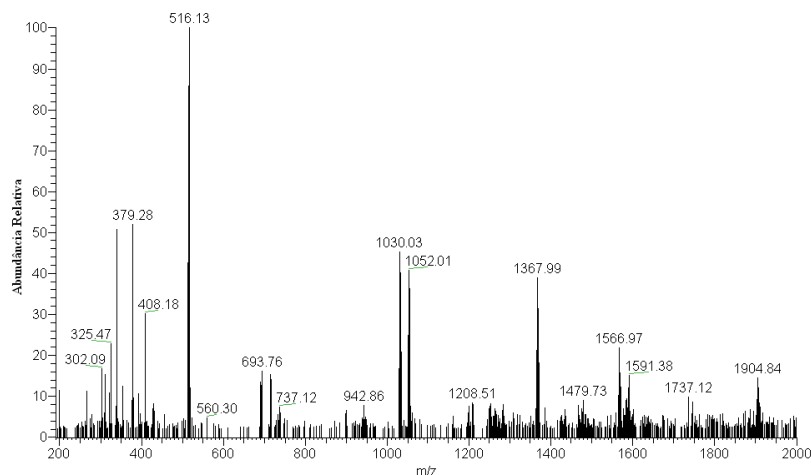


Figura 56 – Espectro de massas ESI (-)-MS para o complexo $[\text{Dy}_3(\text{PDH-2})_5\text{-H}]^+$ de m/z 1368.

Os espectros de massas dos **PDH-2-Ln** também mostram a presença de dois íons fragmentos, ditos **1b** e **2b** que correspondem, respectivamente, às proporções Lig/Ln 3:2 e 2:1 metal-ligante, Figura 57 e Tabela 60.

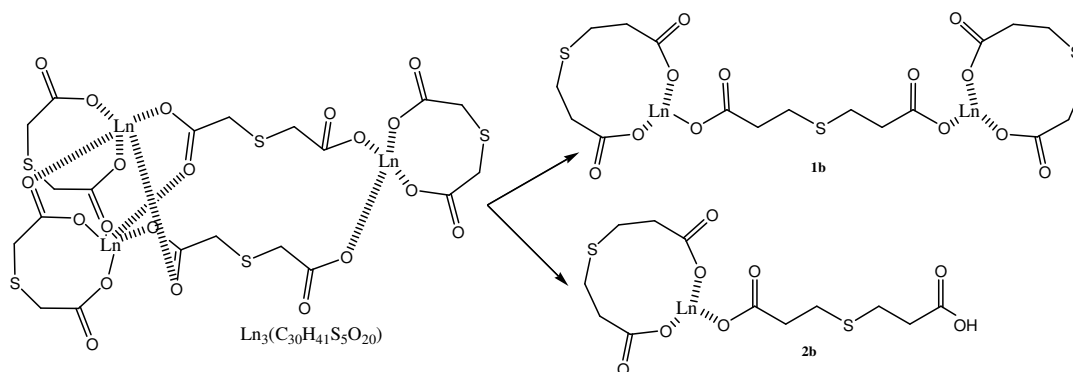


Figura 57 – Proposta de obtenção dos fragmentos **1b** e **2b** a partir da dissociação do complexo.

Tabela 60: Íon molecular **PDH-2-Ln** e percentagem de ocorrência de seus fragmentos no espectro do ESI-MS

PDH-2-Ln Ln ₃ (C ₃₀ H ₄₁ S ₅ O ₂₀)	1b (%) [Ln ₂ (PDH-2) ₃ -H] ⁺	2b (%) Ln(PDH-2) ₂
La	74,11	25,89
Eu	10,91	89,09
Tb	24,08	75,92
Dy	32,13	67,87

Como no caso anterior, para o estudo do mecanismo de fragmentação por ESI-MS dos complexos do ácido-4-tia-heptanodióico-lantanídeo (**PDH-2-Ln**) com lantanídeos, respectivamente, **PDH-2-La**, **PDH-2-Eu**, **PDH-2-Tb** e **PDH-2-Dy**, foi selecionado o fragmento **2b** que corresponde ao fragmento advindo do íon **1b** como descrito na Figura 58 a seguir.

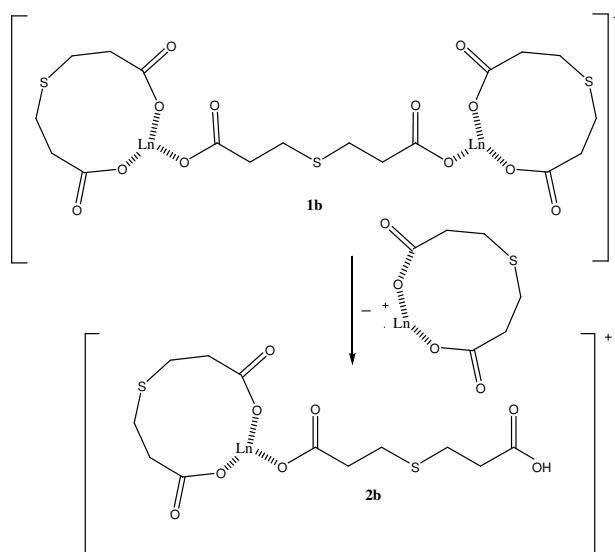


Figura 58 – Obtenção do fragmento **2b** a partir da fragmentação de **1b**.

Os espectros de massas de **PDH-2-Ln**, por ionização por *electrospray* em sequência ESI-MS/MS dos íons fragmento correspondentes tipo **2b** apresentam na maioria das vezes, como ver-se-á a seguir, o pico de fragmentação M-106 (perda de $C_3H_6SO_2$) que corresponde à uma das fragmentações de um dos ligantes e algumas outras fragmentações diversificadas, também por perda de fragmentos correspondente aos ligantes.

PDH-2-La:

O espectro de massas de **PDH-2-La** (Figura 59) mostrou para a fragmentação do íon $[2b-La+H]^+$ (m/z 493,1) as presenças características de íons provenientes de perdas de $\bullet CH_2CH_2CO_2H$ e $\bullet SCH_2CH_2CO_2H$ gerando, correspondentemente, fragmentos com m/z 421 e m/z 387, cujo mecanismo pode ser esquematizado como proposto na Figura 60.

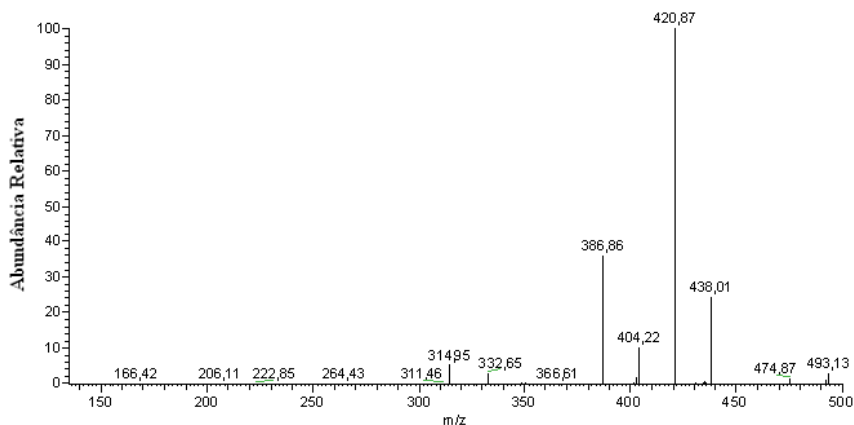


Figura 59 - Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[2b-La+H]^+$ de m/z 493.

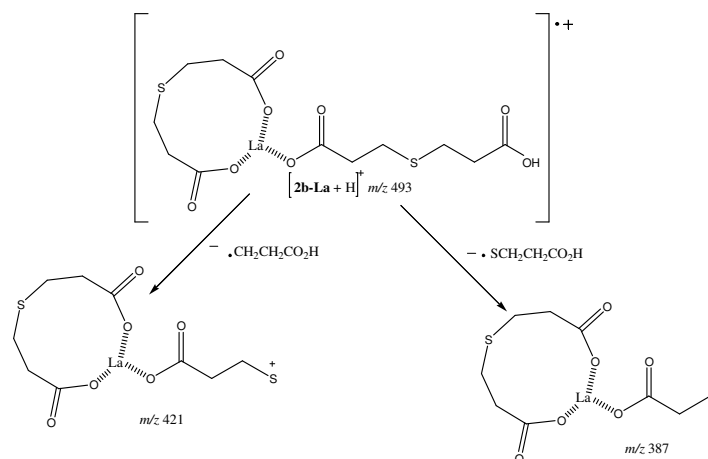


Figura 60 - Proposta para a fragmentação do íon $[2b-La + H]^+$ de m/z 493.

PDH-2-Eu:

No caso do íon $[2b-Eu+H]^+$ (m/z 504,8), observou-se (Figura 61) que sua fragmentação mostrou a presença característica de íons provenientes de perdas de $\bullet CH_2CH_2CO_2H$ (m/z 433) e $\bullet SCH_2CH_2CO_2H$ (m/z 399) como observado anteriormente com modo de fragmentação como proposto na Figura 62.

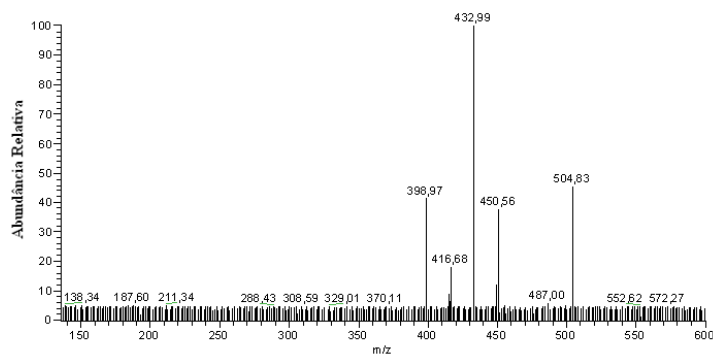


Figura 61 - Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[2b-Eu + H]^+$ de m/z 505.

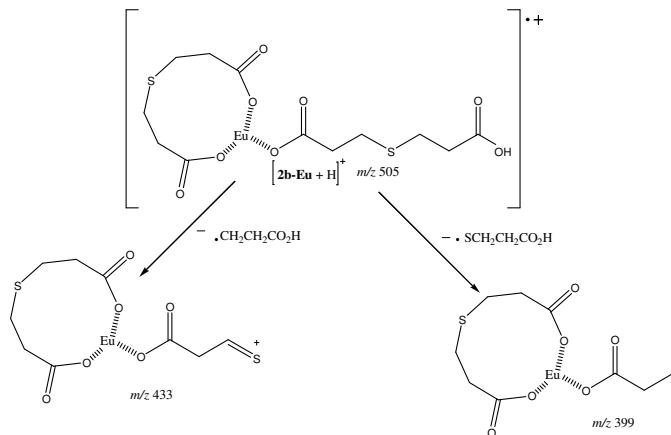


Figura 62 - Proposta para a fragmentação do íon $[2b-Eu + H]^+$ de m/z 505.

PDH-2-Tb:

A fragmentação do íon $[2b\text{-Tb}+H]^+$ (m/z 513) mostrou, além da presença característica de íon com m/z 407 proveniente de perda de $\bullet\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$, o fragmento com m/z 353, decorrente da perda do fragmento radicalar $\bullet\text{OCCH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ (m/z 160), como observado na Figura 63. Uma interpretação para a fragmentação do íon $[2b\text{-Tb}+H]^+$ é proposta na Figura 64 a seguir.

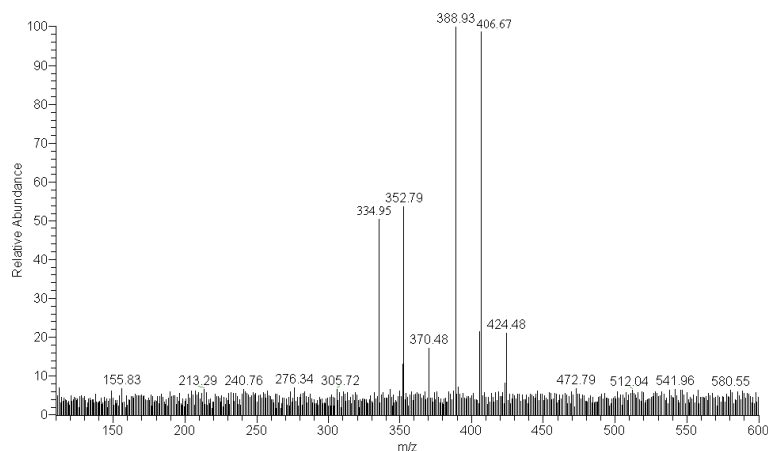


Figura 63 - Espectro de massas ESI(+)-MS para o íon $[2b\text{-Tb}+H]^+$ de m/z 513.

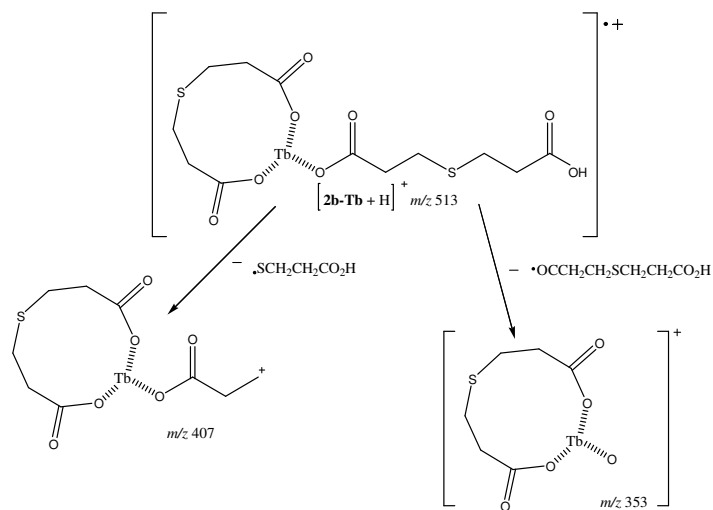


Figura 64 - Proposta para a fragmentação do íon $[2b\text{-Tb}+H]^+$ de m/z 513.

PDH-2-Dy:

A fragmentação do íon $[2b\text{-Dy}+H]^+$ (m/z 516) evidenciou a perda de $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$ (m/z 444) como observado na Figura 65. Uma interpretação para a fragmentação do íon $[2b\text{-Dy}+H]^+$ é proposta na Figura 66.

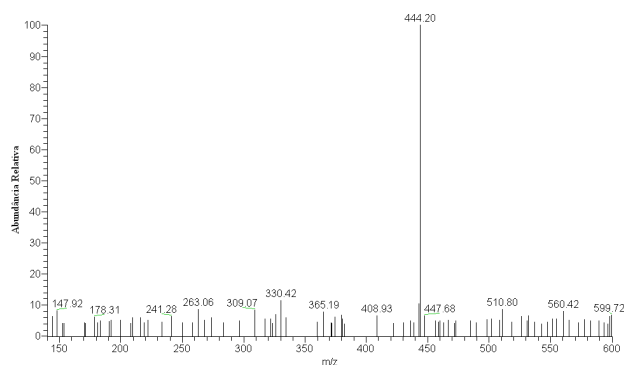


Figura 65 - Espectro de massas ESI(-)-MS/MS para o íon $[2b-Dy+H]^+$ de m/z 516.

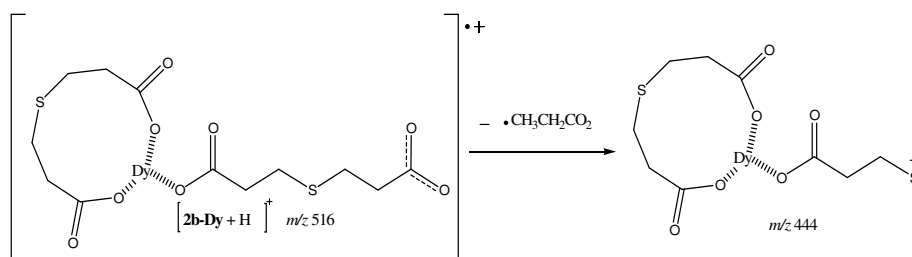


Figura 66 - Proposta para a fragmentação do íon $[2b-Dy+H]^+$ de m/z 516.

IV.2.B.3 – Caracterização dos complexos ácido-3,7-ditia-nonadióico com lantanídeos- PDH-3-Ln (PDH-3-La, PDH-3-Eu, PDH-3-Dy e PDH-3-Tb)

Análise Elementar (CHN): As análises elementares dos complexos **PDH-3-Ln** mostraram valores de porcentagens de carbono e hidrogênio compatíveis com a fórmula geral $Ln_3(C_{35}H_{51}S_{10}O_{20})$ que corresponde a proporção 3:5 lantanídeo-ligante tiadicarboxílico (Tabela 61).

Tabela 61 - Dados de análise elementar de PDH-3-Ln

Composto	%C			% H		
	Calc.	Exp.	Erro	Calc.	Exp.	Erro
PDH-3-La	23,45	23,48	0,13	2,85	2,90	1,75
PDH-3-Eu	22,79	22,73	0,26	2,85	2,80	1,75
PDH-3-Tb	21,42	21,50	0,37	2,62	2,63	0,38
PDH-2-Dy	23,49	23,55	0,26	2,87	2,80	2,43

IV: Assim como nos outros complexos com ácidos tiadicarboxílicos-lantanídeos estudados anteriormente, (Figura 67) observa-se no espectro de IV o desaparecimento da banda de absorções características das

vibrações de deformação axial de hidroxila (O-H) em 3043 cm^{-1} presentes no ácido-3,7-ditria-nonadióico de partida, o deslocamento da banda atribuída à deformação axial de C=O (em 1683 cm^{-1}) do ácido carboxílico e observam-se bandas em menores frequências (1550 e 1400 cm^{-1}), características de deformação axial do ânion carboxilato, o que corrobora a hipótese da ocorrência da complexação. O espectro no infravermelho de baixa frequência também corrobora esta hipótese, desde que este apresentou bandas de intensidade fraca e média na faixa de $203\text{-}282\text{ cm}^{-1}$ (Tabela 62) correspondentes a vibrações de estiramento da ligação Ln-O.

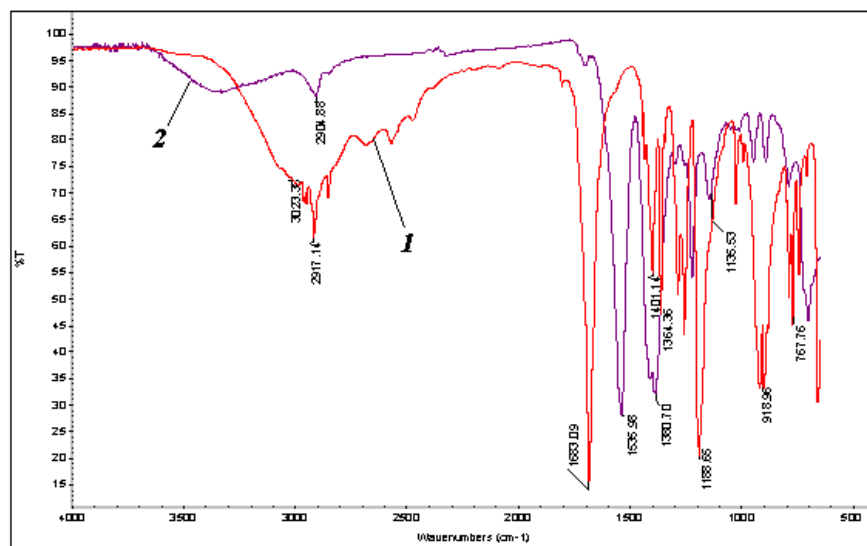


Figura 67 - Espectros sobrepostos de IV de PDH-3 (1) e PDH-3-Dy (2).

Tabela 62 - Bandas de IV em baixa frequência de PDH-3-Ln

Complexos	Banda em cm^{-1} no infravermelho		
PDH-3-La	203	229	282
PDH-3-Eu	228	278	
PDH-3-Tb	227	279	
PDH-3-Dy	228	279	

Análise térmica simultânea (TG/DTA): Os complexos **PDH-3-Ln** apresentaram perda de massa em três etapas, com perda total de 59,07 % a 61,49 % (Tabela 63 e Figura 68). A Tabela 64 apresenta os dados de TG/DTA dos complexos **PDH-3-Ln**, que são estáveis até aproximadamente $58\text{ }^{\circ}\text{C}$, degradação que ocorre de $58\text{-}123\text{ }^{\circ}\text{C}$. Os complexos **PDH-3-Ln** apresentam na segunda etapa um efeito exotérmico com liberação de energia de $81\text{-}685\text{ kJ/mol}$ e perda de massa variando de 23,28-28,99 %, como pode ser observado na Figura 68.

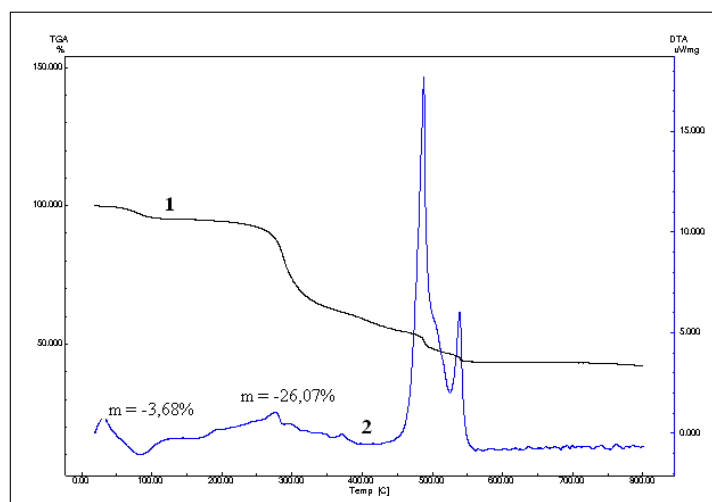
Tabela 63 - Perda total de massa para os compostos PDH-3-Ln e PDH-4-Ln

Ln	Complexos PDH-3-Ln				Complexos PDH-4-Ln			
	La	Eu	Tb	Dy	La	Eu	Tb	Dy
Perda total de massa(%)	59,07	57,99	61,49	59,45	60,07	47,29	58,14	56,55

* Perda total na temperatura de 800 °C

Tabela 64 - Dados de análises térmicas (TG/DTA) para os compostos PDH-3-Ln

Complexo	Etapa I		Etapa II			Etapa III	Etapa IV
	T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)	$\Delta H(kJ/mol)$	T (°C)	T (°C)
PDH-3-La	65-120	1,94	272-354	23,28	684	618- 669	670- 703
PDH-3-Eu	62- 121	3,68	248-324	26,07	81	450- 522	525- 554
PDH-3-Tb	58- 121	4,39	260-373	29,14	799	537- 630	-
PDH-3-Dy	68- 123	3,54	250-363	28,99	685	549- 643	649- 708

**Figura 68** – Curvas TG (1) e DTA (2) para o complexo PDH-3-Eu.

Difração de raios-x: A Figura 69 apresenta os difratogramas de raios-x para os complexos **PDH-3-Ln** (**PDH-3-La**, **PDH-3-Eu**, **PDH-3-Tb** e **PDH-3-Dy**). No difratograma de raio-x do complexo **PDH-3-Eu**, pode-se observar a presença de dois picos bem definidos e intensos, um em $32\ 2\theta$ e outro em $45\ 2\theta$, indicando a natureza cristalina de **PDH-3-Eu**, juntamente com estes um ligeiro halo de amorficidade. Para os outros complexos **PDH-3-La**, **PDH-3-Dy** e **PDH-3-Tb** os picos se encontraram misturados à extensa parte difusa que corresponde à fase amorfa, sendo então estes compostos também amorfos.

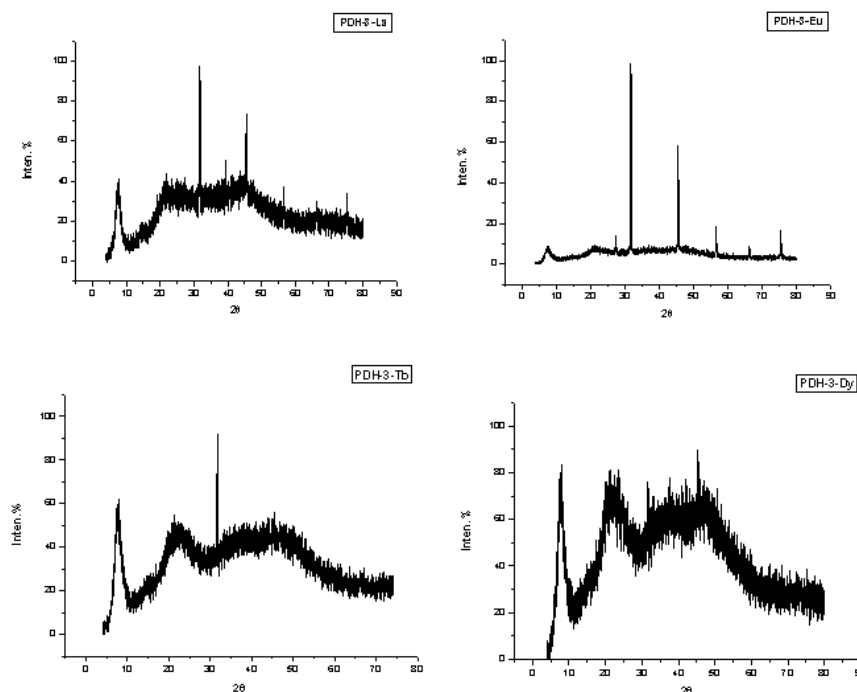


Figura 69 – Difractogramas de raios-x para os complexos PDH-3-Ln.

ESI-MS: Os produtos obtidos das reações de complexação de **PDH-3** com Lantanídeo (La, Eu, Dy e Tb) foram analisados por massas ESI-MS, onde se obteve resultados análogos aos já descritos na reação de ácido-3-tia-pentanodióico (**PDH-1**) com os mesmos lantanídeos. Foi observado no espectro de massas ESI-MS no modo negativo ESI (-), um pico de menor intensidade e de maior relação massa/carga (m/z) correspondente à relação Lig/Ln = 5:3 e ($\text{Ln}_3(\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{S}_{10}\text{O}_{20})$) variando de m/z 1529 (La), 1568 (Eu), 1587 (Tb) e 1599 (Dy) Da, correspondentemente e de acordo com o íon lantanídeo utilizado: La, Eu, Tb e Dy. Representado na Figura 70, que corresponde ao espectro ESI (-) do complexo $[\text{Tb}_3(\text{PDH-3})_5\text{-H}]^+$ com m/z 1587.

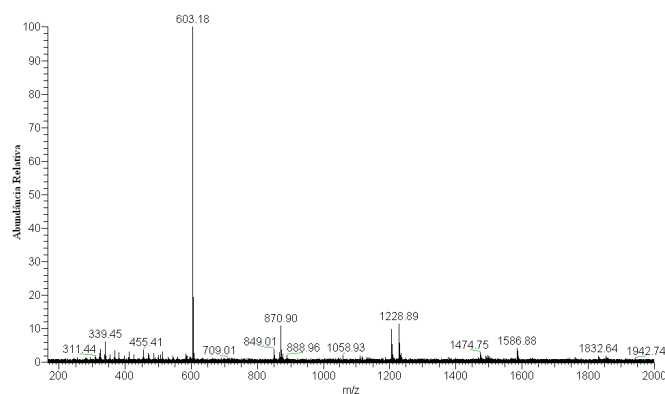


Figura 70- Espectro de massas ESI (-)-MS para o complexo $[\text{Tb}_3(\text{PDH-3})_5\text{-H}]^+$ de m/z 1587.

Os espectros de massas dos complexos **PDH-3-Ln** apresentam dois sinais que indicam a presença dos dois fragmentos que correspondem, respectivamente, às proporções Lig/Ln de 3/2 e 2/1: os íons **1c** [$\text{Ln}_2(\text{PDH-3})_3\text{-H}^+$] (ou [$\text{Ln}_2(\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{S}_6)^+$]) e **2c** [$\text{Ln}(\text{PDH-3})_2$] (ou [$\text{Ln}(\text{C}_{14}\text{H}_{21}\text{O}_8\text{S}_4)^+$]) (Figura 71 e Tabela 65).

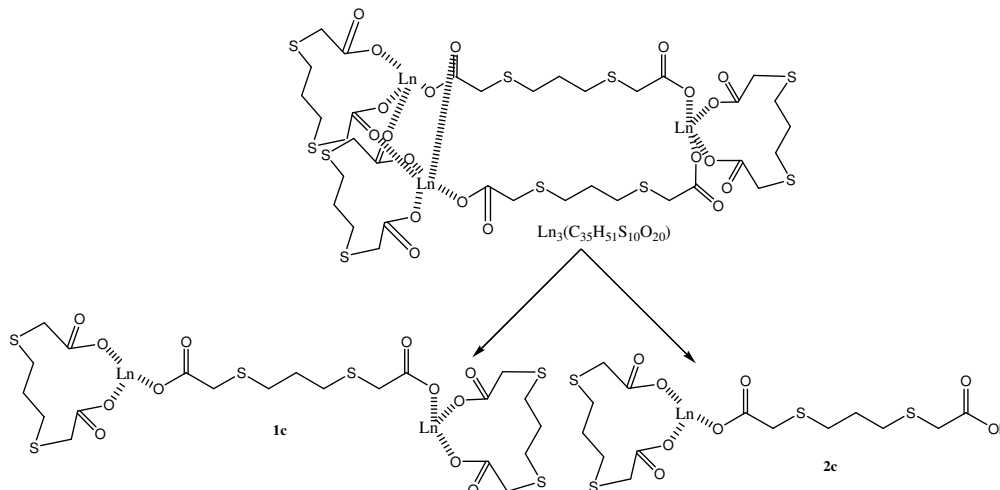


Figura 71 – Proposta de obtenção dos fragmentos **1c** e **2c** a partir da dissociação do complexo.

Tabela 65: Íon molecular **PDH-3-Ln** e percentagem de ocorrência de seus fragmentos no espectro do ESI-MS

PDH-3-Ln $\text{Ln}_3(\text{C}_{35}\text{H}_{51}\text{S}_{10}\text{O}_{20})$	1c (%) $[\text{Ln}_2(\text{PDH-3})_3\text{-H}]^+$	2c (%) $\text{Ln}(\text{PDH-3})_2$
La	46,07	53,93
Eu	47,14	52,86
Tb	30,32	60,68
Dy	25,62	74,38

Assim como outros complexos do tipo **PDH-Ln**, para a fragmentação por ESI-MS dos complexos do ácido 3,7-ditio-nonadióico-lantanídeo (**PDH-3-Ln**) com lantanídeos, respectivamente, **PDH-3-La**, **PDH-3-Eu** e **PDH-3-Tb**, selecionaram-se o fragmento **2c** que corresponde ao fragmento advindo do íon **1c** como descrito na Figura 72 a seguir.

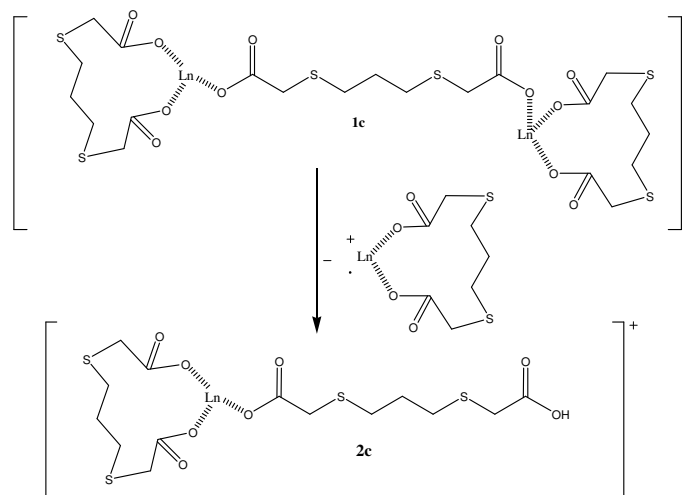


Figura 72 – Obtenção do fragmento **2c** a partir da fragmentação de **1c**.

Os espectros de massas de **PDH-3-Ln**, por ionização por *electrospray* em sequência ESI-MS/MS dos íons fragmento correspondentes tipo **2c** apresentam na maioria das vezes, o pico de fragmentação M-132 (perda de $C_5H_8SO_2$) que corresponde a uma das fragmentações de um dos ligantes e algumas outras fragmentações diversificadas, também por perda de fragmentos correspondente aos ligantes.

PDH-3-La:

O espectro de massas de **PDH-3-La** (Figura 73) mostrou para a fragmentação do íon $[2c-La+H]^+$ (m/z 583), as presenças características de íons provenientes de perdas de CO_2 (m/z 539), $\bullet SCH_2CO_2$ (m/z 493) e $\bullet CH_2CH_2CH_2SCH_2CO_2$ (m/z 451). Uma interpretação para a fragmentação do íon $[2c-La+H]^+$ é proposta na Figura 74.

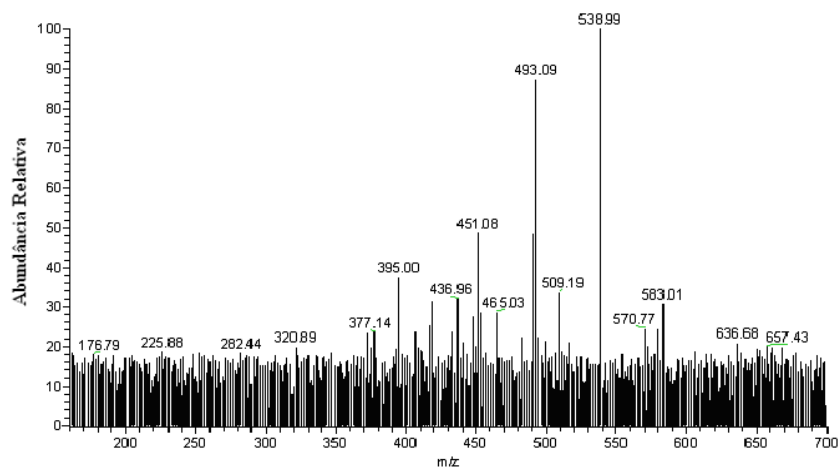


Figura 73 – Espectro de massa ESI(-)-MS/MS para o íon $[2c-La+H]^+$ de m/z 583.

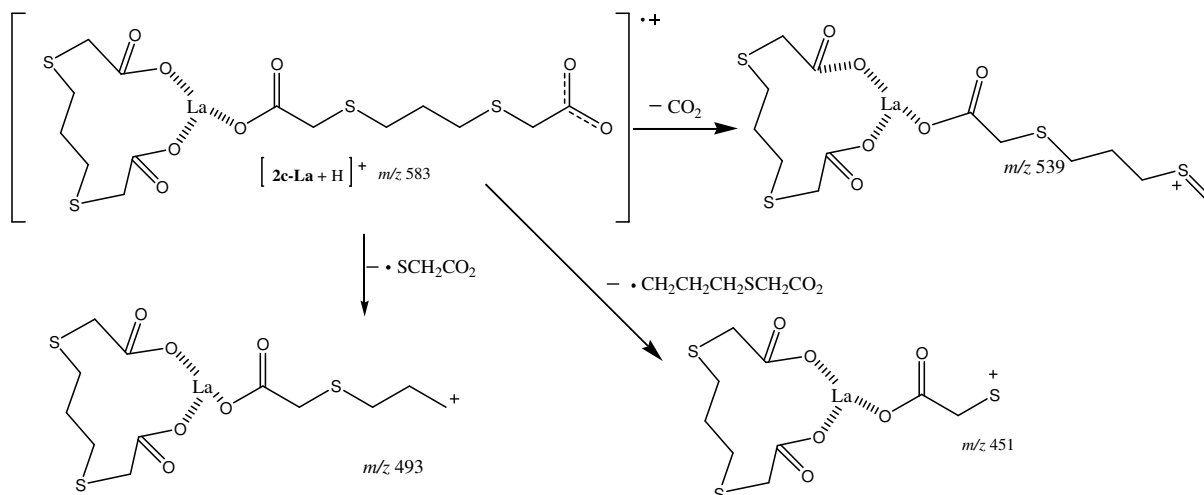


Figura 74 - Proposta para a fragmentação do íon $[2c-La + H]^+$ de m/z 583.

PDH-3-Eu:

A fragmentação do íon $[2c-Eu+H]^+$ (m/z 595) (Figura 75) mostrou além da presença característica de íon com m/z 462 proveniente de perda de $\bullet CH_2CH_2CH_2SCH_2CO_2$, o fragmento com m/z 431, decorrente da perda do fragmento radicalar $\bullet SCH_2CH_2CH_2SCH_2CO_2$ (m/z 164). Uma interpretação para a fragmentação do íon $[2c-Eu+H]^+$ é proposta na Figura 76 a seguir.

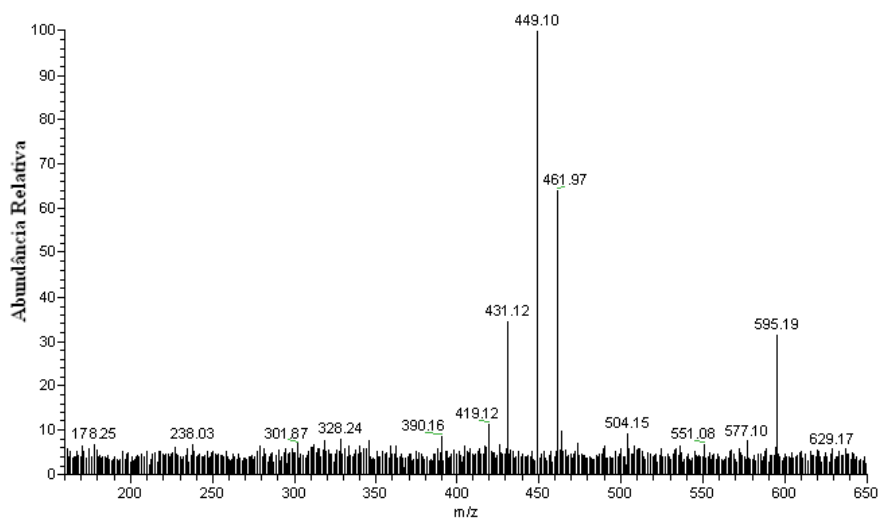


Figura 75 – Espectro de massa ESI(-)-MS/MS para o íon $[2c-Eu + H]^+$ de m/z 595.

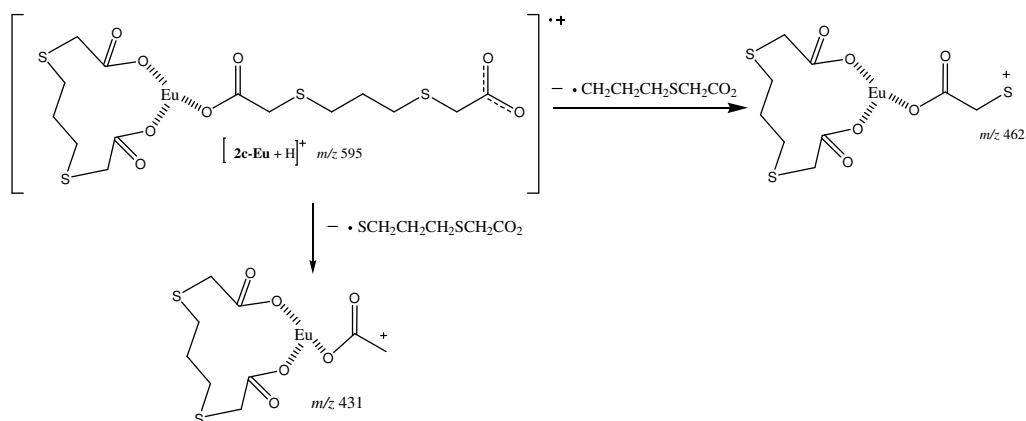


Figura 76 - Proposta para a fragmentação do íon $[\mathbf{2c-Eu} + \text{H}]^+$ de m/z 595.

PDH-3-Tb:

O espectro de massas de **PDH-3-Tb** (Figura 77) mostrou para a fragmentação do íon $[\mathbf{2c-Tb} + \text{H}]^+$ (m/z 603), as presenças características de íons provenientes de perdas de CO_2 , $\cdot\text{SCH}_2\text{CO}_2$ e $\cdot\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CO}_2$ gerando, correspondentemente, fragmentos com m/z 559, m/z 513 e m/z 471, cujo mecanismo pode ser esquematizado como proposto na Figura 78.

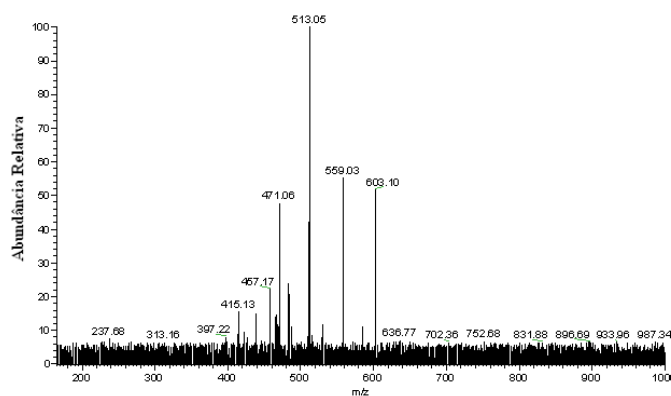


Figura 77 – Espectro de massa ESI(-)-MS/MS para o íon $[\mathbf{2c-Tb} + \text{H}]^+$ de m/z 603.

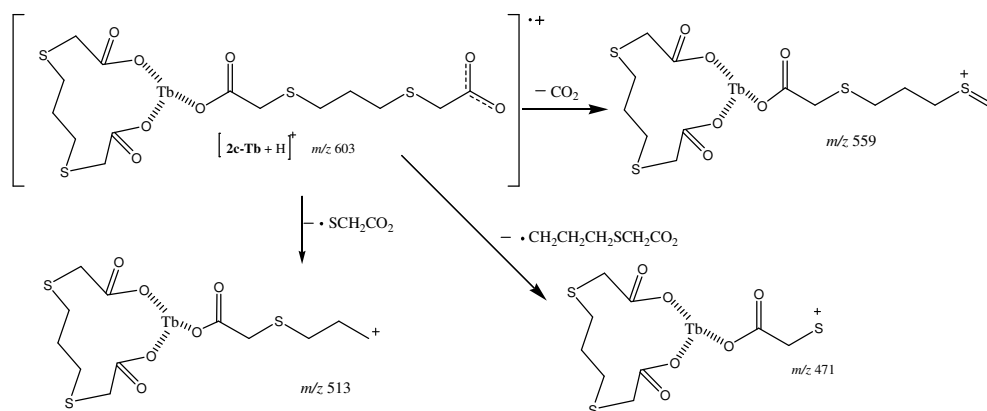


Figura 78 - Proposta para a fragmentação do íon $[\mathbf{2c-Tb} + \text{H}]^+$ de m/z 603.

PDH-3-Dy:

Na análise por ESI-MS do complexo **PDH-3-Dy** foi usado o fragmento **1c** $[\text{Dy}_2(\text{PDH-3})_3\text{-H}]^+$ (ou $[\text{Dy}_2(\text{C}_{21}\text{H}_{30}\text{O}_{12}\text{S}_6)]^+$), e a fragmentação do íon $[\mathbf{1c}\text{-Dy}+\text{H}]^+$ (m/z 992) mostrou a presença do íon proveniente de perda de $\bullet\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CO}_2$ (m/z 861), como observado na Figura 79. Uma interpretação para a fragmentação do íon $[\mathbf{1c}\text{-Dy}+\text{H}]^+$ é proposta na Figura 80.

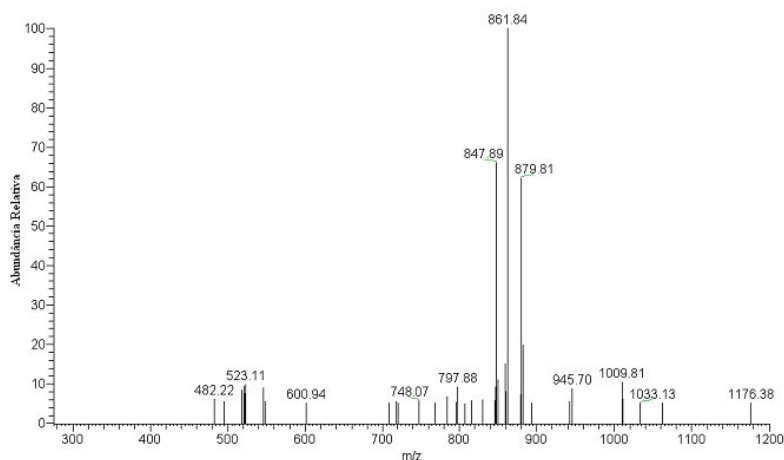


Figura 79 – Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[\mathbf{1c}\text{-Dy} + \text{H}]^+$ de m/z 992.

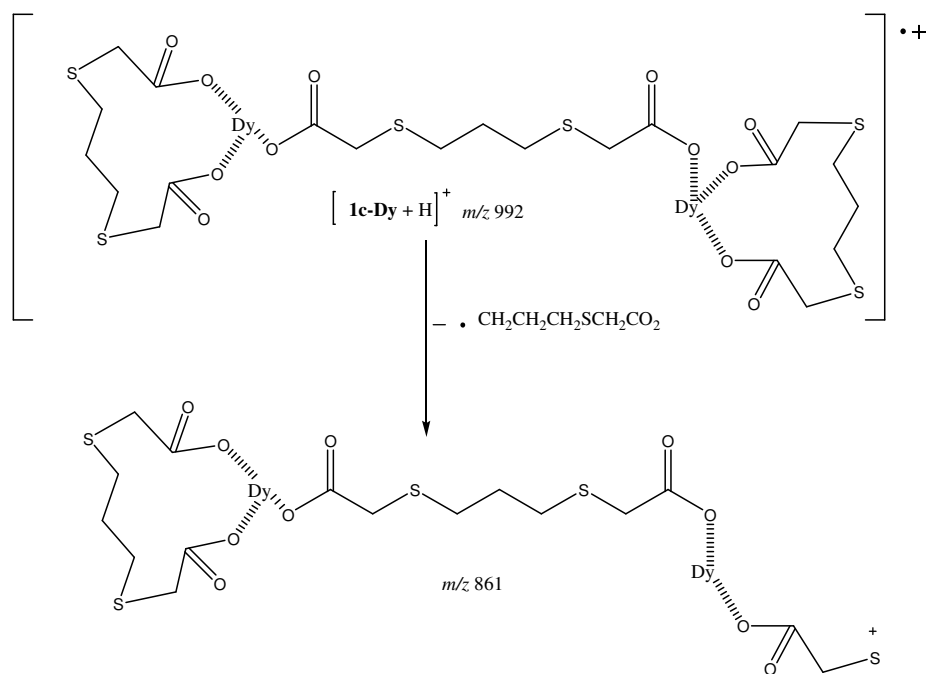


Figura 80 - Proposta para a fragmentação do íon $[\mathbf{1c}\text{-Dy} + \text{H}]^+$ de m/z 992.

IV.2.B.4 – Caracterização dos complexos ácido-3,6-ditia-octanodióico com lantanídeos- PDH-4-Ln (PDH-4-La, PDH-4-Eu, PDH-4-Dy e PDH-4-Tb)

Análise Elementar (CHN): As análises elementares dos complexos **PDH-4-Ln** mostraram resultados compatíveis com a fórmula geral $\text{Ln}_3(\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{S}_{10}\text{O}_{20})$ que é também correspondente à proporção 3:5 entre o lantanídeo e o ligante dicarboxílico estudado (Tabela 66).

Tabela 66 - Dados de análise elementar de PDH-4-Ln

Composto	%C			%H		
	Calc.	Exp.	Erro	Calc.	Exp.	Erro
PDH-4-La	21,27	21,30	0,14	2,42	2,35	2,89
PDH-4-Eu	19,92	19,94	0,10	2,30	2,36	2,60
PDH-4-Tb	19,74	19,75	0,05	2,26	2,28	0,88
PDH-4-Dy	21,52	21,58	0,28	2,49	2,50	0,40

IV: Como já mostrados nos casos análogos anteriores, aqui também foi confirmado a obtenção dos complexos **PDH-4-Ln**, pela observação nos espectros sobrepostos no infravermelho (Figura 81), o desaparecimento da banda de ligação hidrogênio do grupo carboxílico (COOH) em 3039 cm^{-1} presente no ácido 3,6-ditia-octanodióico de partida, o deslocamento da banda em 1667 cm^{-1} atribuída à deformação axial de C=O de ácido carboxílico e o aparecimento de bandas em menores frequências (1540 e 1381 cm^{-1}), características de deformação axial do ânion carboxilato que caracterizam a formação da ligação lantanídeo–ligante, que também é confirmada pelo aparecimento de bandas de intensidade fraca e média na faixa de $203\text{-}281\text{ cm}^{-1}$ no espectro de infravermelho a baixa frequência (Tabela 67).

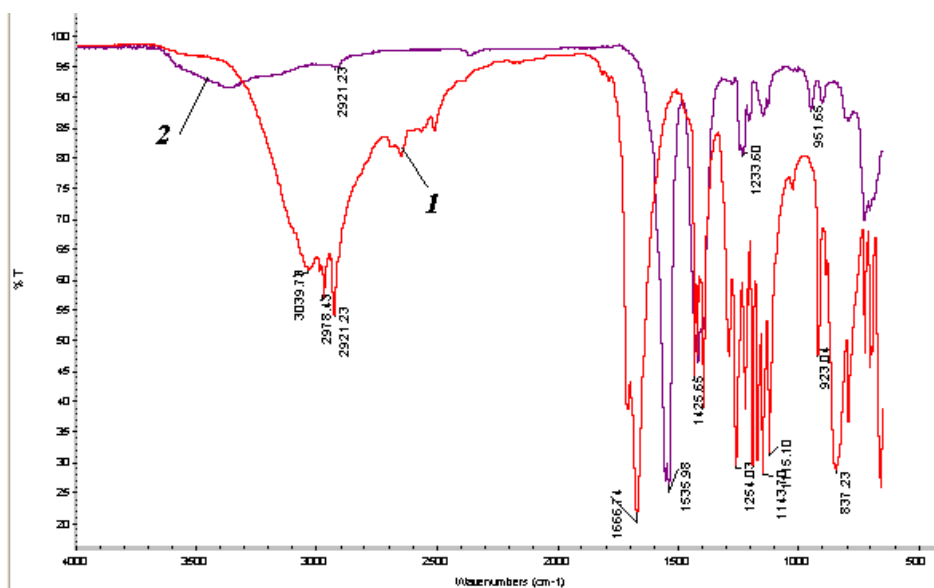


Figura 81 - Espectro de Infravermelho do PDH-4 (I) e PDH-4-Tb (2).

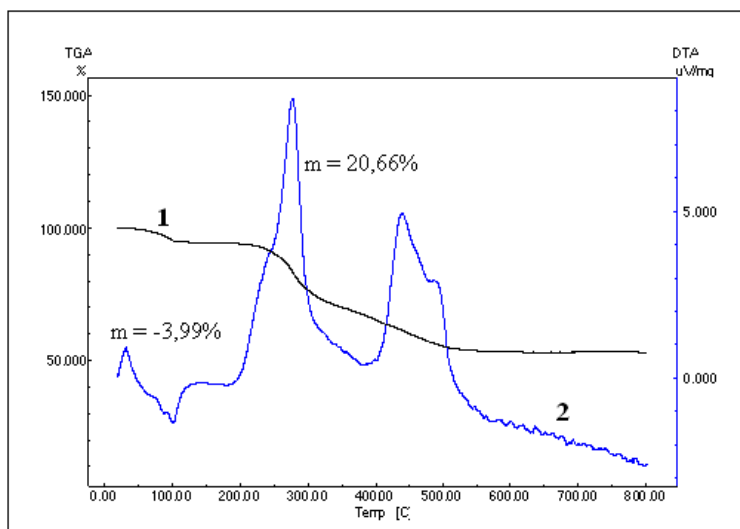
Tabela 67 - Bandas de IV em baixa frequência de PDH-4-Ln

Complexos	Banda em cm^{-1} no infravermelho				
PDH-4-La	222	227			
PDH-4-Eu	227	227	282		
PDH-4-Tb	224	227	282		
PDH-4-Dy	203	227	248	277	281

Análise térmica simultânea (TG/DTA): Os complexos **PDH-4-Ln** apresentaram, em geral, perda de massa em três eventos, com perda total de 47,29 % a 60,07 % (tabela 63). A tabela 68 apresenta os dados de TG/DTA dos complexos **PDH-4-Ln**, que são estáveis até aproximadamente 62 °C, degradação esta que ocorre de 62-150 °C. **PDH-4-Ln** apresentam na segunda etapa um efeito exotérmico com liberação de energia de 277-2949 kJ/mol e perda de massa variando de 20,66-25,60 %, como pode ser observado na Figura 82.

Tabela 68 - Dados de análises térmicas (TG/DTA) para os compostos PDH-4-Ln

Complexo	Etapa I		Etapa II			Etapa III	Etapa IV
	T (°C)	Massa (%)	T (°C)	Massa (%)	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	T (°C)	T (°C)
PDH-4-La	62 - 121	9,42	266-347	23,52	277	593- 733	-
PDH-4-Eu	70- 131	3,95	194-314	20,66	2949	400- 532	-
PDH-4-Tb	68 - 150	6,87	255-362	25,60	351	595-685	
PDH-4-Dy	70- 140	7,84	267-370	23,74	670	580- 640	649-692

**Figura 82** - Curvas TG (1) e DTA (2) para o complexo PDH-4-Eu.

Difração de raios-x: Os difratogramas de raios-x para os complexos **PDH-4-Ln** (**PDH-4-La** e **PDH-4-Dy**) se encontram Figura 83 e revelam que estes complexos exibem um padrão cristalográfico cristalino entre 5 e 40 2θ , e apresentam também um extenso halo de amorficidade. Entretanto, nos difratogramas dos complexos **PDH-4-Eu** e **PDH-4-Tb** os picos se encontraram misturados a extensa parte difusa que corresponde à fase amorfa, sendo, portanto amorfos.

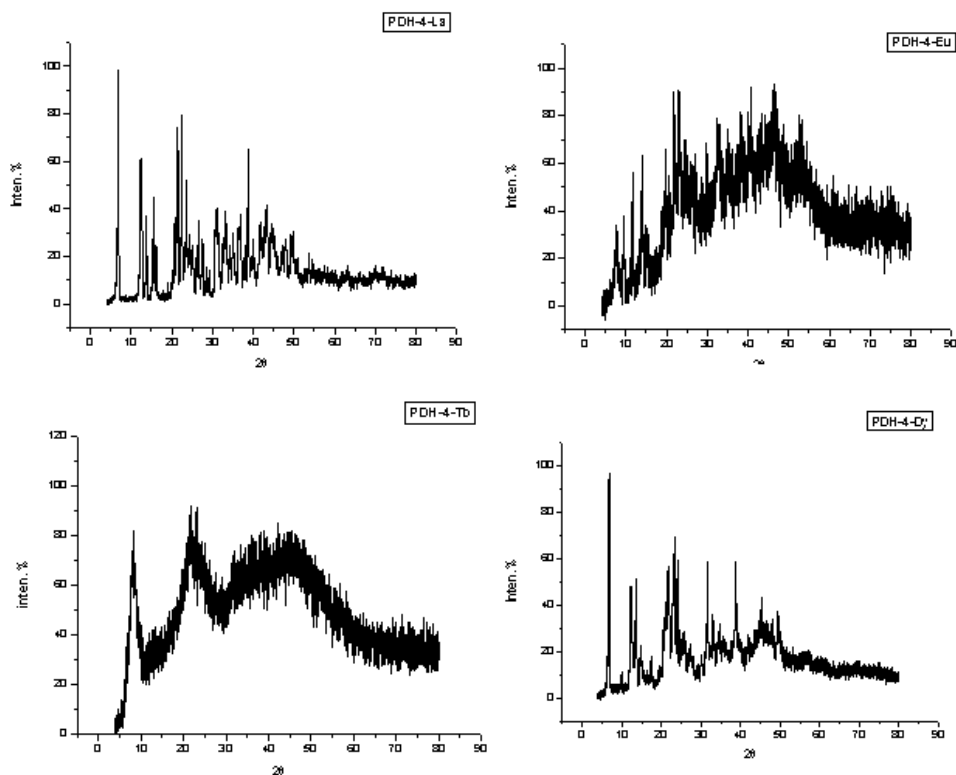


Figura 83 – Difratogramas de raios-x para os complexos PDH-4-Ln.

ESI-MS: Os produtos obtidos das reações de complexação de **PDH-4** com Lantanídeos (La, Eu, Dy e Tb) foram analisados por espectrometria de massas ESI-MS, onde se obteve resultados análogos aos já descritos na reação dos outros ácidos tiadicarboxílicos- como ácido 3,7-ditia-nonadióico (**PDH-3**)- com os mesmos lantanídeos. Também foi observado nos complexos de **PDH-4-Ln** no modo negativo-ESI (-), um pico de menor intensidade e de maior relação massa/carga (m/z) correspondente à relação $\text{Lig/Ln} = 5:3$ e ($\text{Ln}_3(\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{S}_{10}\text{O}_{20})$) variando de m/z 1459 (La), 1498 (Eu), 1519 (Tb) e 1529 (Dy) Da, correspondentemente, e de acordo com o íon lantanídeo utilizado: La, Eu, Tb e Dy. Os espectros de massas dos complexos **PDH-4-Ln** apresentaram dois sinais que indicam a presença dos dois fragmentos que

correspondem, respectivamente, às proporções Lig/Ln de 3/2 e 2/1: os íons **1d** $[\text{Ln}_2(\text{PDH-4})_3\text{-H}]^+$ (ou $[\text{Ln}_2(\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{O}_{12}\text{S}_6)]^+$) e **2d** $[\text{Ln}(\text{PDH-4})_2]$ (ou $[\text{Ln}(\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_8\text{S}_4)]^+$) (Figura 84 e Tabela 69).

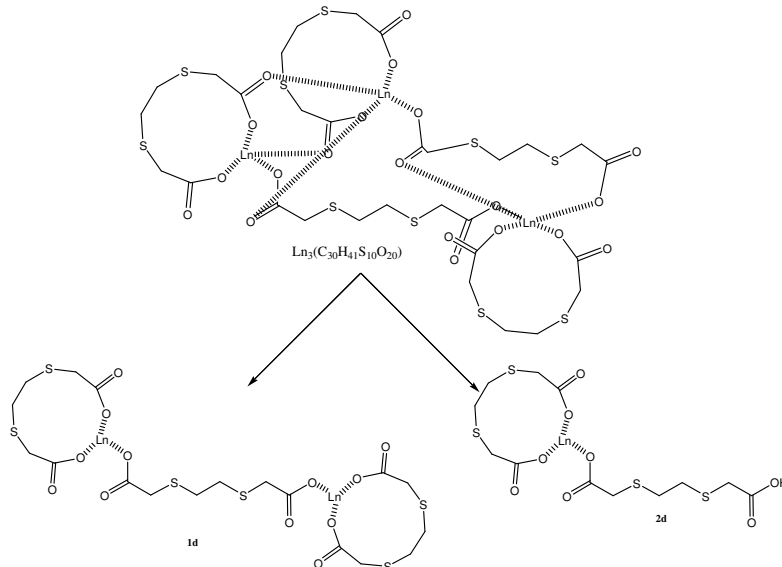


Figura 84 – Proposta de obtenção dos fragmentos **1d** e **2d** a partir da dissociação do complexo.

Tabela 69: Íon molecular **PDH-4-Ln** e percentagem de ocorrência de seus fragmentos no espectro do ESI-MS

PDH-4-Ln $\text{Ln}_3(\text{C}_{30}\text{H}_{41}\text{S}_{10}\text{O}_2)$	1d (%) $[\text{Ln}_2(\text{PDH-4})_3\text{-H}]^+$	2d (%) $\text{Ln}(\text{PDH-4})_2$
La	51,94	48,06
Eu	40,34	59,65
Tb	42,18	57,82
Dy	79,59	20,42

Para avaliação no ESI-MS dos complexos do ácido 3,6-ditia-octanodióico-lantanídeo (**PDH-4-Ln**), respectivamente, **PDH-4-La**, **PDH-4-Dy** e **PDH-4-Tb**, foi selecionado o fragmento **2d** que corresponde ao fragmento advindo do íon **1d** como descrito na Figura 85 a seguir.

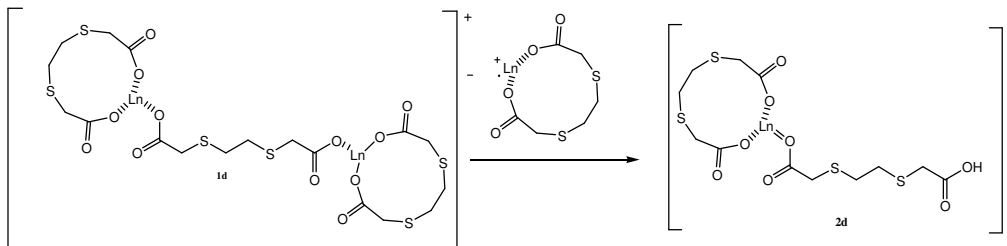


Figura 85 - Obtenção do fragmento **2d** a partir da fragmentação de **1d**.

PDH-4-La:

O espectro de massas de **PDH-4-La** (Figura 86) mostrou para a fragmentação do íon $[2\mathbf{d-La}+H]^+$ (m/z 555), que este se encontra como um aduto com uma molécula de água (m/z 573).

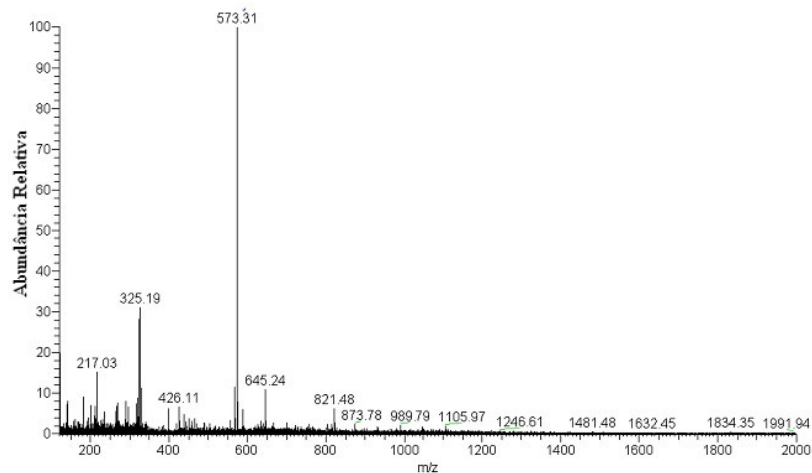


Figura 86- Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[2\mathbf{d-La}+H_2O]^+$ de m/z 573.

PDH-4-Eu:

Na análise por ESI-MS do complexo **PDH-4-Eu** foi usando o fragmento **1d** $[Eu_2(PDH-4)_3-H]^+$ (ou $[Eu_2(C_{18}H_{24}O_{12}S_6)]^+$), onde a fragmentação do íon $[1\mathbf{d-Eu}+Na]^+$ (m/z 951) mostrou fragmentação dupla e consecutiva pela perda de CO e $\bullet O_2CCH_2SCH_2CH_2SCH_2CO_2$ (m/z 697) como observado na Figura 87. Uma interpretação para a fragmentação do íon $[1\mathbf{d-Eu}+Na]^+$ é proposta na Figura 88.

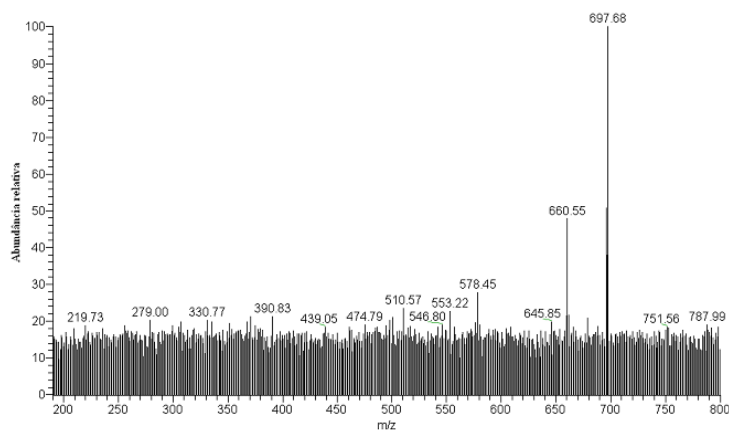


Figura 87 – Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[1\mathbf{d-Eu}+Na]^+$ de m/z 951.

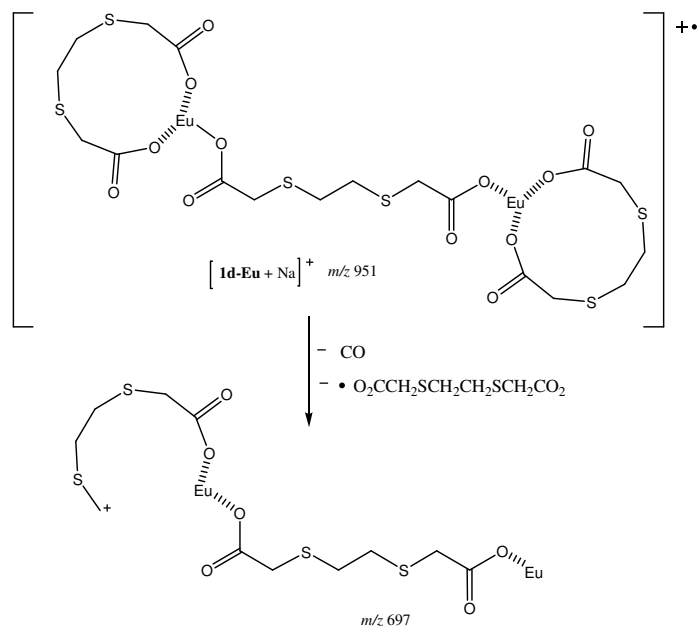


Figura 88 - Proposta para a fragmentação do íon $[1d-Eu + Na]^+$ de m/z 951.

PDH-4-Tb:

O espectro de massas de **PDH-4-Tb** (Figura 89) mostrou uma fragmentação do íon $[2d-Tb + H]^+$ (m/z 576) que evidenciou a presença característica do íon proveniente da perda de CO e um ligante $C_6H_9S_2O_4$ (m/z 339). Uma interpretação para a fragmentação do íon $[2d-Tb + H]^+$ é proposta na Figura 90.

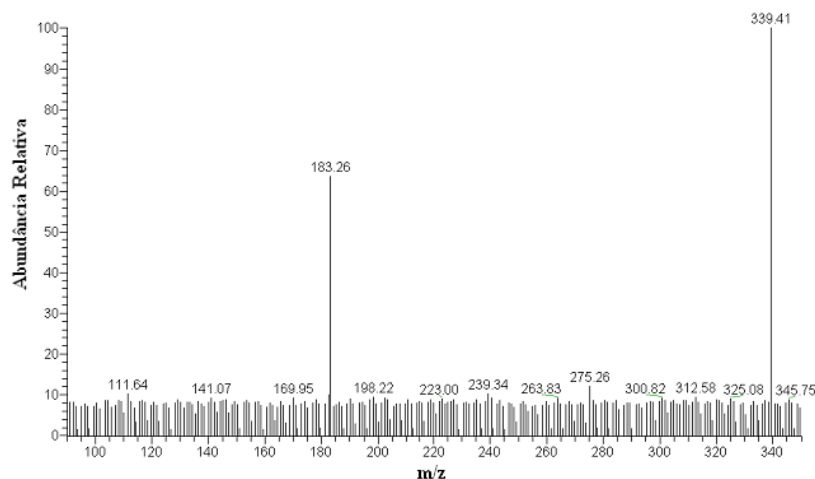


Figura 89 - Espectro de massas ESI(-)-MS/MS para o íon $[2d-Tb + H]^+$ de m/z 576.

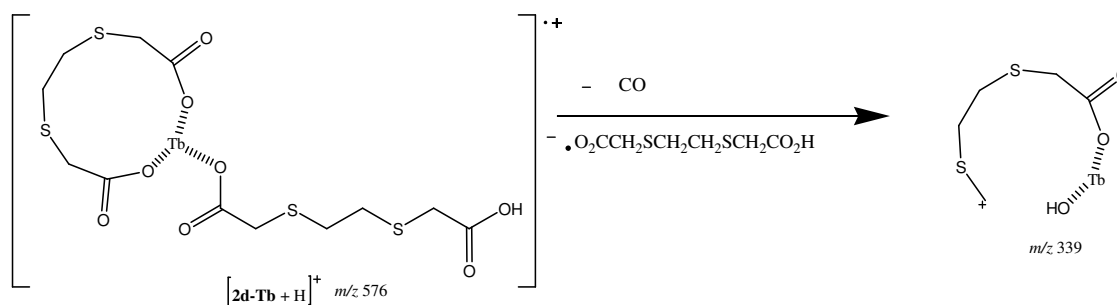


Figura 90 - Proposta para a fragmentação do íon $[2d-Tb + H]^+$ de m/z 576.

PDH-4-Dy:

O espectro de massas de **PDH-4-Dy** (Figura 91) mostrou para a fragmentação do íon $[2d-Dy + H]^+$ (m/z 580), a presença característica do íon proveniente da perda dupla e consecutiva de CO e um ligante $C_6H_9S_2O_4$ (m/z 343). Uma interpretação para a fragmentação do íon $[2d-Dy + H]^+$ é proposta no Figura 92.

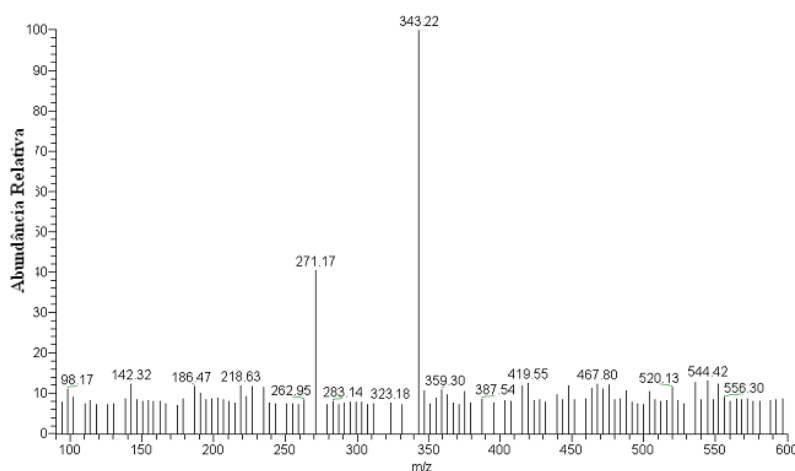


Figura 91 – Espectro de massas ESI(+)-MS/MS para o íon $[2d-Dy + H]^+$ de m/z 580.

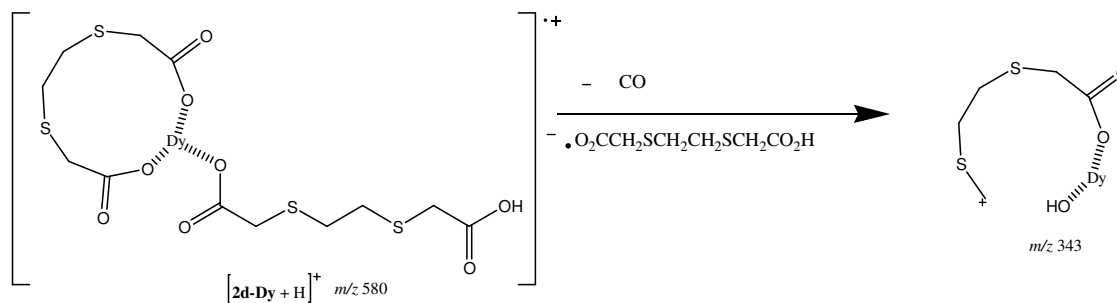


Figura 92 - Proposta para a fragmentação do íon $[2d-Dy + H]^+$ de m/z 580.

IV.3 - Obtenção e caracterização dos derivados tiadicarboxílicos tipo ésteres (PDL-1, PDL-2, PDL-3 e PDL-4):

Estes compostos tipo dietil-éster ditia- α,ω -dicarboxílicos (**PDL-1**, **PDL-2**, **PDL-3** e **PDL-4**) foram obtidos a partir da reação de esterificação dos respectivos ácido ditiacarboxílicos (**PDH-1**, **PDH-2**, **PDH-3** e **PDH-4**) com ácido sulfúrico concentrado catalítico e etanol a refluxo, em bons rendimentos. O mecanismo geral proposto para esta reação está mostrado a seguir com o exemplo específico de PDL-1 (Figura 93).¹⁸¹

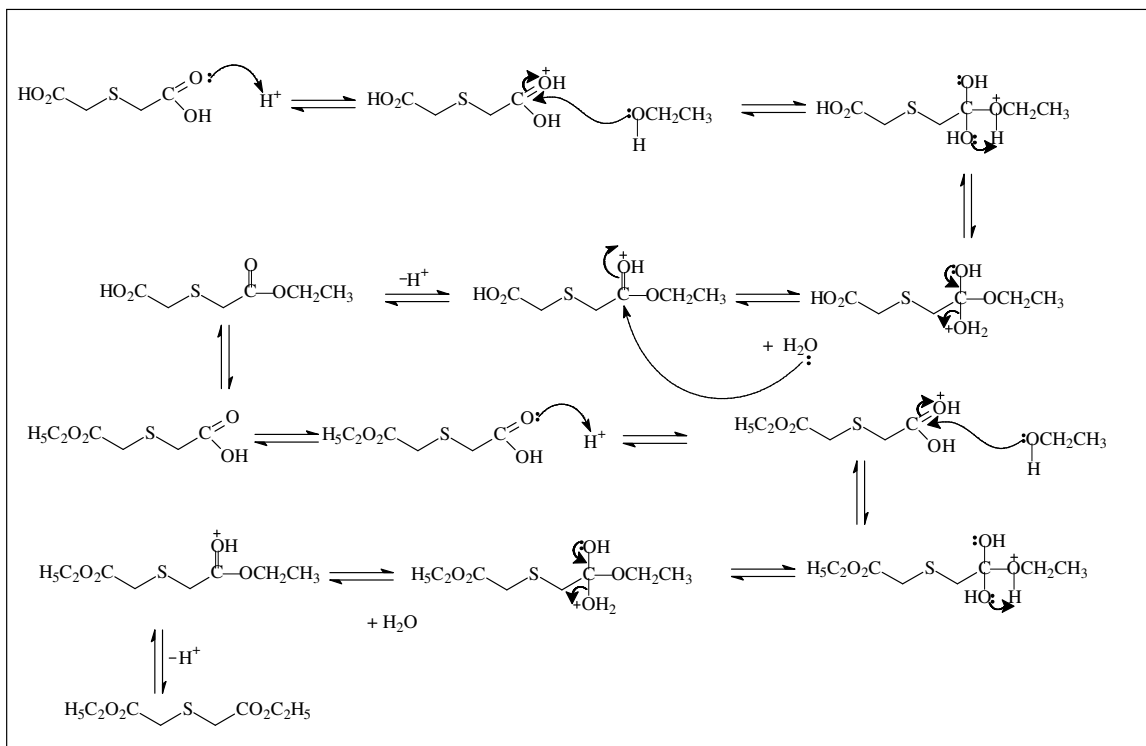
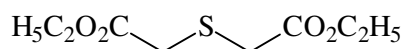
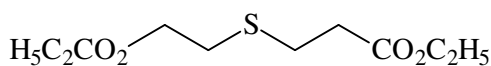


Figura 93 - Mecanismo de obtenção do derivado **PDL-1**.

IV.4.A.1- Caracterização de ésteres dietílico-3-tia-pentanodióico (**PDL-1**) e -4-tia-heptanodióico (**PDL-2**):



PDL-1



PDL-2

IV: Os espectros no infravermelho obtidos do éster dietílico-3-tia-pentanodióico (**PDL-1**) e do éster dietílico-4-tia-heptanodióico (**PDL-2**), evidenciam as obtenções de **PDL-1** e **PDL-2**, uma vez que podemos perceber o desaparecimento das bandas de absorções características das vibrações de deformação axial de hidroxila (O-H) em aproximadamente 3000 cm^{-1} , presentes nos ácidos tiadicarboxílicos de partida **PDH-1** e

¹⁸¹ Solomons, T. W. G.; Craig, B. F.; *Química Orgânica*, 8 ed., editora TLC, Brasil, 2005, vol. 1.

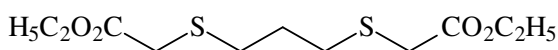
PDH-2 e o aparecimento de novas bandas de absorção características de ésteres, confirmando a obtenção de **PDL-1** e **PDL-2** como: i) 1172-1125 cm^{-1} (deformação axial de C-C(=O)-O); ii) 1025 cm^{-1} (deformação axial de O-C-C), além das bandas características de carbonila de éster (def. axial) em 1724-1723 cm^{-1} .

RMN de ^1H : A análise dos espectros de RMN de ^1H de **PDL-1** e **PDL-2** corroboram a sua obtenção, pois mostrou os seguintes sinais: **PDL-1** - um quarteto em δ 4,2 ppm ($J = 7,1$ Hz) referente aos quatro hidrogênios metilênicos dos grupos etoxilas de éster, um tripleto em δ 1,3 ppm ($J = 5,7$ Hz) dos seis hidrogênios metílicos dos grupos etoxílicos e um singlete em δ 3,4 ppm relativo aos quatro hidrogênios metilênicos dos carbonos ligados ao átomo de enxofre; **PDL-2:** um quarteto em δ 4,1 ppm ($J = 7,1$ Hz) referente aos quatro hidrogênios metilênicos do grupo éster, um tripleto em δ 1,2 ppm ($J = 7,1$ Hz) relativo aos seis hidrogênios etoxílicos dos grupos ésteres e um tripleto em δ 2,8 ppm ($J = 6,8$ Hz) relativo aos quatro hidrogênios metilênicos dos carbonos ligados às carbonilas dos grupos ésteres, um tripleto em δ 2,6 ppm ($J = 6,9$ Hz) relativo aos quatro hidrogênios metilênicos dos carbonos ligados ao átomo de enxofre.

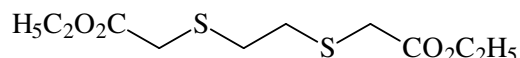
RMN de ^{13}C : A análise dos espectros de RMN de ^{13}C (desacoplados com ^1H) também confirmou a obtenção dos ésteres **PDL-1** e **PDL-2**. **PDL-1** apresenta um sinal em δ 169,4 ppm relativo aos carbonos carbonílicos de grupo éster, sinais em δ 61,2, 33,3 e 13,8 ppm, respectivamente, referentes aos carbonos metilênicos carboxílicos, aos carbonos ligados ao átomo de enxofre e aos carbonos metílicos carboxílicos. **PDL-2** mostra um sinal em δ 171,7 ppm relativo aos carbonos carbonílicos dos grupos ésteres, um sinal em δ 60,6 ppm referente aos carbonos metilênicos carboxílicos, um sinal em δ 34,7 ppm dos carbonos em α - em relação aos carbonos carbonílicos dos grupos ésteres, sinal em δ 26,9 ppm sinal referente aos carbonos ligados ao átomo de enxofre e sinal em δ 13,8 ppm relativo aos grupos metílicos carboxílicos.

ESI-MS: A técnica ESI-MS foi utilizada com o objetivo de caracterizar os ésteres **PDL-1** e **PDL-2**, suas possíveis fragmentações, confirmando assim a obtenção destes compostos em alta pureza, pela detecção exclusiva dos picos dos íons moleculares correspondentes a eles com m/z 206 e m/z 257 que corresponde à massa de **PDL-2** mais um íon sódio.

IV.3.A.2 - Caracterização do éster dietílico-3,7-ditia-nonadióico (PDL-3) e éster dietílico do ácido-3,6-ditia-octanodióico (PDL-4):



PDL-3



PDL-4

IV: A análise dos espectros no infravermelho do éster dietílico-3,7-ditia-nonadióico (**PDL-3**) e do éster dietílico do ácido-3,6-ditia-octanodióico (**PDL-4**), confirmou a sua obtenção, pois como já citado para os ésteres etílicos já descritos, percebe-se o desaparecimento das bandas de absorções características das vibrações de deformação axial de hidroxila (O-H) presentes nos ácidos carboxílicos de partida **PDH-3** e **PDH-4** e o aparecimento de novas bandas de absorção características de ésteres em $1135-1119\text{ cm}^{-1}$ (deformação axial de C-C(=O)-O) e em $1025-1021\text{ cm}^{-1}$ (deformação axial de O-C-C), bem como observam-se as bandas características de carbonila de éster em $1732-1716\text{ cm}^{-1}$.

RMN de ^1H : A partir da análise dos espectros de RMN de ^1H de **PDL-3** e **PDL-4**, confirmou-se a sua obtenção, uma vez que ambos apresentaram um quarteto em $\delta\ 4,2\text{ ppm}$ ($J = 7,1\text{ Hz}$) referentes aos quatro hidrogênios metilênicos e um triplete em aproximadamente $1,2\text{ ppm}$ ($J = 7,1\text{ Hz}$) relativo aos seis hidrogênios alquílicos dos grupos carboxílicos. Para **PDL-3** também observou-se um singlete em $\delta\ 3,2\text{ ppm}$ relativo aos quatro hidrogênios metilênicos vizinhos às carbonilas dos grupos ésteres e dois tripletos: um em $2,7\text{ ppm}$ ($J = 7,1\text{ Hz}$) relativo aos quatro hidrogênios metilênicos em α - aos átomos de enxofre e o outro em $1,9\text{ ppm}$ ($J = 7,1\text{ Hz}$) dos dois hidrogênios β - em relação aos átomos de enxofre. Para **PDL-4** observou-se um singlete em $2,8\text{ ppm}$ referente aos quatro hidrogênios metilênicos equivalentes e em posição α - aos átomos de enxofre.

RMN de ^{13}C : A obtenção dos ésteres etílicos **PDL-3** e **PDL-4** também foi confirmada pela análise dos espectros de RMN de ^{13}C (desacoplados com ^1H): **PDL-3** e **PDL-4** apresentaram um sinal em torno de $\delta\ 170,0\text{ ppm}$ referente aos carbonos carbonílicos dos grupos ésteres; um sinal em torno de $\delta\ 61,3\text{ ppm}$ referente aos carbonos metilênicos carboxílicos, outro sinal em torno de $\delta\ 33,3\text{ ppm}$ dos carbonos ligados aos átomos de enxofre e um sinal em torno de $\delta\ 14,0\text{ ppm}$ relativo aos carbonos metílicos carboxílicos; **PDL-3** também apresentou sinal em $\delta\ 31,2\text{ ppm}$ dos carbonos α - aos átomos de enxofre e outro sinal em $\delta\ 27,9\text{ ppm}$ dos carbonos β - aos átomos de enxofre; **PDL-4** também apresentou sinal em $\delta\ 31,7\text{ ppm}$ dos carbonos α - aos átomos de enxofre.

ESI-MS: A análise dos espectros de massas ESI-MS para os ésteres **PDL-3** e **PDL-4** confirmou a obtenção destes compostos em alta pureza pela detecção exclusiva dos picos dos íons moleculares correspondentes a eles com $m/z\ 303$ e $m/z\ 289$, que correspondem às massas de **PDL-3** e **PDL-4** mais um íon sódio.

IV.4. – Determinação do Coeficiente de partição octanol/água (log P) e petróleo/água (log P')

Como citado no cap. III, para a determinação do coeficiente de partição octanol/água (log P) e petróleo/água (log P') foi utilizado como referência a água do mar, de pH= 9 do poço do Campo de Serra, município de Macau no Rio Grande do Norte, sendo assim todas as análises e compostos testados foram feitas em pH = 9.

Inicialmente, obtiveram-se as curvas padrão de absorvância versus concentração com fatores de correlação $r \geq 0,98$ (ácidos tiadicarboxílicos), $\geq 0,98$ (ésteres dos ácidos tiadicarboxílicos), $\geq 0,98$ (complexos com ácidos tiadicarboxílicos) e $\geq 0,99$ (complexos com ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) e desvio padrão $< 0,01$, confirmando que a Lei de Lambert-Beer foi obedecida no intervalo de concentrações estudadas.

IV.4.1 – Determinação do logaritmo do coeficiente de partição octanol/água (log P) dos ácidos PDH, DTPA e ésteres (PDL)

Os valores dos logaritmos dos coeficientes de partição ($\log P = [\text{Org}]/[\text{Aq}]$), parâmetro lipofílico, dos ácidos e ésteres foram obtidos pelo método tradicional “shake-flask” e por Análise por Injeção em Fluxo (*FIA-Flow Injection Analysis*), o parâmetro cromatográfico **Rm**, que também pode ser correlacionado com o coeficiente de partição e com a lipofilia foi adicionalmente medido através da cromatografia em camada delgada em fase reversa (CCD-FR).

IV.4.1.A - Ácidos tiadicarboxílicos (PDHs) e dietilenotriaminopentacético (DTPA)

Podemos observar a partir da Tabela 70 que com o aumento dos valores de log P diminuem-se os valores de Rm, ou seja, quanto menor o valor de Rm mais lipofílico é o ácido. Os ácidos **PDH-3** e **PDH-4** apresentaram maiores valores de log P em relação aos outros ácidos estudados, isso se deve ao fato destes ácidos apresentarem maiores cadeias carbônicas, e, além disso, possuírem dois átomos de enxofre na sua cadeia, enquanto o **DTPA** apresentou o menor valor de **log P** explicado pela presença de três átomos de nitrogênio e cinco grupos carboxílicos, que possibilitam a formação de maior número de ligações de hidrogênio com a fase aquosa, sendo assim mais hidrofílico.

Tabela 70 - Valores de Log P e Rm para PDHs e DTPA

Composto	Log P _{Shake-Flask}	Log P _{FIA}	Rm
PDH-1	$8,3 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	-0,16
PDH-2	2×10^{-3}	$3,1 \times 10^{-3}$	-0,25
PDH-3	10×10^{-3}	18×10^{-3}	-0,45
PDH-4	54×10^{-3}	57×10^{-3}	-0,35
DTPA	$5,2 \times 10^{-8}$	$7,2 \times 10^{-8}$	-0,43

Ao se plotar em um gráfico os valores de **log P** obtidos pelo método “*shake-flask*” e os valores de **log P** determinados pelo método FIA, observa-se uma grande correlação (Figura 94), confirmando a aplicabilidade do sistema FIA para determinação do coeficiente de partição octanol/água (P) e do logaritmo do coeficiente de partição octanol/água (log P) para os ácidos tiadicarboxílicos (PDHs) e ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA). Além do mais é digna de nota a grande potencialidade da metodologia FIA, de grande reprodutibilidade e rapidez para a determinação de valores de coeficientes de partição (log P) para outras substâncias de interesse.

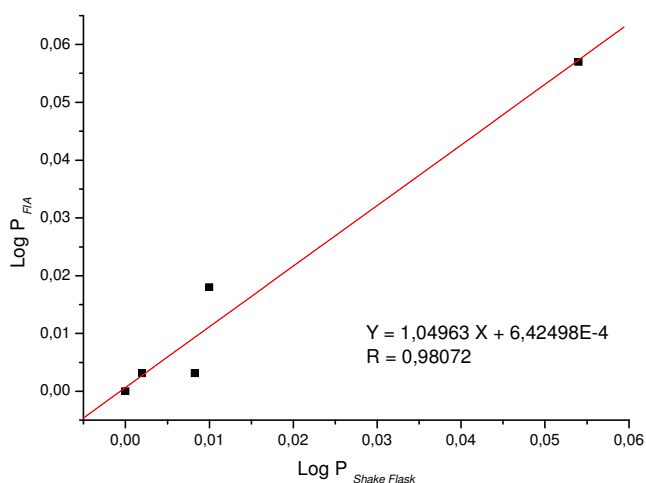


Figura 94 - Gráfico de correlação entre $\log P_{FIA}$ x $\log P_{Shake\ Flask}$ para PDHs e DTPA.

IV.4.1.B - Ésteres:

Podemos observar pela Tabela 71 que à medida que aumentam os valores de **log P** diminuem-se os valores de Rm, ou seja, quanto menor o valor de Rm mais lipofílico é o éster. Podemos observar que o éster **PDL-1** é o mais lipofílico e também o que apresenta menor estrutura, devido a essa menor estrutura este éster se difunde mais facilmente em um ambiente lipofílico.

Tabela 71 - Valores de Log P e Rm para PDLs

Composto	Log P _{Shake-Flask}	Log P _{FIA}	Rm
PDL-1	0,32	0,32	-0,58
PDL-2	0,17	0,16	-0,58
PDL-3	0,20	0,19	-0,63
PDL-4	0,30	0,28	-0,60

Novamente, observa-se a grande correlação (Figura 95) entre os valores de log P determinados pelo método FIA e os valores de obtidos log P pelo método “shake-flask”, ressaltando o enorme escopo e aplicabilidade desta nova técnica.

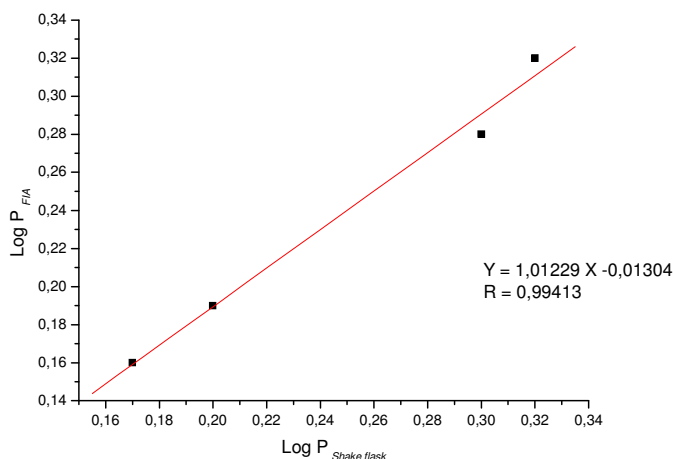


Figura 95 - Gráfico de correlação entre $\log P_{FIA}$ x $\log P_{Shake\ Flask}$ para PDLs.

IV. 4. 2 – Determinação do logaritmo do coeficiente de partição octanol/água ($\log P$) dos complexos PDHs-Ln e DTPA-Ln

Podemos observar pelas tabelas 72 a 76 que para os complexos **PDH-Ln** e **DTPA-Ln** tanto os valores de $\log P$ determinados por “shake-flask”, quanto os valores de $\log P$ determinado pelo método FIA não apresentaram relação direta com os valores do parâmetro cromatográfico de Rm. Mas, os valores determinados pelo método FIA estão próximos dos obtidos pelo método clássico o “shake-flask”. Ao se compararem os valores de $\log P$ dos ácidos (**PDHs** e **DTPA**) com os valores de $\log P$ dos complexos com íons lantanídeos (**PDH-Ln** e **DTPA-Ln**), observa-se que no geral os ligantes livres **PDH** apresentam menor $\log P$ que seus complexos correspondentes, isso se deve ao fato dos ácidos apresentarem grupos carboxílicos livres que fazem ligações de hidrogênio com a água, tornando-se mais hidrofílicos ou menos lipofílicos que seus complexos análogos.

Tabela 72 - Valores de $\log P$ e Rm para PDH-1-Ln

Composto	$\log P_{Shake-Flask}$	$\log P_{FIA}$	Rm
PDH-1	$8,3 \times 10^{-3}$	$3,1 \times 10^{-3}$	-0,16
PDH-1-La	$2,3 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	-0,33
PDH-1-Eu	46×10^{-3}	46×10^{-3}	-0,35
PDH-1-Tb	58×10^{-3}	74×10^{-3}	-0,18
PDH-1-Dy	11×10^{-3}	19×10^{-3}	-0,33

Tabela 73 - Valores de log P e Rm para PDH-2-Ln

Composto	Log P_{Shake-Flask}	Log P_{FIA}	Rm
PDH-2	2×10^{-3}	$3,1 \times 10^{-3}$	-0,25
PDH- 2-La	$2,2 \times 10^{-7}$	$2,8 \times 10^{-6}$	-0,31
PDH-2-Eu	83×10^{-3}	13×10^{-3}	-0,41
PDH-2-Tb	23×10^{-3}	23×10^{-3}	-0,35
PDH-2-Dy	43×10^{-3}	46×10^{-3}	-0,25

Tabela 74 - Valores de Log P e Rm para PDH-3-Ln

Composto	Log P_{Shake-Flask}	Log P_{FIA}	Rm
PDH-3	10×10^{-3}	18×10^{-3}	-0,45
PDH-3-La	27×10^{-3}	26×10^{-3}	-0,58
PDH-3-Eu	45×10^{-3}	46×10^{-3}	-0,45
PDH-3-Tb	13×10^{-3}	13×10^{-3}	-0,45
PDH-3-Dy	52×10^{-3}	54×10^{-3}	-0,48

Tabela 75 - Valores de log P e Rm para PDH-4-Ln

Composto	Log P_{Shake-Flask}	Log P_{FIA}	Rm
PDH4	54×10^{-3}	57×10^{-3}	-0,35
PDH-4-La	$2,3 \times 10^{-3}$	$2,3 \times 10^{-3}$	-0,45
PDH-4-Eu	21×10^{-3}	34×10^{-3}	-0,35
PDH-4-Tb	$4,7 \times 10^{-3}$	$1,4 \times 10^{-3}$	-0,37
PDH-4-Dy	$8,3 \times 10^{-3}$	$5,3 \times 10^{-3}$	-0,35

Tabela 76 - Valores de Log P e Rm para DTPA-Ln

Composto	Log P_{Shake-Flask}	Log P_{FIA}	Rm
DTPA	$5,2 \times 10^{-8}$	$7,2 \times 10^{-8}$	-0,43
DTPA-La	51×10^{-3}	56×10^{-3}	-0,45
DTPA-Eu	46×10^{-3}	46×10^{-3}	-0,45
DTPA-Tb	35×10^{-3}	39×10^{-3}	-0,45
DTPA-Dy	17×10^{-3}	39×10^{-3}	-0,50

Novamente, fazendo-se plote do gráfico entre os valores de $\log P$ determinados para os complexos **PDH-1-Ln** e **PDH-3-Ln** pelo método FIA e os valores de $\log P$ mensurados pelo método “*shake-flask*” observa-se correlação muito boa (Figuras 96 e 97).

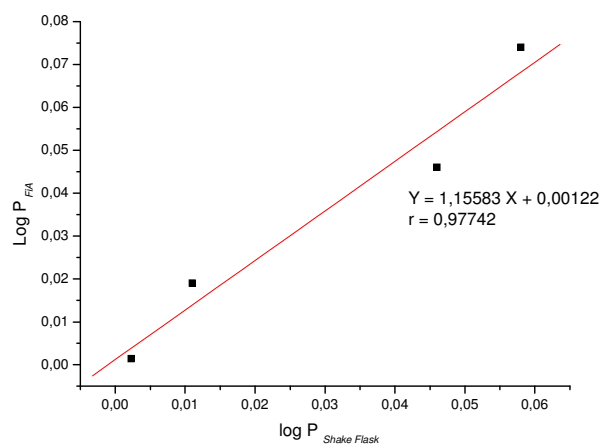


Figura 96 - Gráfico de correlação entre $\log P_{FIA}$ X $\log P_{Shake\ Flask}$ para **PDH-1-Ln**.

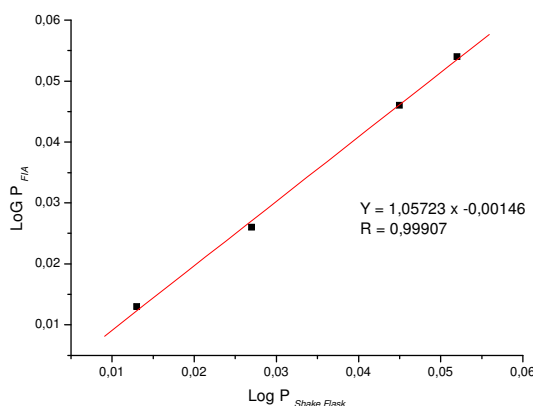


Figura 97 - Gráfico de correlação entre $\log P_{FIA}$ X $\log P_{Shake\ Flask}$ para **PDH-3-Ln**.

De fato, apesar de que somente os complexos **PDH-1-Ln** e **PDH-3-Ln** apresentaram boa correlação entre os valores de $\log P$ mensurados pelas metodologias FIA e “*shake-flask*”, nestes dois casos pode-se também comprovar a já citada possível aplicabilidade, porém, com algumas restrições.

IV.4.3 – Determinação do logaritmo do coeficiente de partição petróleo/água ($\log P'$)

O estudo do coeficiente de partição petróleo/água foi efetuado para avaliar o comportamento dos complexos real em reservatórios de petróleo, nesse caso foi feito o estudo com **PDH-3** e seus complexos **PDH-3-Ln**, e com DTPA e seus complexos **DTPA-Ln**. Utilizando-se para tal fim o petróleo do campo de

Cassarongongo, localizado no pólo petroquímico de Camaçari (Estado da Bahia), de um campo de exploração da PETROBRÁS. Os valores de log P foram obtidos pelo método de análise por injeção em fluxo (FIA) (Tabelas 77 e 78). Esse método foi escolhido devido à facilidade de manipulação das amostras, a reprodutibilidade e a rapidez.

Tabela 77 - Valores de Log P' para PDH-3-Ln

Composto	Log P _{FIA}
PDH-3	84 x 10 ⁻³
PDH-3-La	82 x 10 ⁻³
PDH-3-Eu	89 x 10 ⁻³
PDH-3-Tb	84 x 10 ⁻³
PDH-3-Dy	84 x 10 ⁻³

Tabela 78 - Valores de Log P' para DTPA-Ln

Composto	Log P _{FIA}
DTPA	46 x 10 ⁻³
DTPA-La	73 x 10 ⁻³
DTPA-Eu	94 x 10 ⁻³
DTPA-Tb	95 x 10 ⁻³
DTPA-Dy	81 x 10 ⁻³

Pode-se observar que para os dois tipos de complexos estudados (**PDH-Ln** e **DTPA-Ln**) o coeficiente de partição medido no sistema petróleo/água é maior que o obtido pelo sistema octanol/água, isso se deve a vários fatores, dentre eles, a composição do petróleo que é uma mistura de hidrocarbonetos, sais, metais, ânions etc. Além disto, a temperatura do sistema petróleo/água foi em torno de 70° C, que corresponde à temperatura média nos reservatórios de petróleo, enquanto para o sistema octanol/água o estudo foi efetuado a temperatura ambiente. Entretanto, mesmo com esse aumento significativo dos coeficientes de partição no sistema petróleo/água, estes compostos podem ser utilizados para estudo em reservatórios de petróleo, pois todos apresentam partição (lipofilia) da ordem de 10⁻³.

IV.5 – Teste de bancada em corpo de prova

Os ensaios em bancada com corpo de prova visam a determinação do coeficiente de distribuição entre a água e rocha (Kd), ou seja a avaliação do potencial de sorção dos complexos **DTPA-Ln** e **PDH-Ln** quando em contato com fases sólidas naturais (rochas de reservatório de petróleo). Nestes ensaios obtiveram-se gráficos que mostram a possível adsorção dos traçadores pelas rochas de um aquífero, pela diferença entre

as concentrações iniciais e finais do lantanídeo. As concentrações dos lantanídeos complexados em solução nos testes de partição em corpo de prova foram determinadas por análise por ativação neutrônica (AAN) e/ou espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES). O trítio foi utilizado como traçador padrão, pois, comporta-se como um traçador praticamente ideal e serve como referência para a avaliação do desempenho dos demais traçadores. Cabe ressaltar que as análises de trítio foram realizadas pela técnica de cintilação líquida.

Nesses testes analisaram-se os conjuntos das funções, funções de entrada (degrau positivo) e funções de saída (degrau negativo). Para um traçador ser considerado ideal as funções de entrada e saída devem coincidir com as do trítio.

IV.5.A – Teste de bancada em corpo de prova com complexos de DTPA-lantanídeo (DTPA-Ln)

A determinação do coeficiente de distribuição água/rocha para o complexo de **DTPA-Dy** (Figura 98) evidenciou um atraso de **DTPA-Dy** em relação ao trítio, indicando que houve uma grande adsorção deste complexo pelas paredes das rochas.

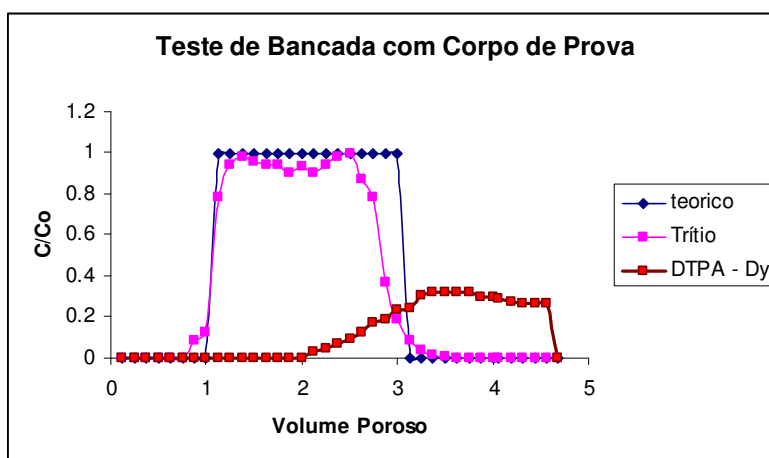


Figura 98: Teste de bancada em corpo de prova para **DTPA-Dy**.

Já no teste com o complexo **DTPA-Eu** (Figura 99) a função de entrada e a função de saída apresentaram um comportamento próximo ao do trítio, o que indica que não houve atrasos em relação ao trítio, mas a resposta do “plateau” do complexo não acompanhou o “plateau” do trítio, indicando uma pequena adsorção deste complexo. Os resultados deste teste confirmam a potencial aplicabilidade de **DTPA-Eu** como traçador ativável no estudo de um reservatório de petróleo.

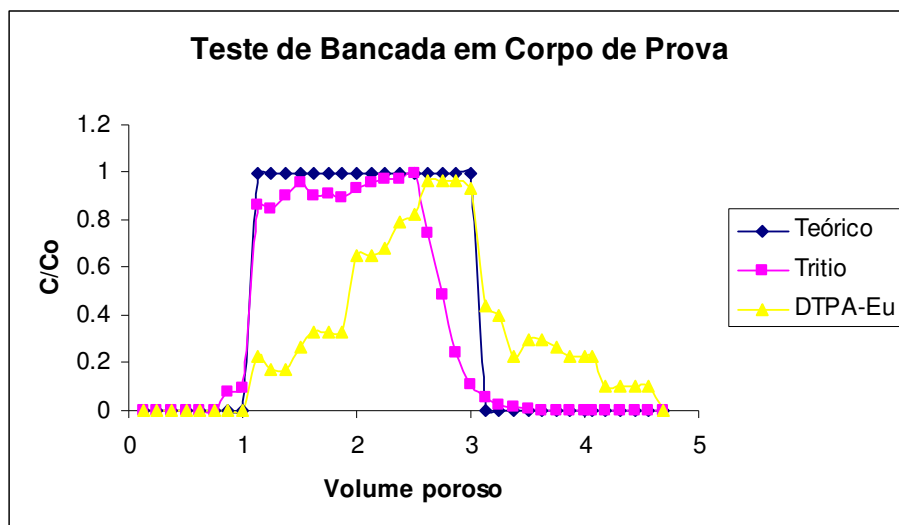


Figura 99: Teste de bancada em corpo de prova para **DTPA-Eu**.

Cabe ressaltar que Byegard⁴² e colaboradores, em 1999 já haviam estudado o sistema de complexos **DTPA-Eu** e **DTPA-Dy** quanto a sua estabilidade térmica, mas sem a real obtenção, isolamento e caracterização, e realização de testes de coeficiente de partição água/petróleo e testes de bancadas com corpo de prova necessários.

V – CONCLUSÕES

Novos promissores agentes traçadores do tipo compostos de coordenação entre ligantes tia-/aza-di- e poli-carboxílicos (**PD**) e lantanídeos foram investigados para uso em reservatórios de petróleo. A princípio, estes ligantes foram sub-divididos em duas classes, os derivados hidrossolúveis (**PDH**) como carboxilato, ou ácido carboxílico; e os derivados lipossolúveis (**PDL**), os ésteres etílicos correspondentes. Estes compostos bi-funcionalizados e simétricos têm estrutura geral similar “*dendrons*” ou precursores dendriméricos (**PD**), e foram facilmente sintetizados por métodos clássicos e eficientes. Foram estudados complexos inéditos, obtidos da reação de complexação dos derivados hidrossolúveis (**PDH**) com os íons lantanídeos (La, Eu, Tb e Dy), os chamados complexos **PDH-Ln**.

Também foram estudados complexos obtidos a partir da reação de complexação do ácido dietilenotriaminopentacético (**DTPA**) com os íons lantanídeos (La, Eu, Tb e Dy), respectivamente, **DTPA-La**, **DTPA-Eu**, **DTPA-Dy** e **DTPA-Tb**, que foram igualmente obtidos com bons rendimentos. Estes compostos de coordenação foram também caracterizados por espectrometria na região do infravermelho (IV) de média e de baixa frequência, análise elementar (CHN), difração de raios-x, análises térmicas (TG/DTA) e espectrometria de massas com ionização “*electrospray*” *ESI-MS*.

A técnica de espectrometria de massas com ionização “*electrospray*” (*ESI-MS*) foi fundamental para a caracterização dos novos agentes traçadores, pois somente após a análise detalhada pelo *ESI-MS* que a estrutura dos complexos **PDH-Ln** e **DTPA-Ln** pode ser caracterizada.

Para os complexos **PDH-Ln** a análise preliminar dos espectros mostrou a presença dos picos e dos supostos íons moleculares correspondentes aos compostos estudados. Mostrou, também, picos correspondentes aos fragmentos oriundos da ionização da mistura de dois compostos de coordenação distintos com a relação ligante/lantanídeo [(PDH)/(La, Eu, Dy e Tb) ou Lig/Ln], respectivamente, igual a 3:2 e 2:1, mas após uma análise criteriosa, concluímos que os complexos **PDH-Ln** obtidos não eram formados por uma mistura de dois diferentes compostos de coordenação, mas sim de um complexo inicial que sofreu fragmentação, cuja fórmula geral é $\text{Ln}_3(\text{Lig})_5$.

No caso dos complexos tipo **DTPA-Ln** também foram observados dois picos, correspondentes aos fragmentos oriundos da ionização da mistura de dois compostos de coordenação distintos com a relação ligante/lantanídeo [(DTPA)/(La, Eu, Dy e Tb) ou Lig/Ln] respectivamente igual a 1:2 e 1:1. Entretanto, também ao se efetuar uma análise mais detalhada de todos os espectros observou-se um pico de menor intensidade e de maior relação massa/carga (m/z), correspondente à relação $\text{Lig/Ln} = 2:3$ (ou $\text{Ln}_3(\text{Lig})_2$) que corresponde à estrutura dos complexos **DTPA-Ln**, cuja fórmula molecular é $\text{Ln}_3(\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{N}_6\text{O}_{20})$ e que é, na verdade, estrutura geral similar aquelas obtidas para os complexos **PDH-Ln**.

Com o intuito de avaliar a lipofilia do **DTPA**, dos derivados tiadicarboxílicos tipo **PDH** e **PDL**, e dos complexos **DTPA-Ln** e **PDH-Ln** efetuou-se a determinação do logaritmo do coeficiente de partição octanol/água ($\log P$) utilizando-se as metodologias “*shake-flask*”, análise por injeção em fluxo (FIA) e

cromatografia em camada delgada (CCD). Para os derivados ácidos **PDHs** e **DTPA** observou-se que os valores de log P são inversamente proporcionais aos valores de R_m, ou seja, quanto menor o valor de R_m (parâmetro cromatográfico) mais lipofílico é o ácido. Porém, os valores de lipofilia obtidos por FIA apresentaram uma maior correlação com os valores obtidos pela metodologia clássica da determinação do logaritmo do coeficiente de partição (log P) que é o “*shake-flask*”. Confirmando a grande aplicabilidade do sistema FIA para determinação de log P dos ácidos investigados, e mostrando a possibilidade de ampliação do escopo e da aplicabilidade do uso desta técnica eficiente, rápida e reprodutível para a determinação de log P para outros compostos. Para os derivados ésteres tiadicarboxílicos tipo **PDL**, observa-se também que há uma boa correlação de proporcionalidade inversa entre os valores de log de P obtidos e os valores de R_m. Assim, foi confirmado através dos valores de log P obtidos que os compostos **PDH** e **DTPA** são hidrossolúveis (baixa lipofilia, baixo valor de log P) e os derivados ésteres **PDL** são lipossolúveis (alta lipofilia, alto valor de log P) e eles podem ser utilizados, respectivamente, como traçadores para dispersão na emulsão óleo-água e investigação da intercomunicabilidade dos diferentes poços de petróleo e como traçadores dispersos na fase do petróleo e que podem ser mais facilmente utilizados para o conhecimento da quantidade de óleo do poço.

Todos os compostos de coordenação sintetizados **DTPA-Ln** e **PDH-Ln** tiveram o valor de Log P determinados pelas metodologias “*shake-flask*”, análise por injeção em fluxo (FIA) e cromatografia em camada delgada (CCD), com o intuito de avaliação da lipofilia destes e a sua aplicabilidade como possíveis traçadores hidrossolúveis. Para estes complexos, os valores de log P determinados pelo método FIA e por “*shake-flask*” não apresentaram relação direta com os valores do parâmetro cromatográfico de R_m. Mas, os valores de log P determinados por FIA e “*shake-flask*” apresentam valores parecidos, somente os complexos **PDH-1-Ln** e **PDH-3-Ln** apresentaram uma boa correlação entre as duas metodologias de determinação de log P, comprovando a aplicabilidade do sistema FIA na determinação de log P de complexos ácidos tiadicarboxílicos-lantanídeos, e de quaisquer outros tipos de compostos.

Cabe ressaltar que se efetuou um estudo de determinação do logaritmo de partição com petróleo/água (log P') para avaliar a real partição dos complexos em reservatórios de petróleo. Foi utilizada a metodologia FIA devido à facilidade de manipulação das amostras, a reprodutibilidade e a rapidez do método. Os complexos testados foram **PDH-3-Ln** e **DTPA-Ln** que apresentaram valores de log P' maiores que os determinados pelo sistema octanol/água (log P), mas estes complexos **PDH-3-Ln** e **DTPA-Ln** podem ser utilizados como traçadores hidrossolúveis em reservatórios de petróleo, pois apresentaram partição (lipofilia) da ordem de 10⁻³.

Os derivados **DTPA-Dy**, e **DTPA-Eu** foram analisados em teste de bancada em corpo de prova, que simula a adsorção destes traçadores em potencial nas rochas de um reservatório. Cabe ressaltar que já havia estudos anteriores quanto à estabilidade térmica do sistema de complexação DTPA e Eu/Dy, porém sem qualquer estudo detalhado de síntese, caracterização e efetuação de testes de bancada. O complexo

DTPA-Dy apresentou uma grande adsorção nas formações rochosas, enquanto o complexo **DTPA-Eu** teve um comportamento semelhante ao trítio (traçador de referência), com ligeiro atraso em relação a este, demonstrando uma potencial aplicabilidade como traçador em reservatórios de petróleo.

Finalmente, pode-se concluir que os objetivos principais deste projeto foram atingidos, pois, sintetizaram-se, e caracterizaram-se diversos complexos formados entre ligantes policarboxílicos e lantanídeos e verificou-se, para alguns deles até o momento, que há grande potencialidade do uso destes compostos de coordenação como traçadores petroquímicos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS:

- 1- <http://www2.petrobras.com.br>, acessada em Setembro 2009.
- 2 - <http://cepa.if.usp.br/energia/energia1999/Grupo1A/indice.html>, acessada em Setembro 2009.
- 3 - Corrêa, O. L. S.; *PETRÓLEO- Noções de Exploração, Perfuração, Produção e Microbiologia*; Interciência: Rio de Janeiro, 2003.
- 4 - Milani, E. J.; Brandão, J. A. S. L.; Zalán, P. V.; Gamboa, L. A. P.; *Brazilian J. Geophysics* **2000**, 18, 351.
- 5- [www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/07-Petroleo\(2\).pdf](http://www.aneel.gov.br/aplicacoes/atlas/pdf/07-Petroleo(2).pdf) , acessada em Setembro 2009.
- 6 - <http://www.clickmacae.com.br/?sec=109&pag=pagina&cod=93>, acessada em Setembro 2009.
- 7- http://www.cpdoc.fgv.br/nav_fatos_imagens/htm/fatos/PetrobrasAutoSuficiencia.asp, acessada em Setembro 2009.
- 8- <http://outroladodanoticia.wordpress.com/2009/05/20/producao-de-petroleo-no-brasil-aumenta-72-em-abril/>, acessada em Maio 2010.
- 9 - http://www.suapesquisa.com/geografia/petroleo/camada_pre_sal.htm, acessada em Novembro 2009.
- 10 - <http://www.revistabrasileiros.com.br/edicoes/14/textos/282/>, acessada em Novembro 2009.
- 11 - <http://www1.folha.uol.com.br/folha/dinheiro/ult91u440468.shtml>, acessada em Novembro 2009.
- 12 - <http://economia.uol.com.br/ultnot/valor/2007/11/08/ult1913u78565.jhtm>, acessada em Novembro 2009.
- 13 - Thomas, J. E.; *Fundamentos de Engenharia de Petróleo*; Interciência: Rio de Janeiro, 2001.
- 14 - Selley, R. C.; *The subsurface environment In: Applied Sedimentology*, 2ed., Academic Press: Londres, 2000, Cap. 7.
- 15 - http://histpetroleo.no.sapo.pt/acumula_1.htm, acessada em Novembro 2009.
- 16 - Rosa, A. J.; Carvalho, R. S.; Xavier, J. A. D. *Propriedades das rochas. In: Engenharia de reservatórios de petróleo*, Interciência: Rio de Janeiro, 2006, Cap.2.
- 17 - Bjørnstad, T.; Maggio, G. E.; *Radiotracer technology as applied to interwell communication in oilfields*; Manuscript, IAEA: Vienna, 2000.

- 18 - IAEA.; *Radiotracer Technology As Applied To Industry*; IAEA-TECDOC-1262, Vienna, 2001.
- 19 - IAEA.; *Radiotracer Applications in Industry: A Guidebook*; Technical Reports Series, n. 423, Vienna, 2004.
- 20 - Bear, J.; *Dynamics of Fluids in Porus Media*, Dover Publications: New York, 1972.
- 21- Silva, L. L.; Donnici, C. L.; Ayala, J. D.; Freitas, C. H.; Moreira, R. M.; Pinto, A. M. F. *Quim. Nova* **2009**, 32, 1576.
- 22 - Rossi, P.; *Advanced in biological tracer techniques for Hydrology and Hydrogeology using bacteriophages: optimization of the methods and investigation of behaviour of bacterial viruses in surface waters and in porous and fractured aquifers*, Ph. D. Thesis: University of Neuchâtel, 1994.
- 23 - McCurley, J. M.; *Radiographics* **1995**, 15, 1243.
- 24 - Magio, G. E.; *Aplicações Industriales De Radiotrazadores Y Fuentes Selladas De Radiación*; Proyecto RLA-8-024 (ARCAL, 43), CNEA: Buenos Aires, 2000.
- 25 - Alexander, C. E.; Quinlan, J. F.; *Practical Tracing of Ground Water, with Emphasis on Karts Terranes*, Geological Society of América: Cincinnati, Ohio, 1992, v. 1.
- 26 - Pillary, K. K. S.; *Trans. Amer. Nucl. Soc.* **1976**, 23, 102.
- 27 - Chrysikopoulos, C. V.; Kruger P.; *Chelated Indium Activable Tracers for Geothermal Reservoirs*, SGP-TR-99, Stanford University: Califórnia, 1986.
- 28 - Rossi, P.; Dorfliger, N.; Kennedy, K.; Muller, L.; Aragno, M.; *Hydrol. Earth Syst. Sci.* **1998**, 2, 101.
- 29 - Kaess, W.; *Tracing Technique in geohydrology*, Balkema: Berlin, 1998.
- 30 - Harvey, R. W.; *Microbiol. Rev.* **1997**, 20, 461.
- 31 - www.connectedwater.gov.au/framework/artificial_tracers.html, acessada em Setembro 2009.
- 32 - Becker, M.; Metge, D. W.; Collins, S. A.; Shapiro, A. M.; Harvey, R. W.; *Ground Water* **2003**, 41, 682.
- 33 - Alekseev, F. A.; *Geologija Nefti (Petroleum Geology)* **1958**, 2, 1039.
- 34 - Gilland, H. E.; Conley, F. R.; *J. Oil & Gas* **1976**, 1, 43.
- 35 - Waugh, D. W.; Hall, T. M.; Haine, T. W. N.; *J. Geophys. Res. Oceans* **2003**, 108, 5.
- 36 - Vandalen, A.; Wijkstra.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1977**, 38, 223.
- 37 - Bjorstad, T.; *Technical Report, IFE/KR/E-91/009*, Institutt for energiteknikk: Kjeller, 1991, p. 43.

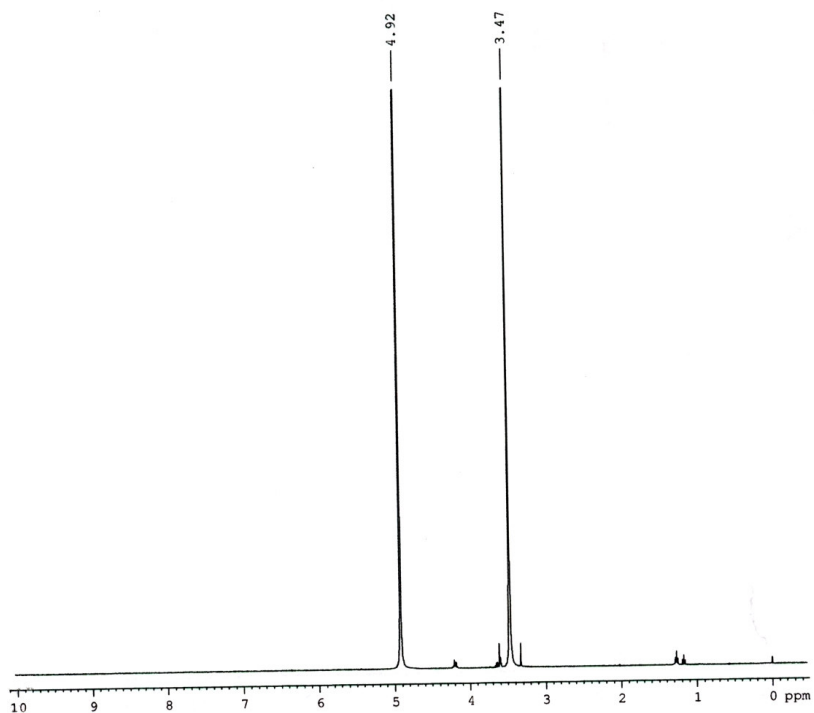
- 38 - Burwell, E. L.; *J. Oil & Gas* **1966**, *11*, 76.
- 39 - Martins, T. S.; Isolani, P. C.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 111.
- 40 - Ribeiro, A. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2002.
- 41 - Lima, P. P.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.
- 42 - Byegard, J.; Skarnemark, G.; Skalberg, M.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, *241*, 281.
- 43- James, W. D.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2000**, *243*, 123.
- 44 - IAEA.; *Tracer Techniques In Sediment Transport*; Technical Reports Series 145, Vienna, 1973 ;
<http://www.sorocaba.unesp.br/professor/steve/POSMAT%202S%202009/Ativacao%20neutronica/AAN.htm>, acessada em Janeiro 2010.
- 45 - Parry, S. J.; *Handbook of Neutron Activation analysis*, Viridian, 2003.
- 46 - Greenberg, R. R.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008**, *278*, 231.
- 47 - Oshima, M.; Toh, Y.; Hatsukawa, Y.; Koizumi, M.; Kimura, A.; Haraga, A.; Ebihara, M.; Sushida, K.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2008**, *278*, 257.
- 48 - Abbady, W. H. E.; Tanahy, Z. H.; Hagg, A. A.; Hassan, A. M.; *Czech. J. Phys.* **1999**, *49*, 1097.
- 49 - Llioyd, A.; Parry. S. J.; Lynn. N. M.; Giles. I. S.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2005**, *264*, 83.
- 50 - Koch, R. C.; *Activation analysis handbook*, Academic Press: New York, 1960.
- 51 - Sabino, C. V. S.; Neves, M. J.; Menezes, M. A. B. C.; *Programa de formação básica em radioquímica*, CDTN: Belo Horizonte, 1998, v.1.
- 52 - Cota, R. O.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de Brasília, Brasília, 1998.
- 53 - Vandecasteele, C.; Block, C. B.; *Modern Methods for Trace Element Determination*, Jhon Wiley: Baffins Lane, 1993.
- 54 - Daftsis, E. J.; Zachariadis, G. A.; *Microchim. Acta* **2008**, *160*, 405.
- 55 - Gaudrey, G. A.; Delmas, R.; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **2007**, *271*, 159.
- 56 - Mazon, J. J.; Gerbaule, A.; *Radiotherapy and Oncology* **1998**, *49*, 205.
- 57 - Xavier, A. M.; Lima, A. G.; Vigna, C. R. M.; Verbi, F. M.; Gonçalves, G.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 83.

- 58 - Tauhata, L.; Salati, I. P. A.; Ivan P. A., Di Prinzio, R.; Di Prinzio, A. R.; *Radioproteção e Dosimetria – Fundamentos*, CNEN: Rio de Janeiro, 2003.
- 59 - <http://www.cnen.gov.br/ensino/apostilas/radio.pdf>, acessada em setembro 2009.
- 60 - IAEA; *Radiotracer applications in industrial processing, oil and geothermal reservoirs – a guidebook*; Viena, 2002. Cap.6.
- 61 - Soares, M. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2004.
- 62 - Strandberg, J.; Fortkamp, U; *Investigations on methods for site specific determination of the partition coefficient – K_d for contaminants in soil*. Swedish Environmental Research Institute, Estocolmo, 2005.
- 63 - Donnici.; Montanari.; Nogueira.; *Rev. Virtual Quim.* **2009**.
- 64 - Wermuth, C. G.; *The Practice of Medicinal Chemistry*, New York, 1996.
- 65 - Hansch, C.; Sammes, P. G.; Taylor, J. B. *Comprehensive Medicinal Chemistry-Quantitative Drug Design*, New York, 1990, vol. 4, p. 1-31.
- 66 - Tavares, L. C.; *Quim. Nova* **2004**, 27, 631.
- 67 - Berthold, A.; Broch, S. C.; *J. Chromatogr. A* **2004**, 1037, 3.
- 68 - ecb.jrc.ec.europa.eu/documents/Testing-Methods/ANNEXV/A08web1992.pdf, acessada em Dezembro 2009.
- 69 - Saghaie, L.; Hider, R.; Mostafavi, S. A.; *DARU* **2003**, 11, 1.
- 70 - Sant'Anna, C. M. R.; *Quim. Nova* **2002**, 25, 505.
- 71 - Hitzel, I.; Watt, A. P.; Locker, K. L.; *Pharm. Res.* **2000**, 11, 1389.
- 72 - Cardoso, M. G.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 1995.
- 73 - Zemel, B.; *Tracers in the oil field* Elsevier: Amsterdam, 1995.
- 74 - Rocha, F. R. P.; Martelli, P. B.; Reis, B. F.; *Quim. Nova* **2000**, 23, 119.
- 75- Ruzicka, J.; Hansen, E. H.; *Flow Injection Analysis*; 2^a ed., John Wiley & sons; New York, 1988.
- 76 - Facchin, I.; Pasquini, C.; *Quim. Nova* **1998**, 21, 60.
- 77- Shriver & Atkins.; *Química inorgânica*, 4ed., Bookman : Porto Alegre 2008, Cap. 6.
- 78 - Aiken, A. C.; DeCarlo, P. F.; Jimenez, J. L.; *Anal. Chem.* **2007**, 79, 8350.
- 79 - Fonseca, M. M.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2002.

- 80 - Dorico, E.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2005.
- 81 - Albers, A. P. F.; Melchiades, F. G.; Machado, R.; Baldo, J. B.; Boschi, A. O.; *Cerâmica* **2002**, 48, 34.
- 82 - http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xF8FF_2_DIFRACAO.pdf, acessada em Abril 2010.
- 83 - http://www.dqb.fc.ul.pt/docentes/fduarte/espectrometria_de_massa_de_elect.htm, acessada em Abril 2010.
- 84 - Crotti, A. E. M.; Vessecchi, R.; Lopes, J. L. C.; Lopes, N. P.; *Quim. Nova* **2006**, 29, 287.
- 85 - Moraes, M. C. B.; Lago, C. L.; *Quim. Nova* **2003**, 26, 556.
- 86 - Riddick, J. A. E Bunger, W. B.; *Organic Solvent – Physical Properties and Methods of Purification, Techniques of Chemistry*, 3a ed., John Wiley & Sons: New York, 1970; Assumpção, R. M. V. E.; Morita, T.; *Manual de Soluções, Reagentes & Solventes*, Edgard Blücher: São Paulo, 1968.
- 87 - Furukawa, N.; Ogawa, S.; Kawai, T.; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1984**, 1, 1849.
- 88 - Vogel, J. A.; *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 1, 645.
- 89 - Riesen, P.; Kaden, T. A.; *Helv. Chim. Acta* **1995**, 78, 1325.
- 90 - Taylor, M. D.; Carter, C. P.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1962**, 24, 387.
- 91 - Girrane, A.; Pastor, A.; Álvarez, E.; Mealli, C.; Ienco, A.; Masi, D.; Galindo, A.; *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 463.
- 92 - Paulo, J. M.; *Dissertação de Mestrado*, Centro de desenvolvimento da tecnologia nuclear- CDTN, Belo Horizonte, 2006.
- 93 - Debien, B. R.; *Dissertação de Mestrado*, Centro de desenvolvimento da tecnologia Nuclear- CDTN, Belo Horizonte, 2008.
- 94 - Chiotan, C.; Zamfir, I.; Szabo, M.; *Revue Roumaine de Chimie*, 1964, 9, 191.
- 95 - Chiotan, C.; Zamfir, I.; Szabo, M.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1964, 26, 1335.
- 96- Solomons, T. W. G.; Craig, B. F.; *Química Orgânica*, 8 ed., editora TLC, Brasil, 2005, vol. 1.

APÊNDICE

a)



b)

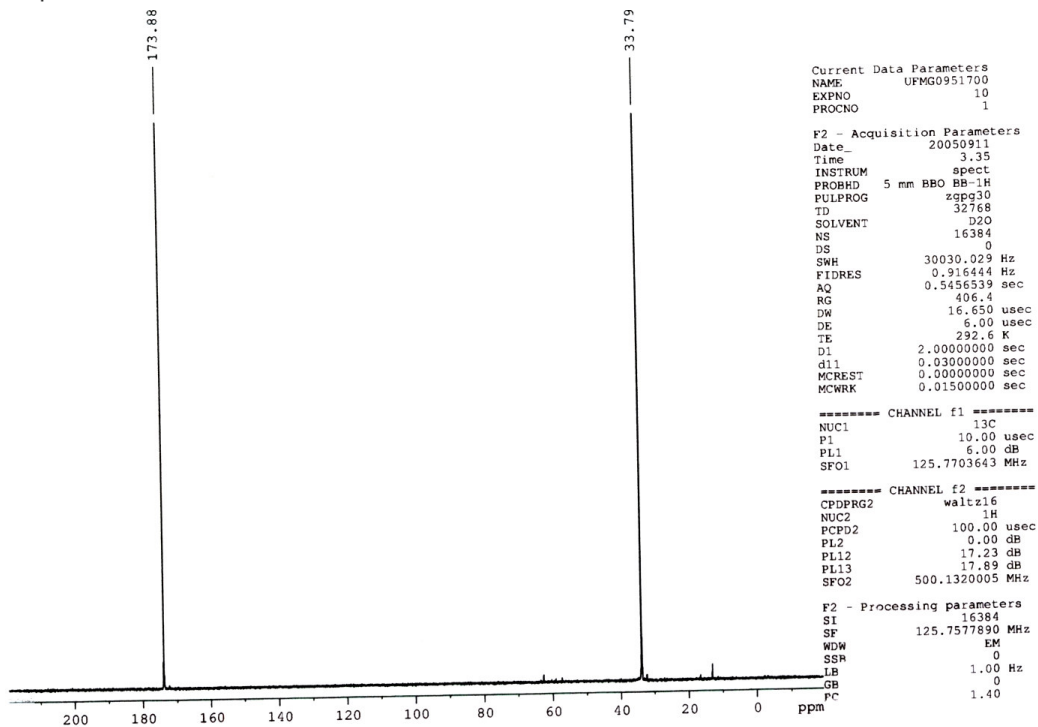


Figura 100 – Espectros de RMN de PDH-1: a) RMN de ^1H (δ , 200 MHz, D_2O); b) RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, D_2O).

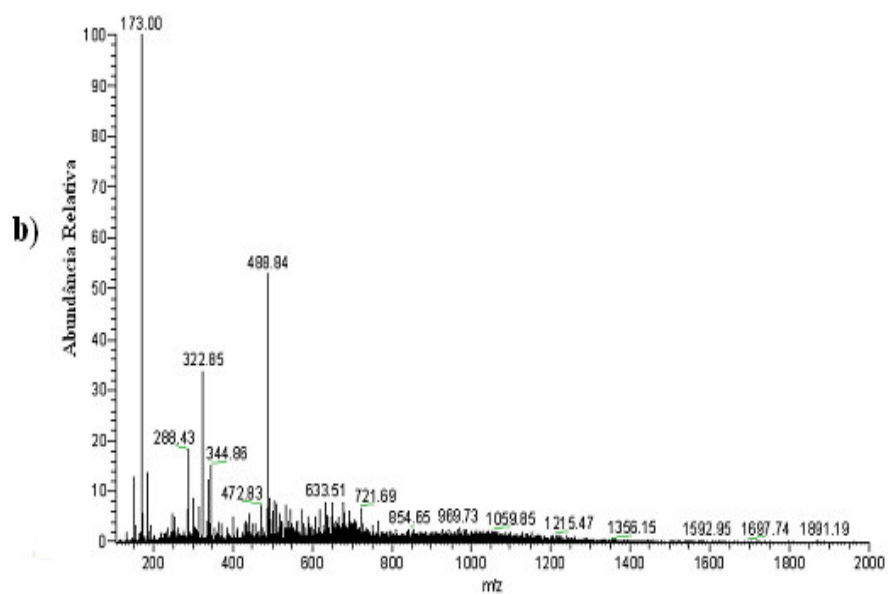
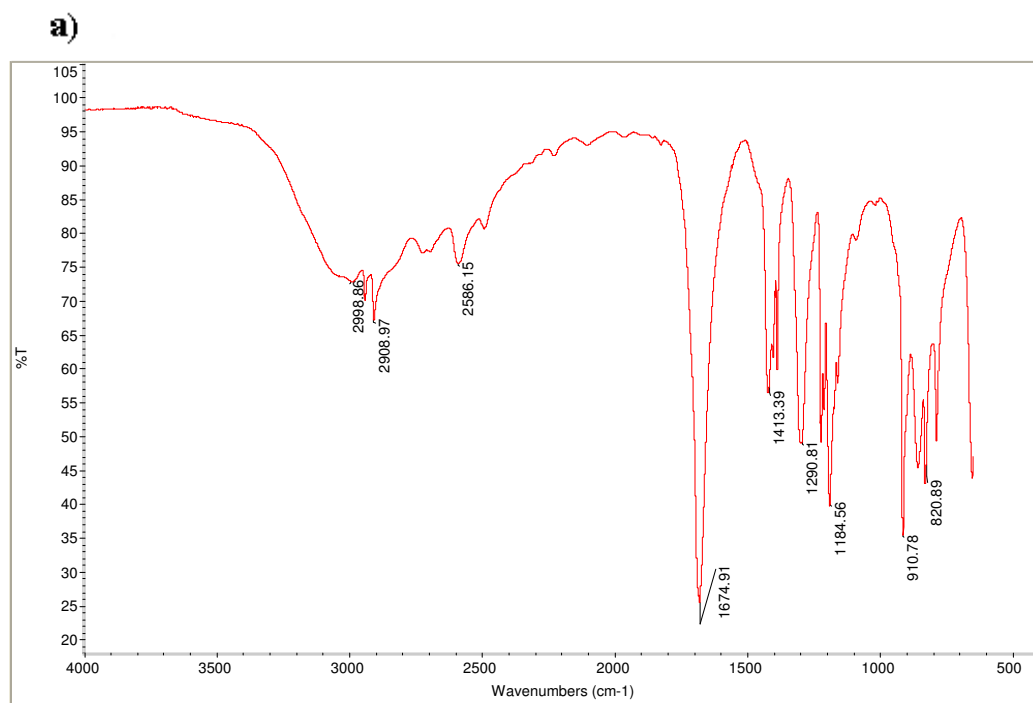


Figura 101 – Espectros de **PDH-1**: a) IV; b) Espectro de Massas ESI-MS.

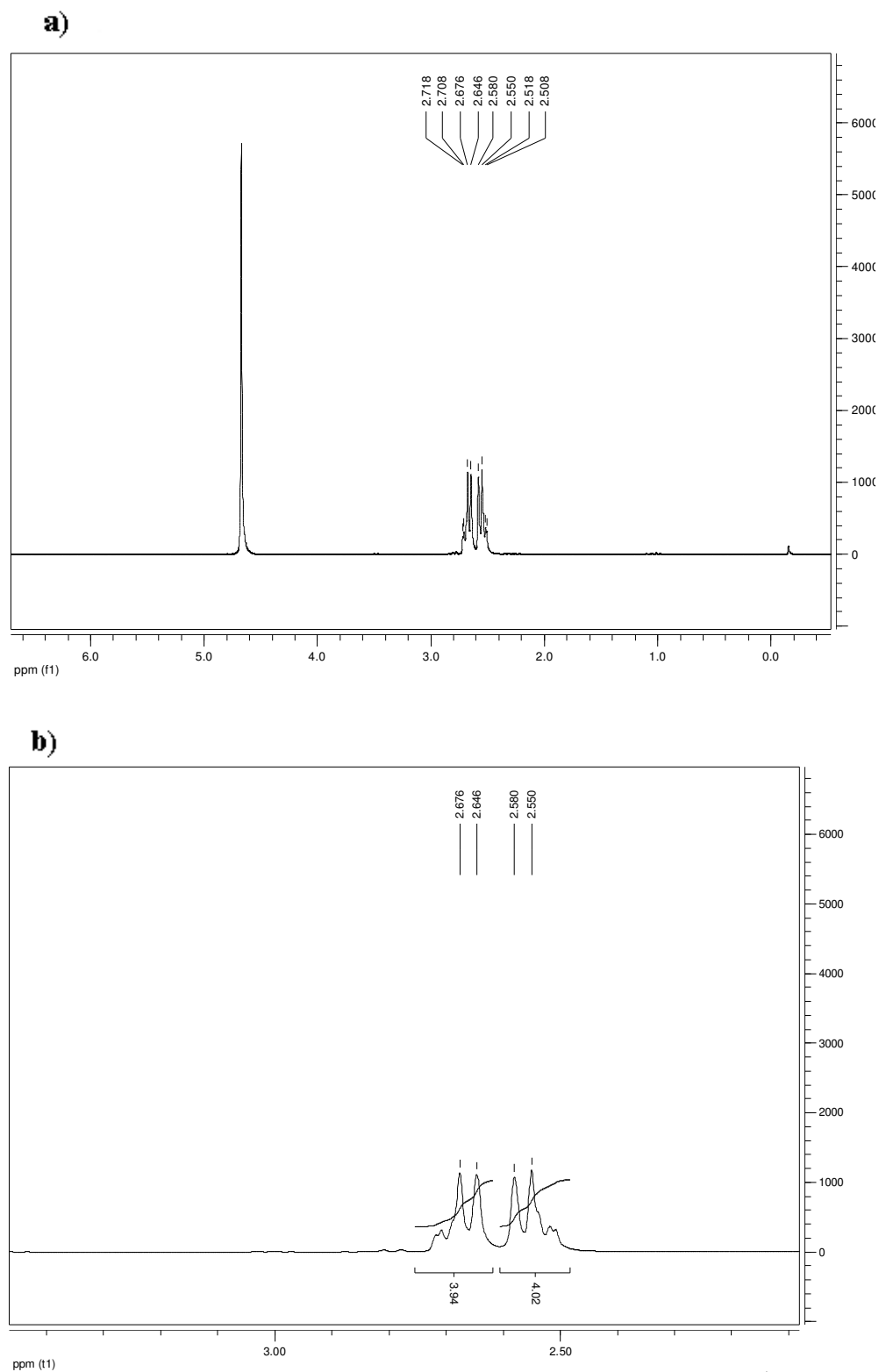


Figura 102 - Espectros de RMN de **PDH-2**: a) Espectro de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, D_2O); b) Expansão do espectro de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, D_2O).

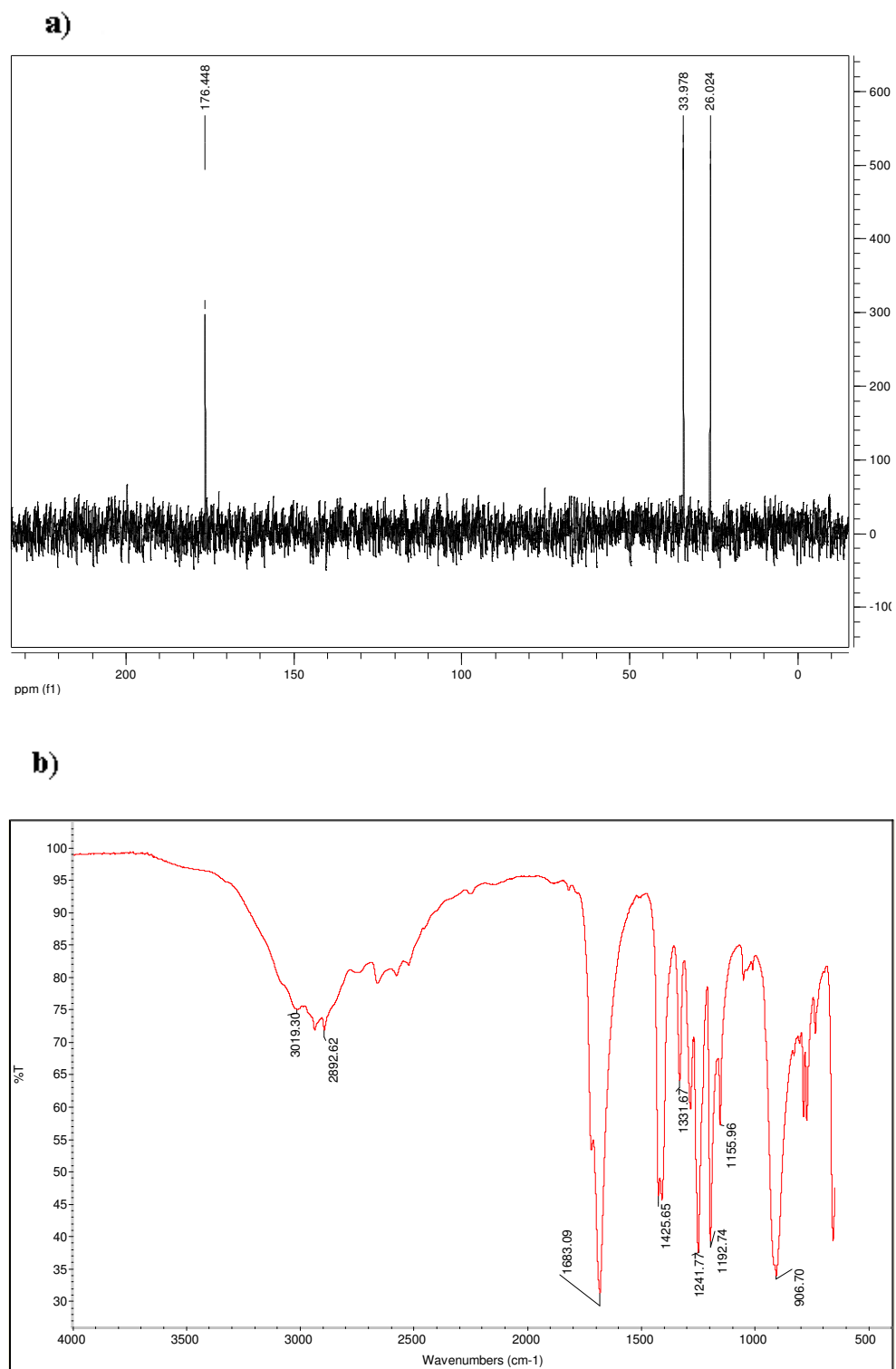


Figura 103 - Espectros de **PDH-2**: a) Espectro de RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, D_2O); b) IV.

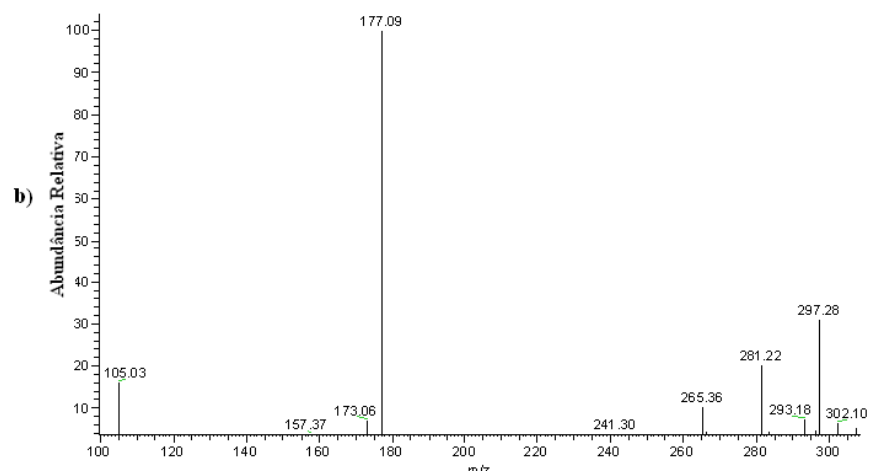


Figura 104 - Espectro de Massas ESI-MS de **PDH-2**.

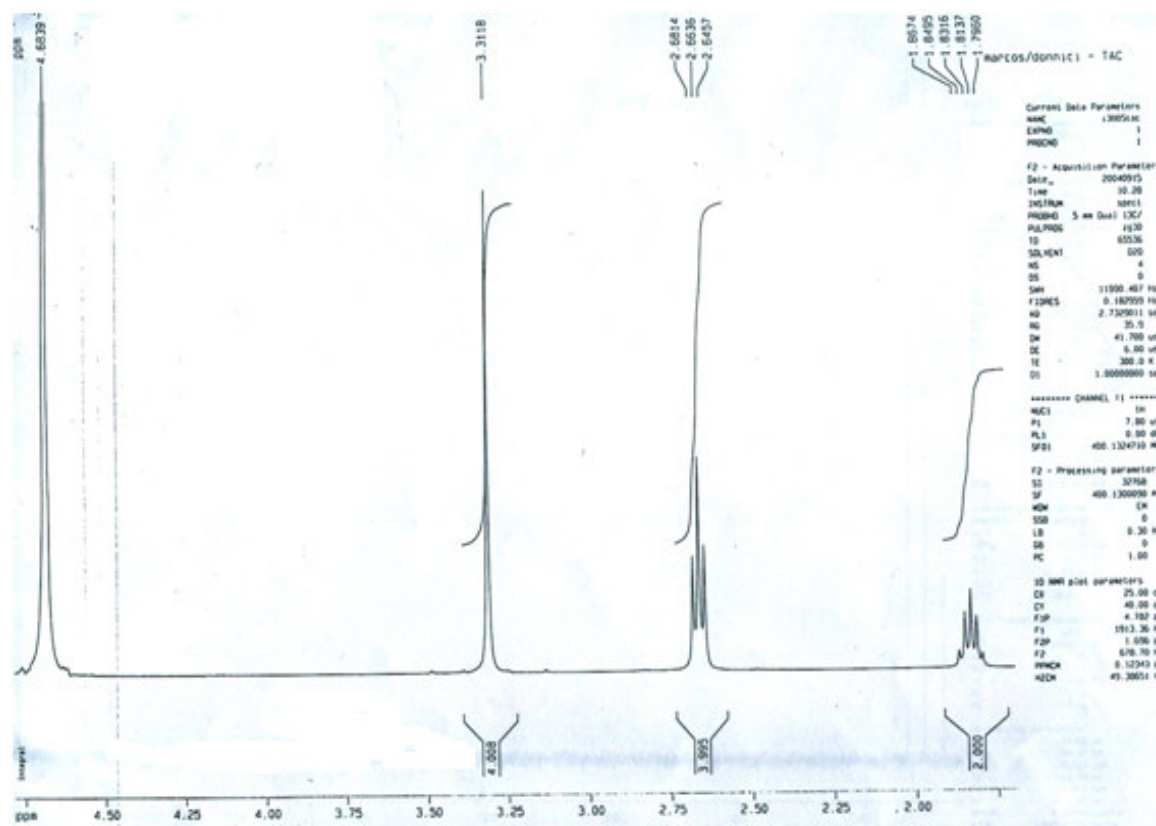


Figura 105 - Espectro de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, D_2O) de **PDH-3**.

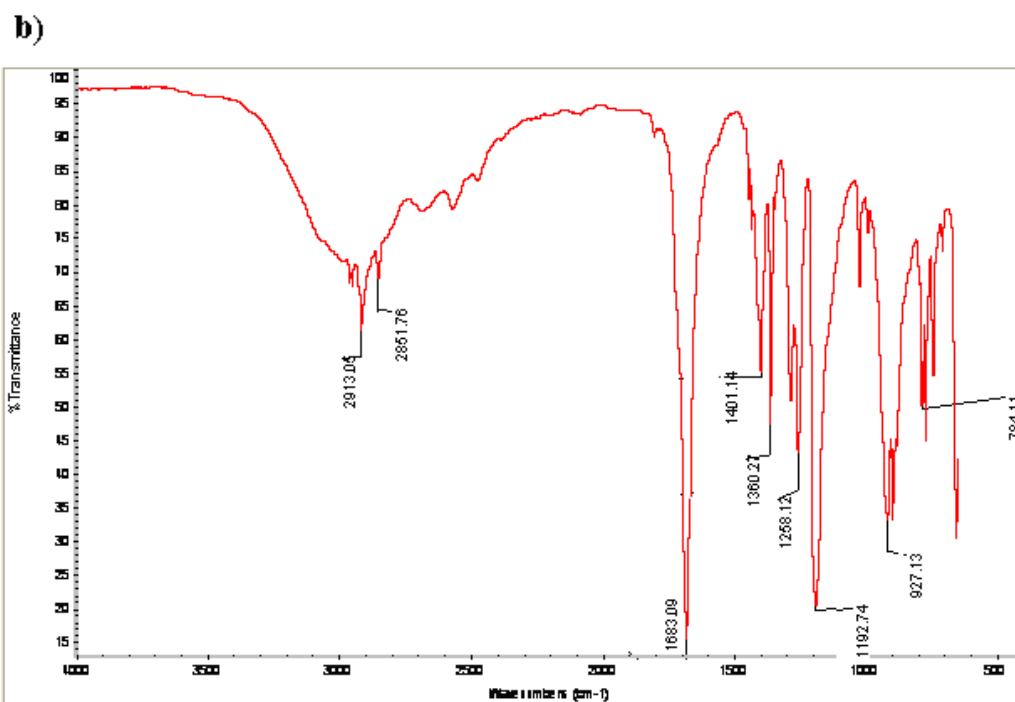
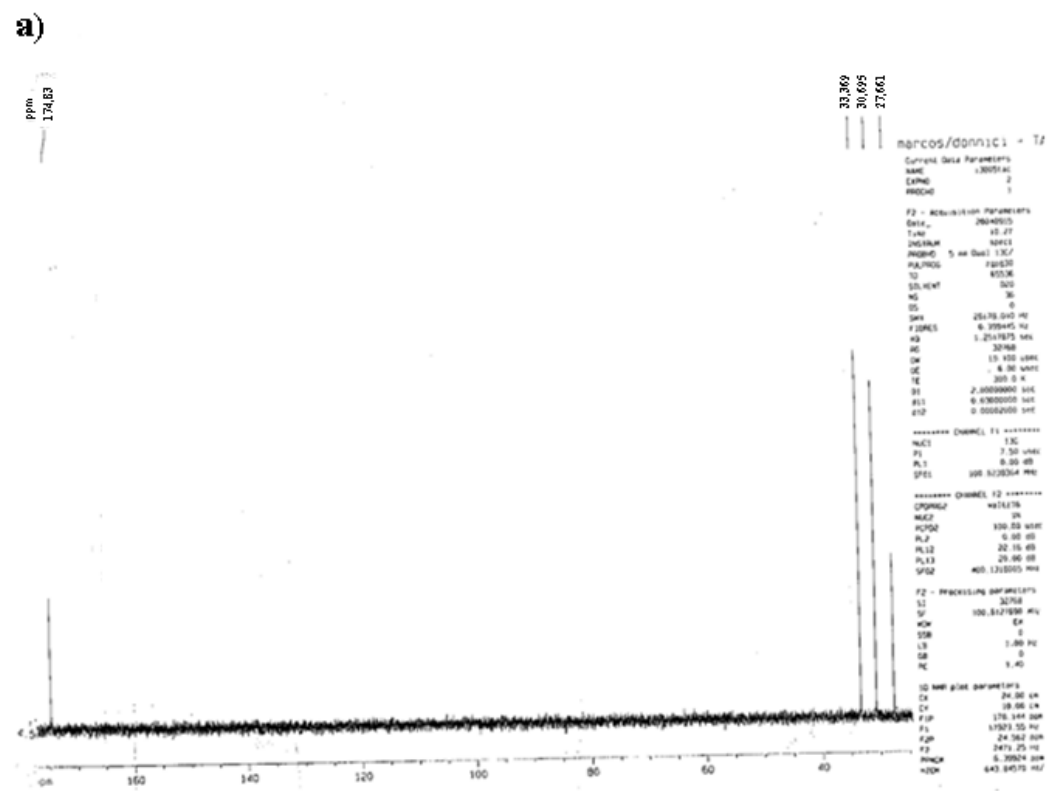


Figura 106 - Espectros de PDH-3: a) Espectro de RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, D_2O); b) IV.

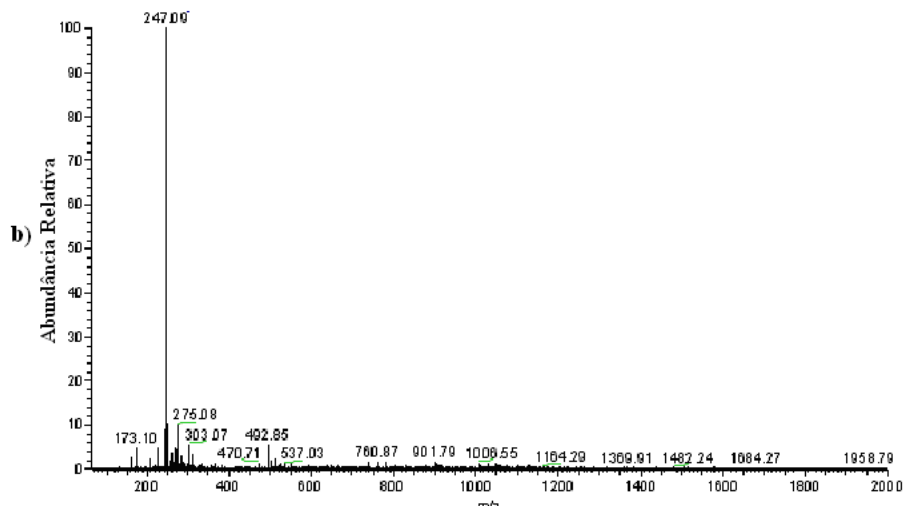


Figura 107 - Espectro de Massas ESI-MS de **PDH-3**.

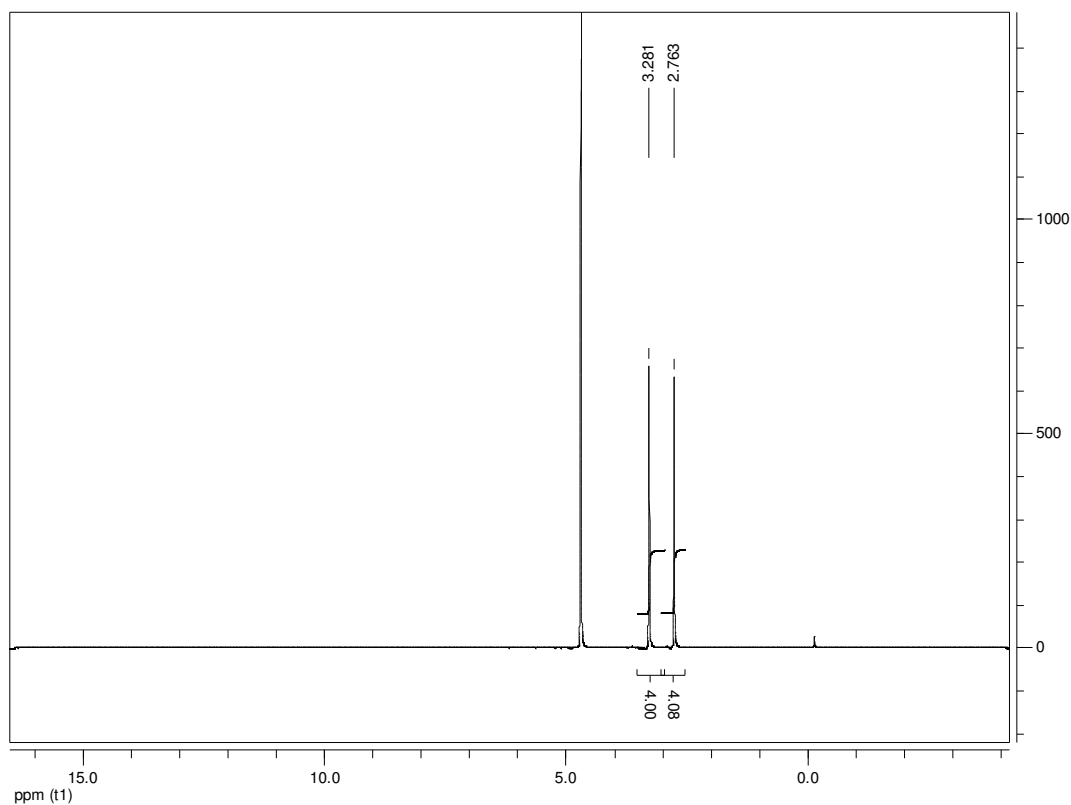


Figura 108 - Espectro de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, D_2O) de **PDH-4**.

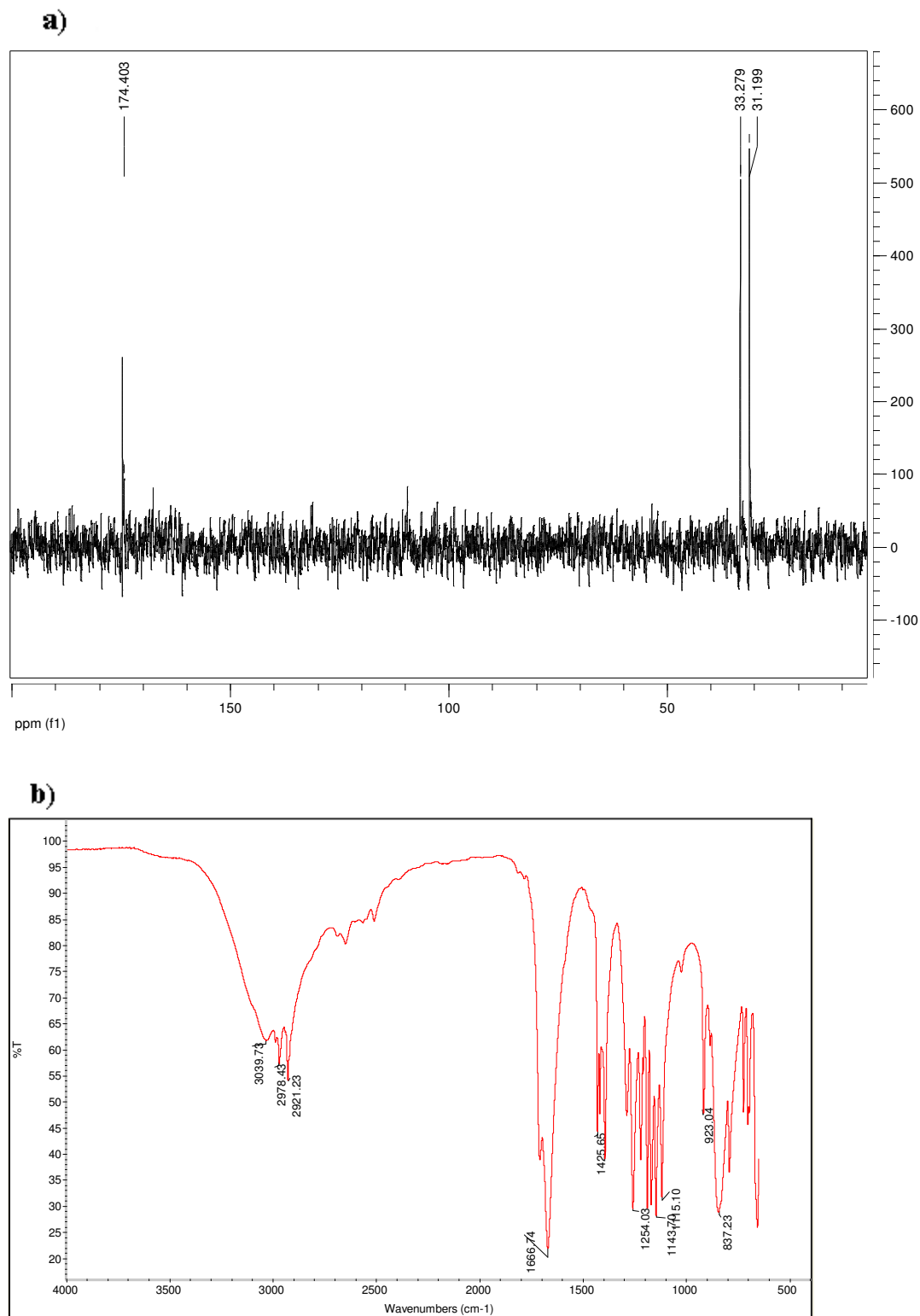


Figura 109 - Espectros de **PDH-4**: a) Espectro de RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, CDCl_3); b) IV.

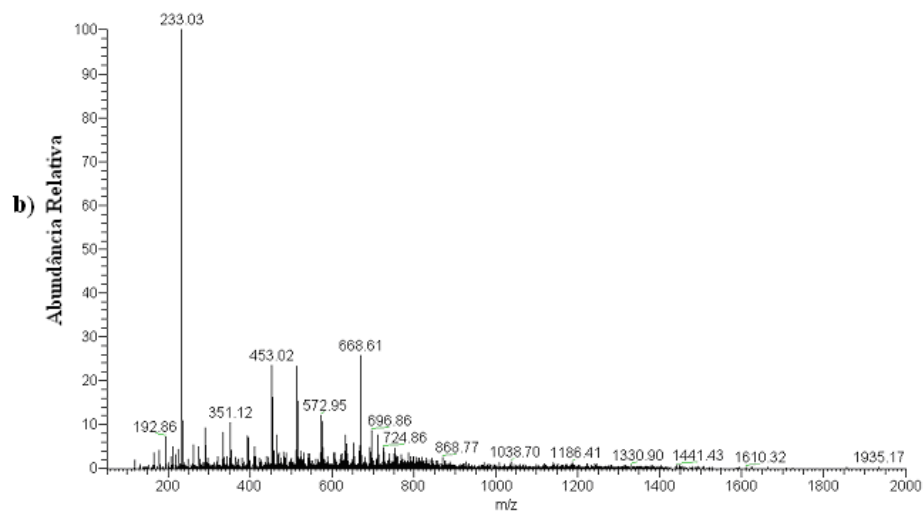


Figura 110 - Espectro de Massas ESI-MS de **PDH-4**.

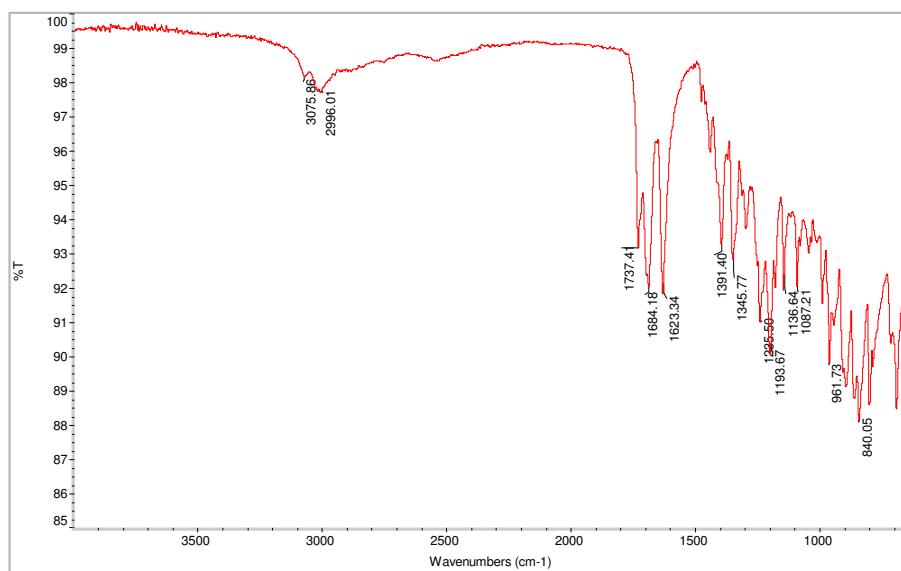


Figura 111 – Espectro de IV do **DTPA**.

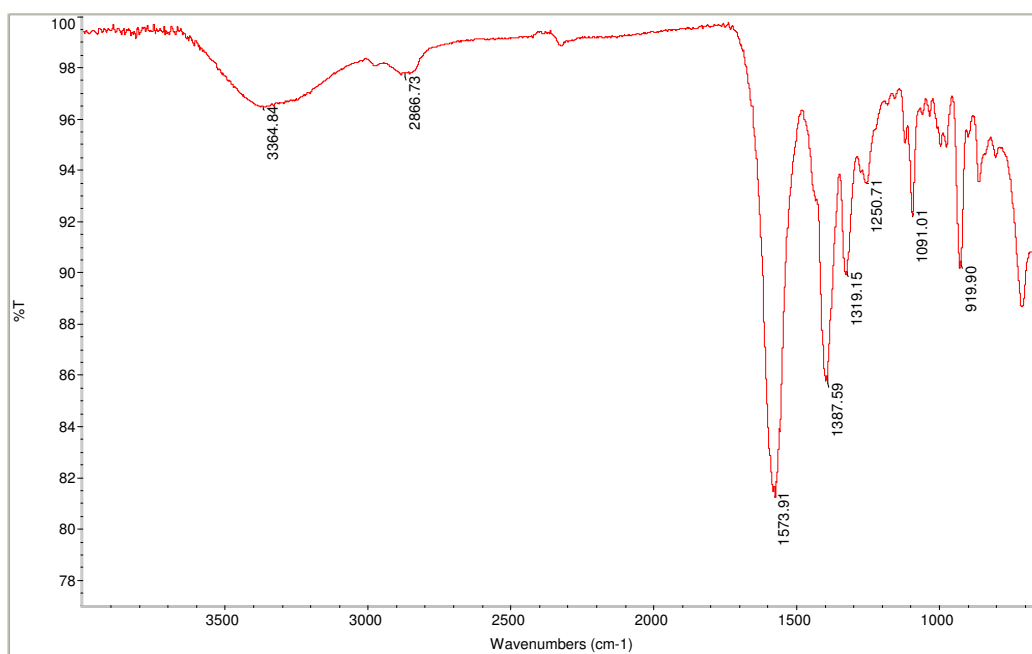


Figura 112 – Espectro de IV do complexo DTPA-La.

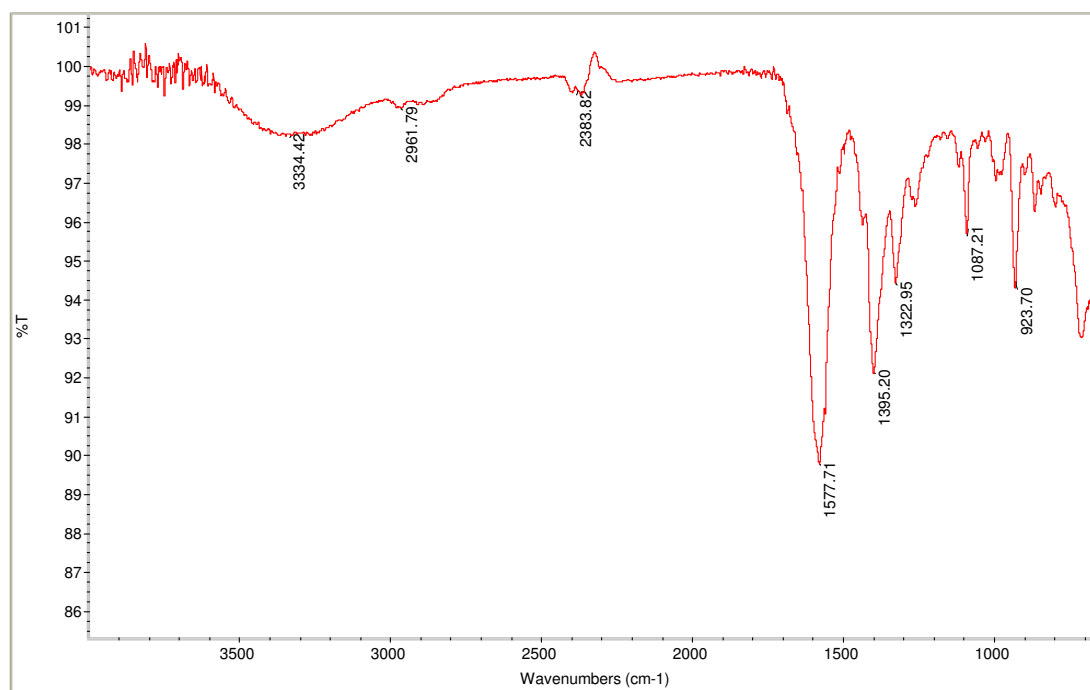


Figura 113 – Espectro de IV do complexo DTPA-Eu.

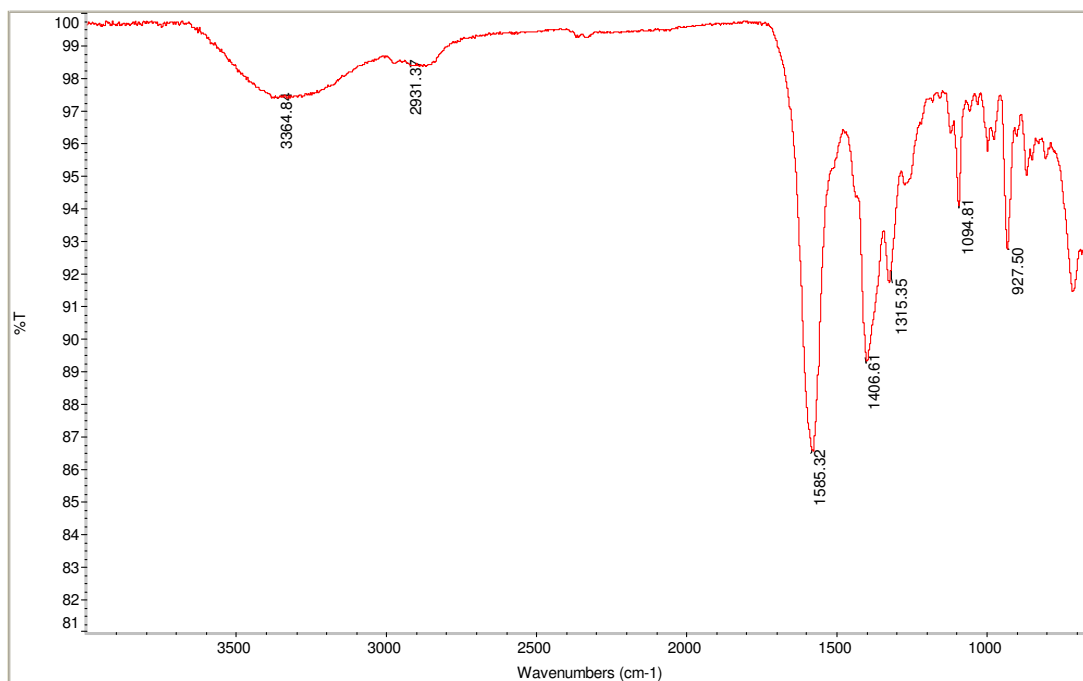


Figura 114 – Espectro de IV do complexo **DTPA-Tb**.

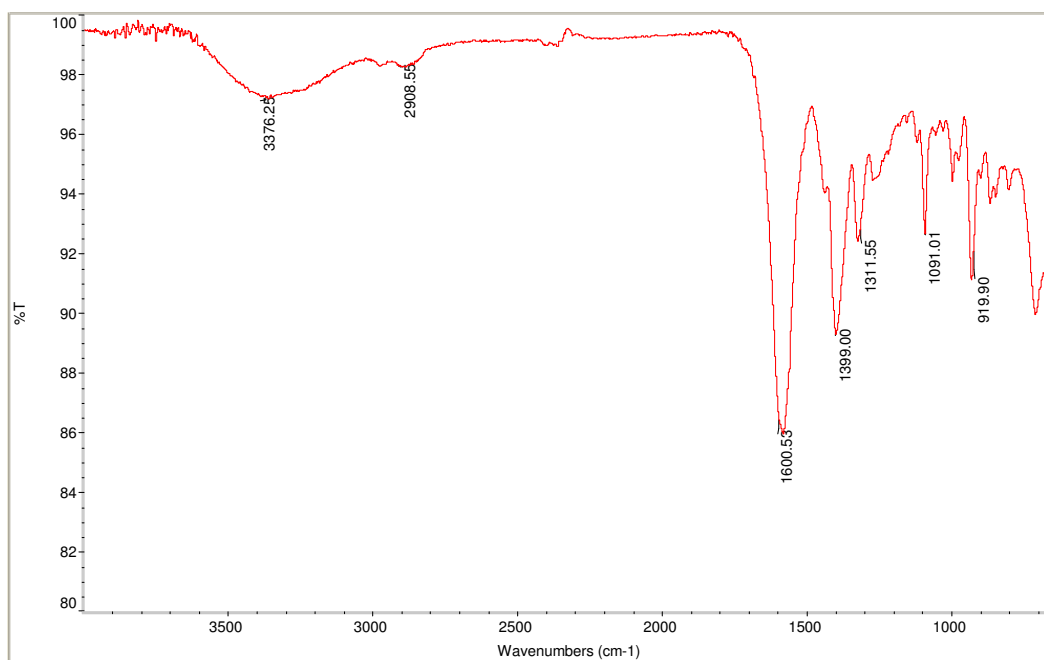


Figura 115 – Espectro de IV do complexo **DTPA-Dy**.

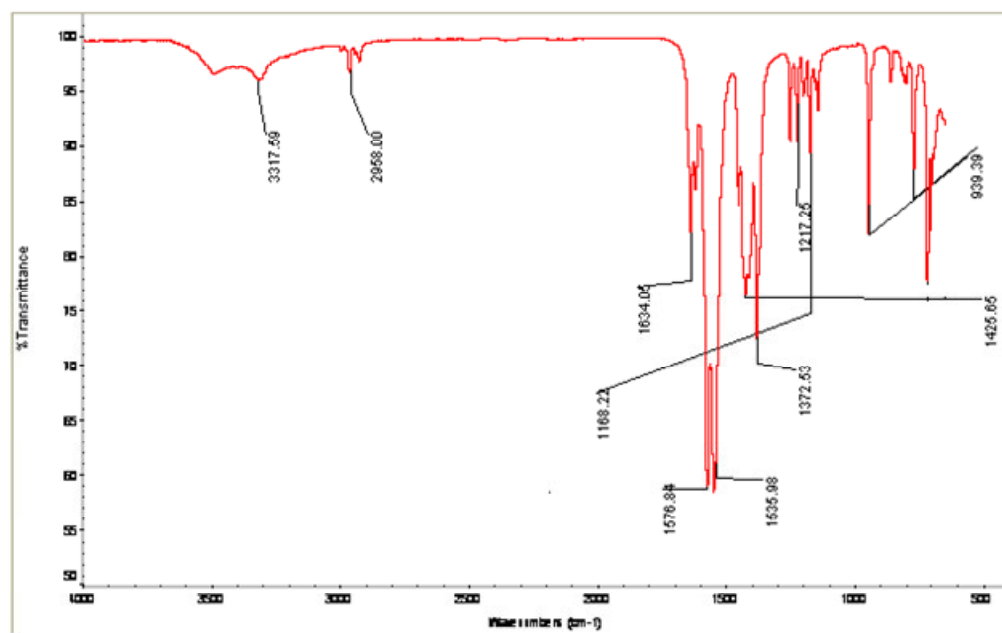


Figura 116 – Espectro de IV do complexo PDH-1-La.

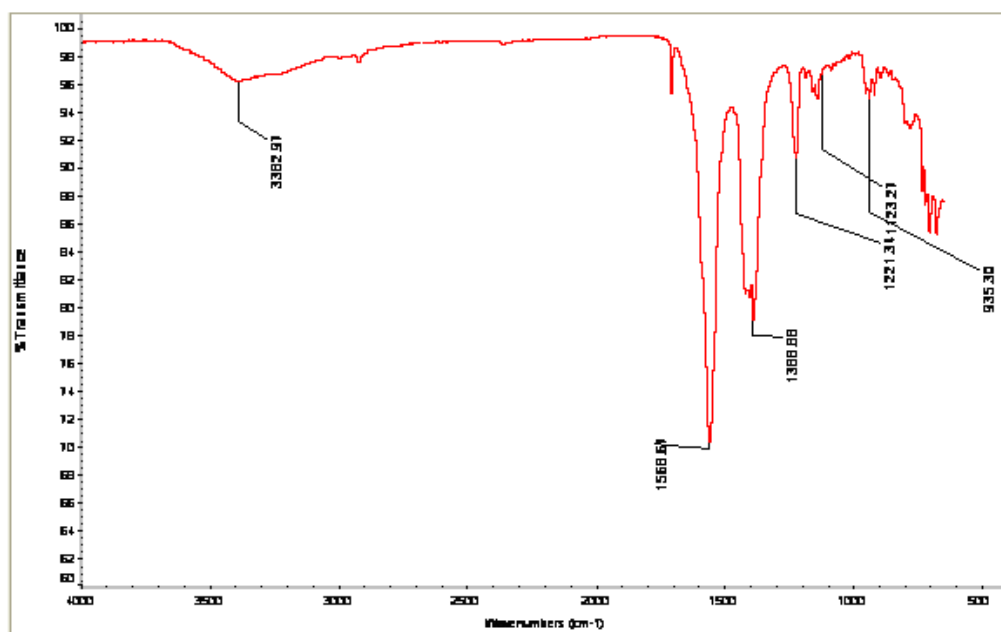


Figura 117 – Espectro de IV do complexo PDH-1-Eu.

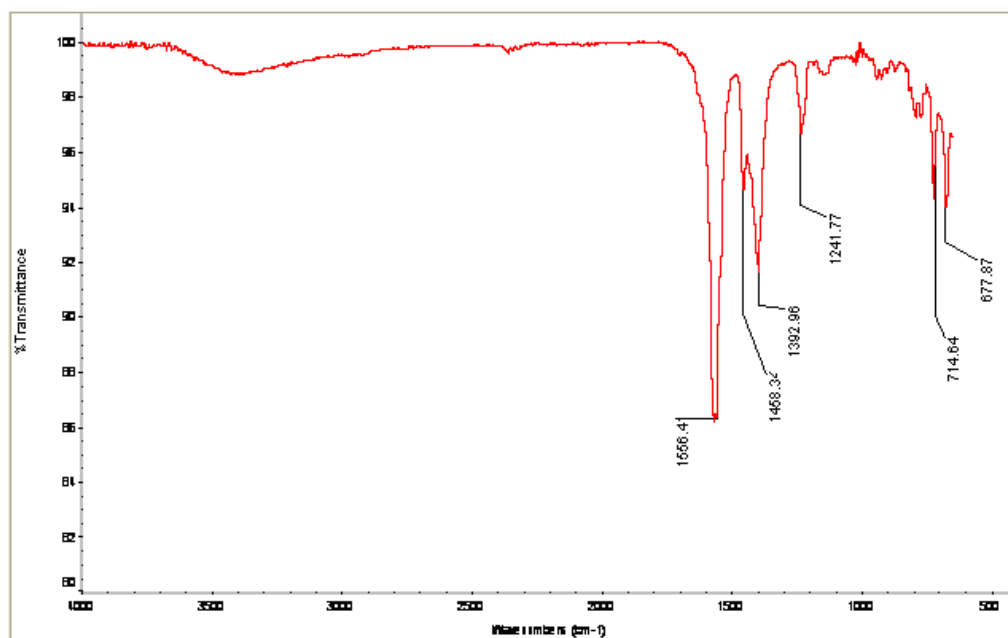


Figura 118 – Espectro de IV do complexo PDH-1-Tb.

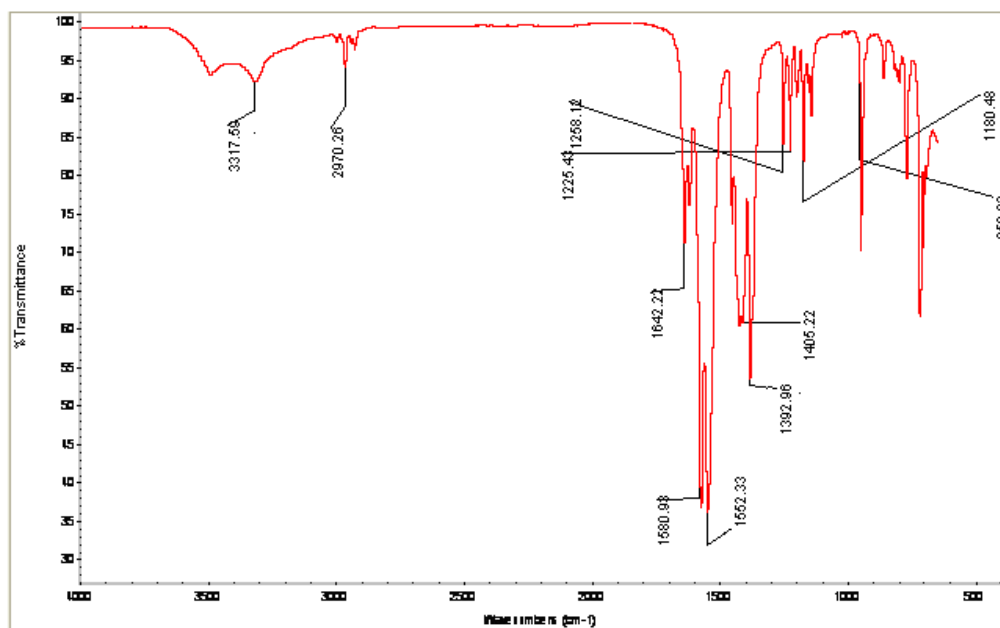


Figura 119 – Espectro de IV do complexo PDH-1-Dy.

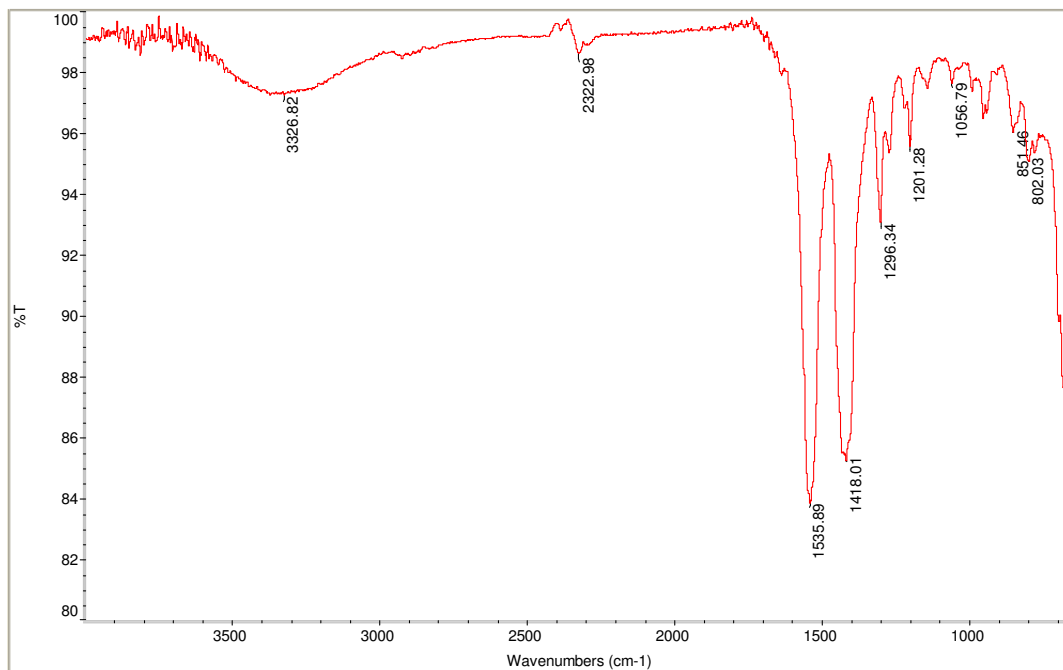


Figura 120– Espectro de IV do complexo **PDH-2-La**.

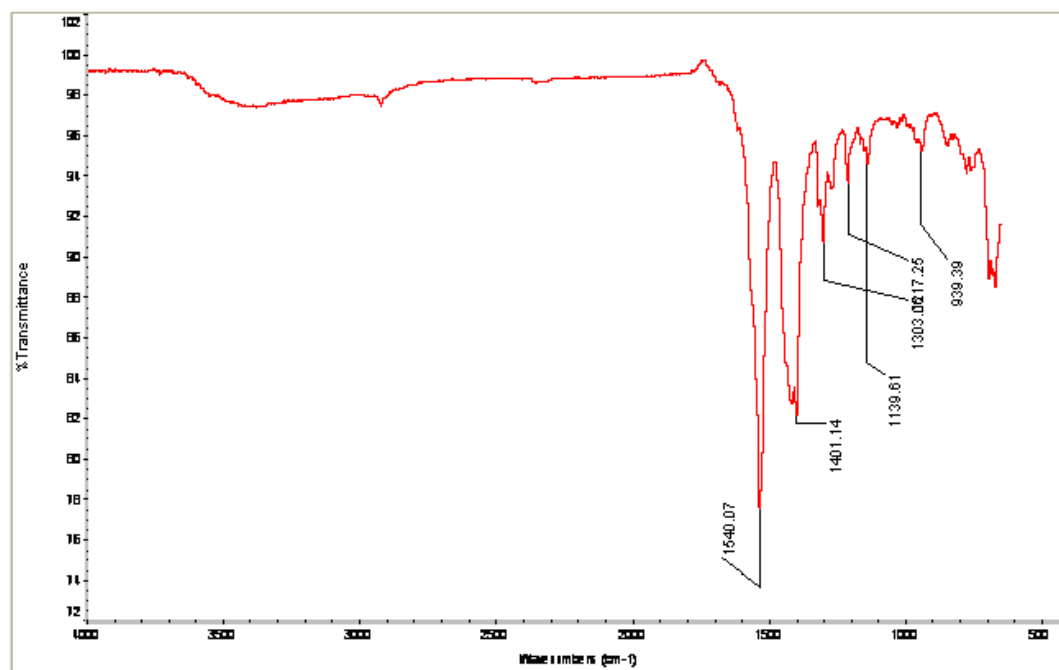


Figura 121 – Espectro de IV de **PDH-2-Eu**.

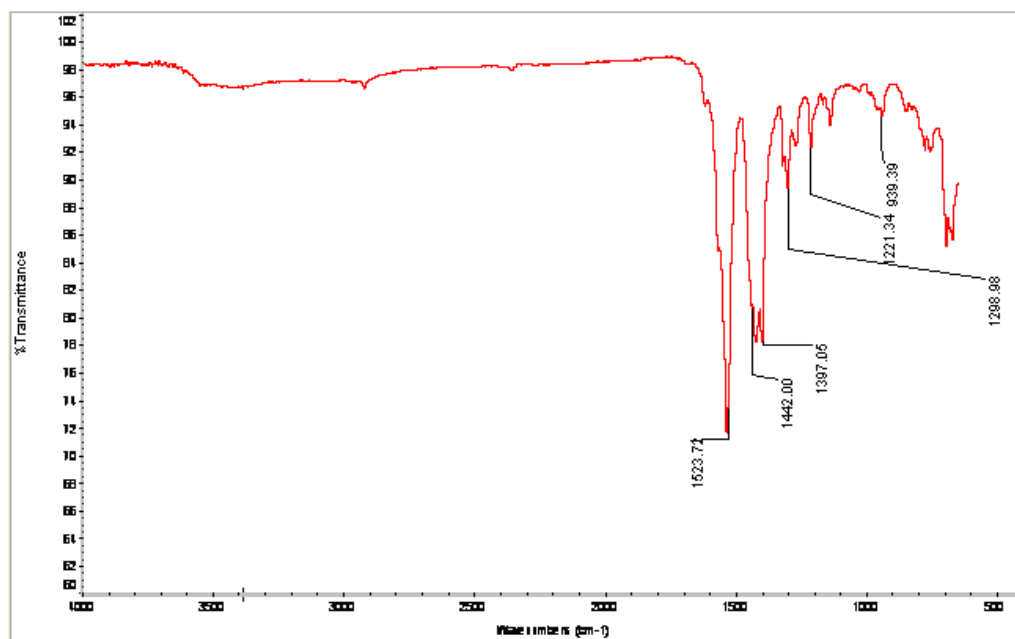


Figura 122 – Espectro de IV do complexo PDH-2-Tb.

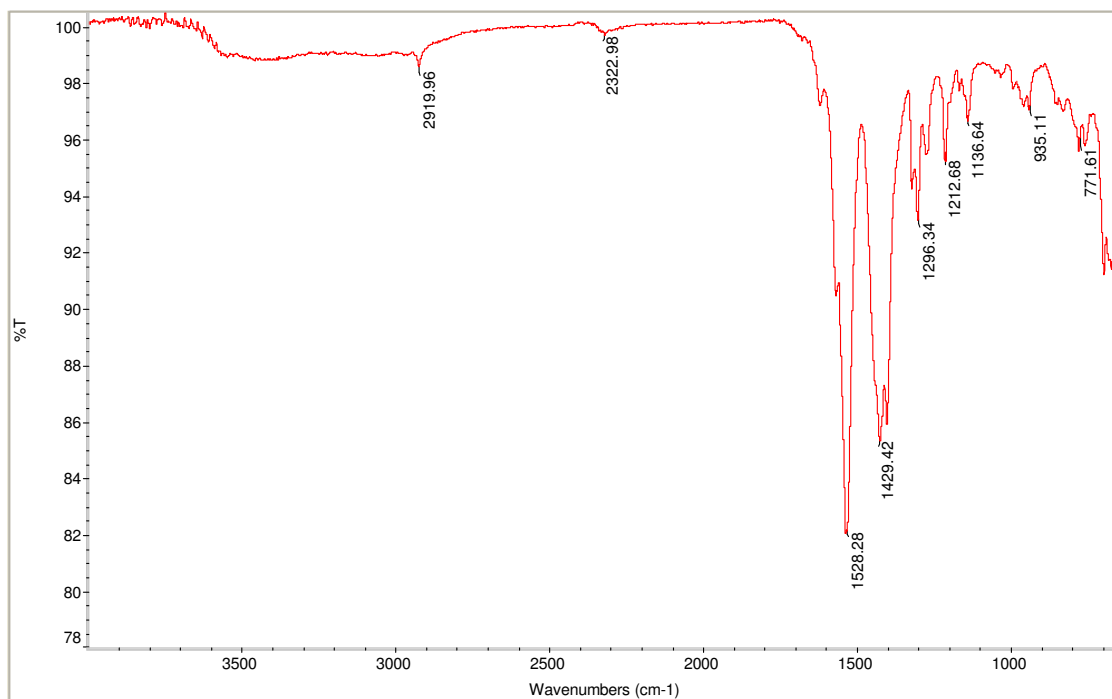


Figura 123 – Espectro de IV do complexo PDH-2-Dy.

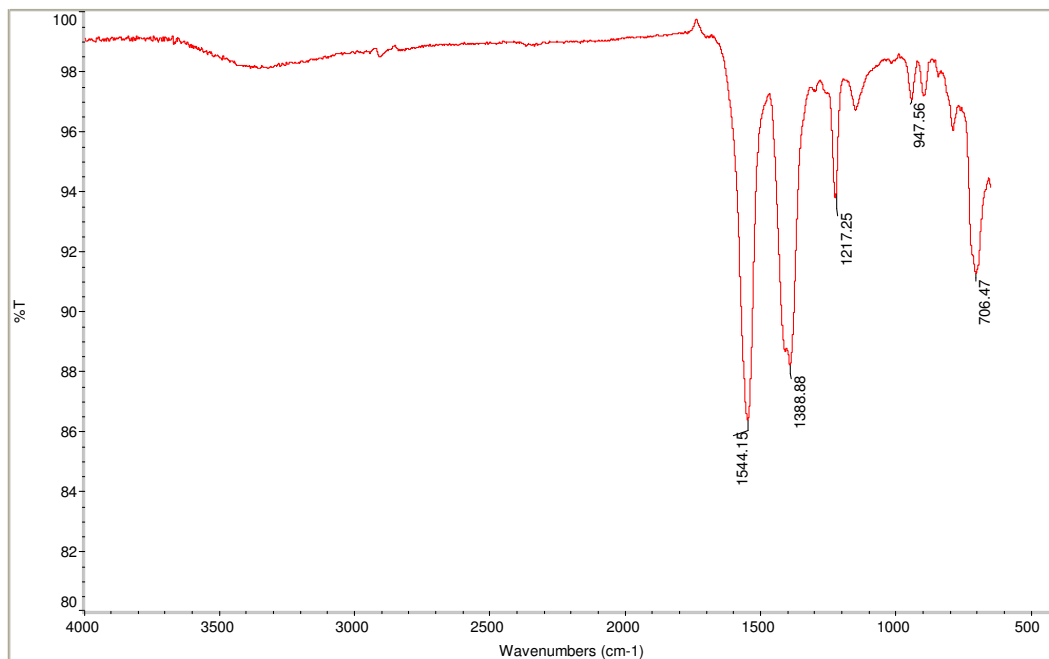


Figura 124 – Espectro de IV do complexo **PDH-3-La**.

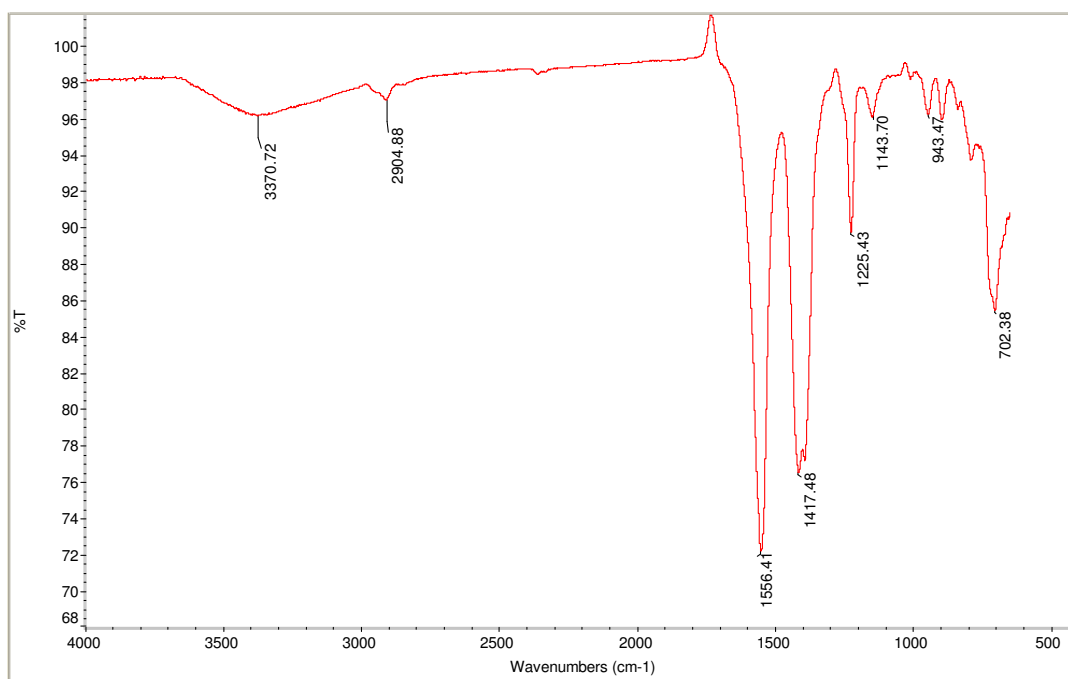


Figura 125 – Espectro de IV do complexo **PDH-3-Eu**.

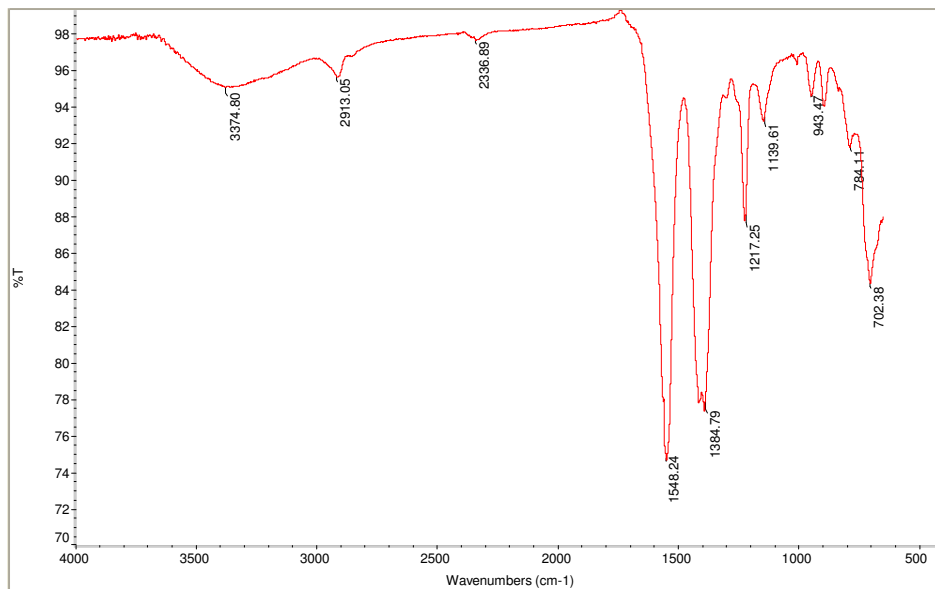


Figura 126 – Espectro de IV do complexo PDH-3-Tb.

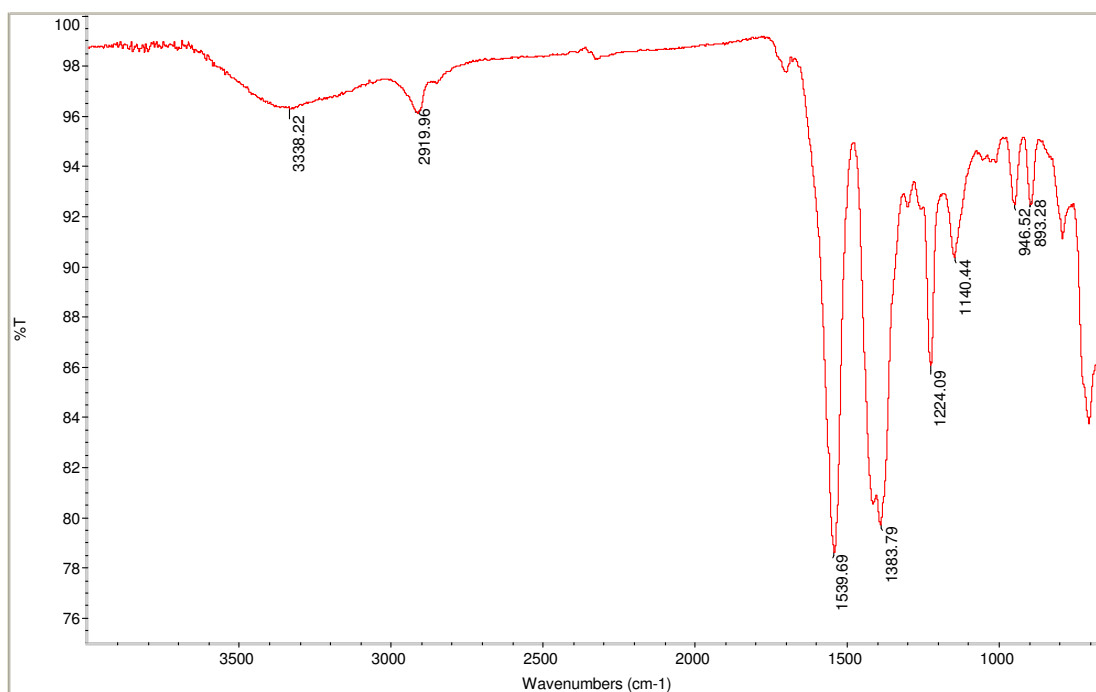


Figura 127 – Espectro de IV do complexo PDH-3-Dy.

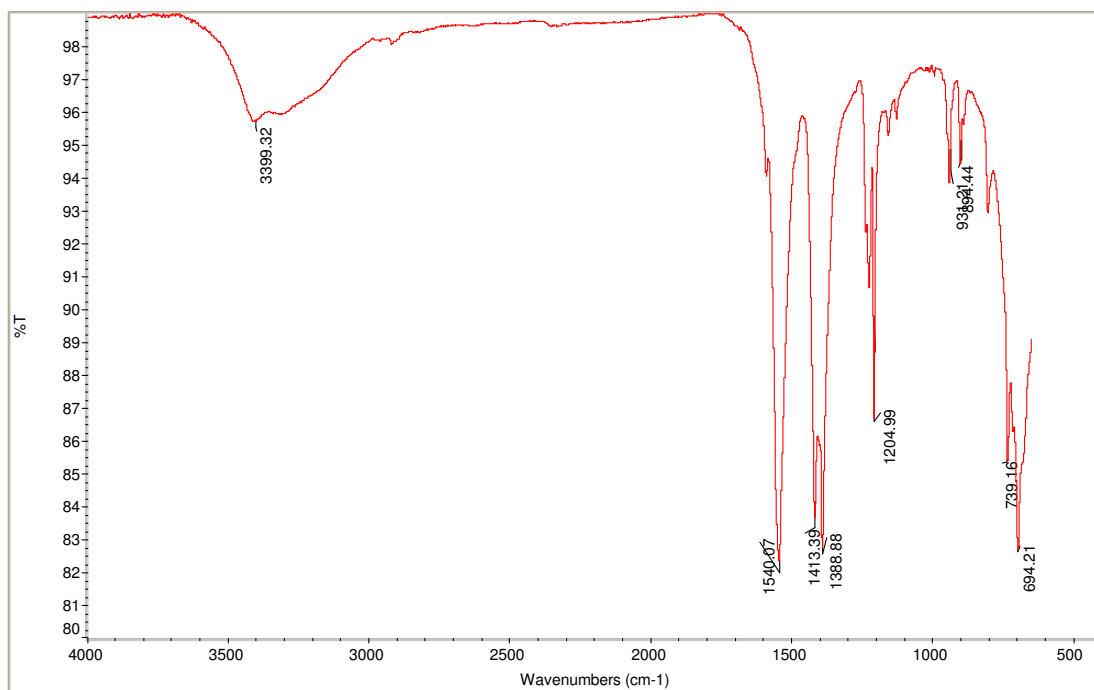


Figura 128 – Espectro de IV do complexo **PDH-4-La**.

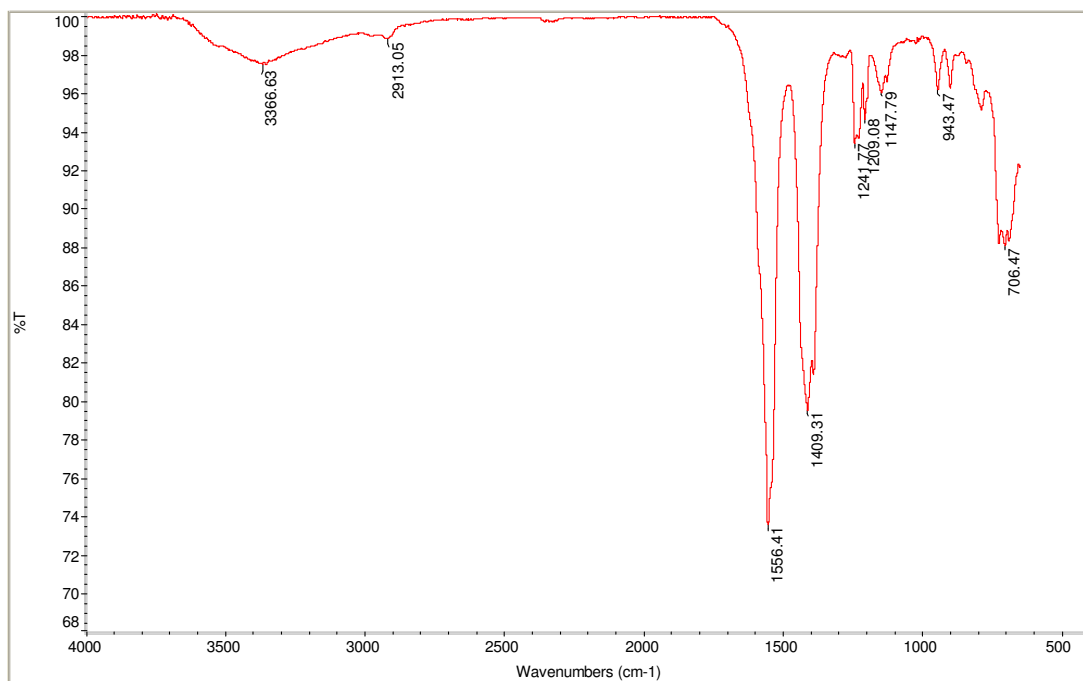


Figura 129 – Espectro de IV do complexo **PDH-4-Eu**.

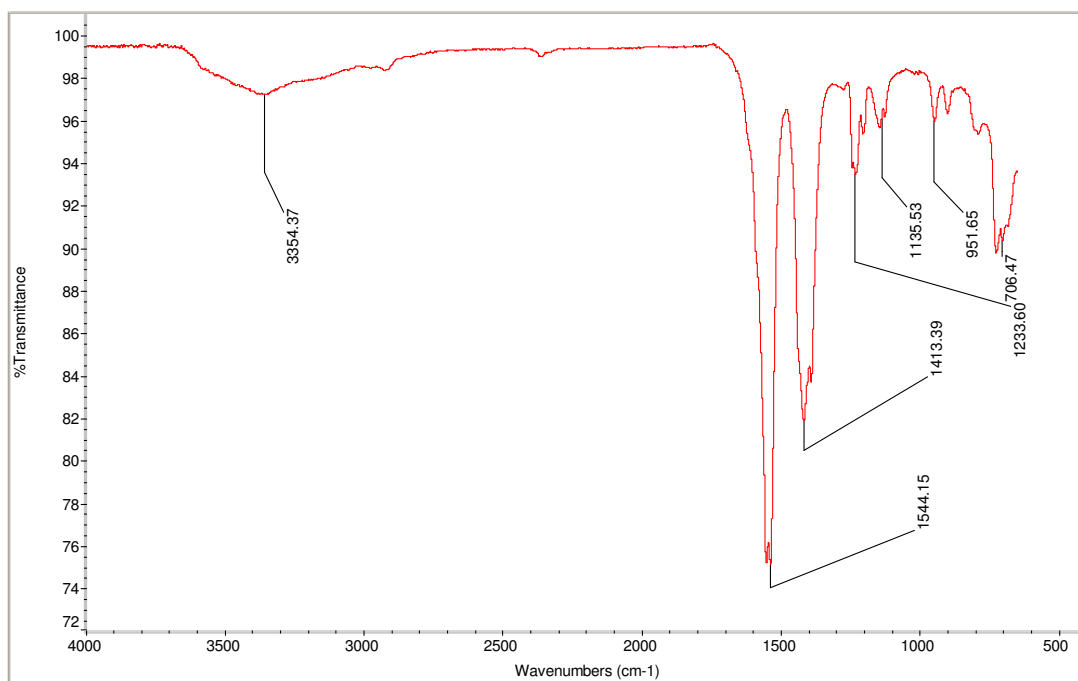


Figura 130 – Espectro de IV do complexo PDH-4-Tb.

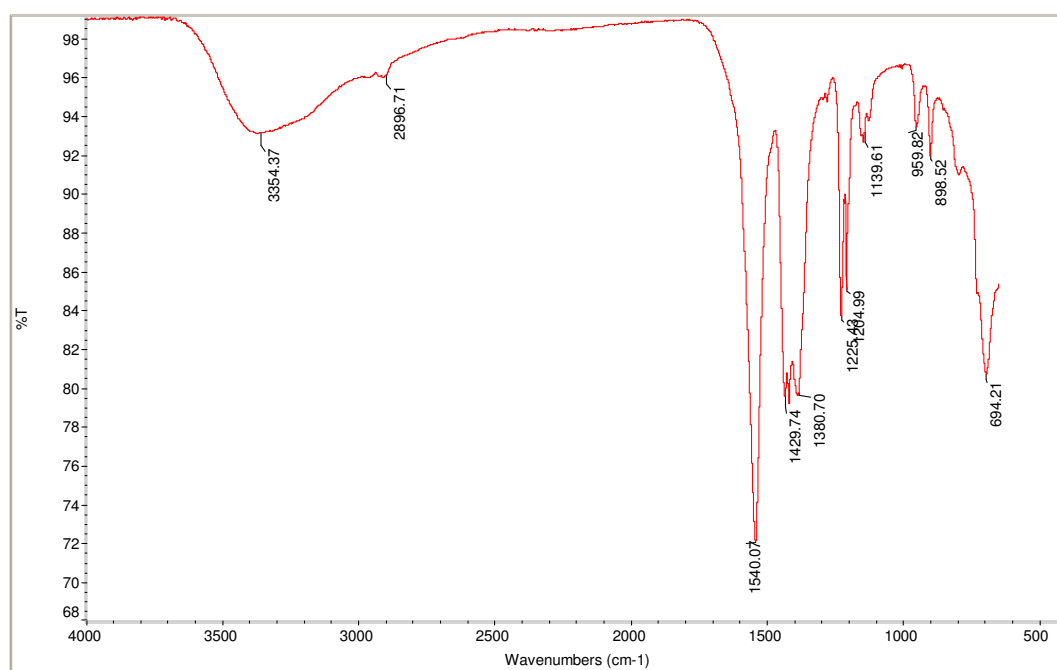
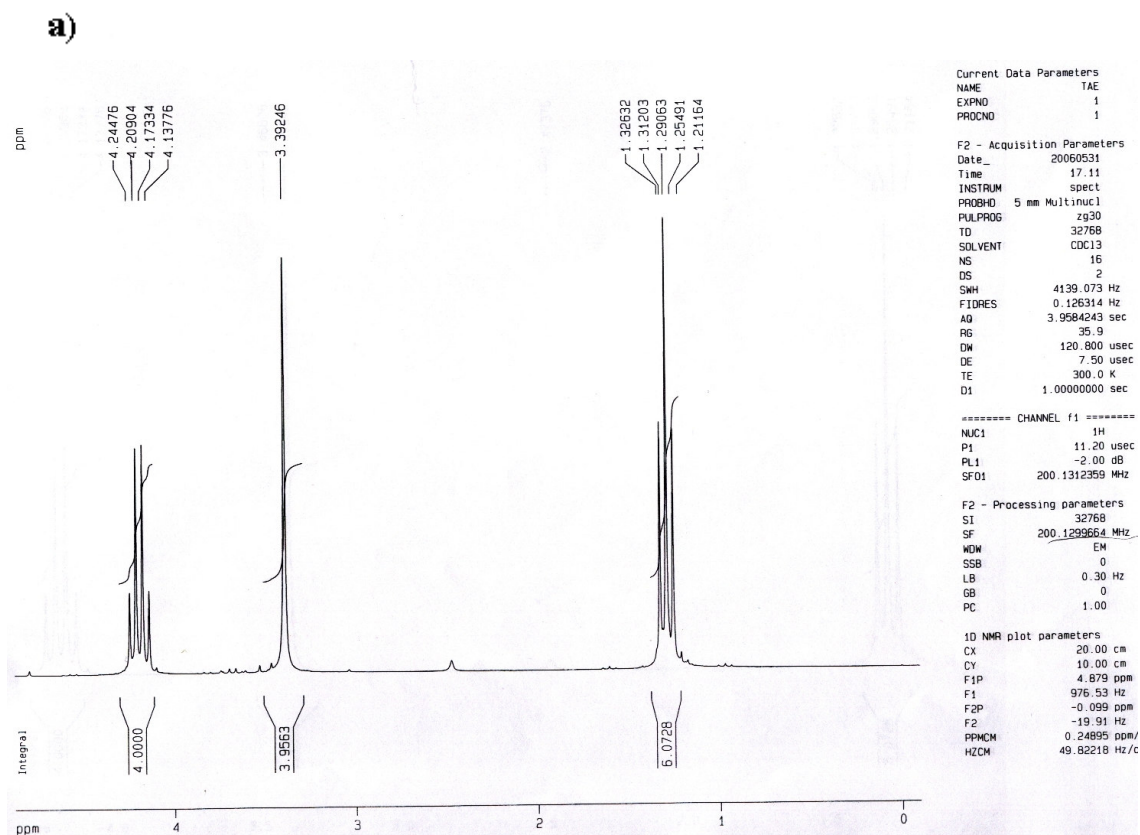


Figura 131 – Espectro de IV do complexo PDH-4-Dy.



b)

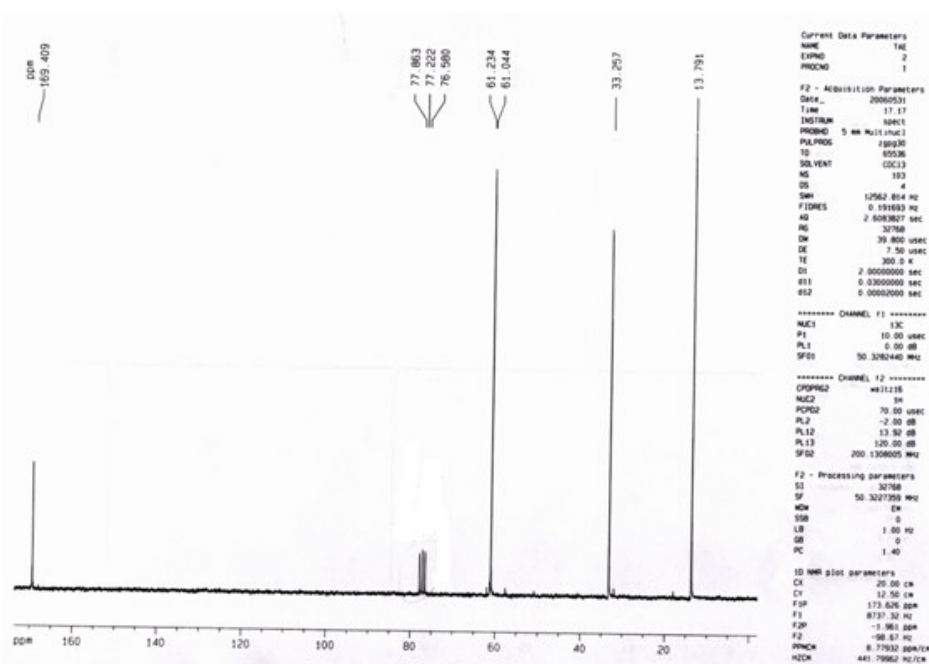


Figura 132 – Espectros de RMN de **PDL-1**: a) Espectro de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, CDCl_3); b) Espectro de RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, CDCl_3).

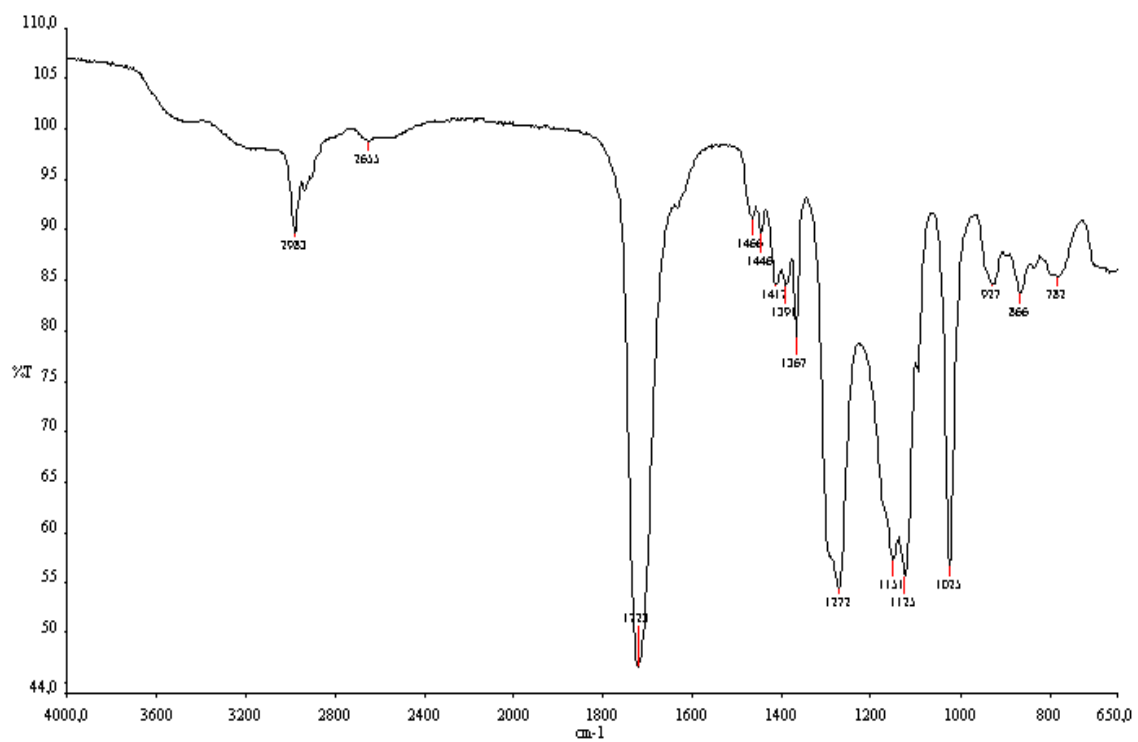


Figura 133 - Espectro de IV de **PDL-1**.

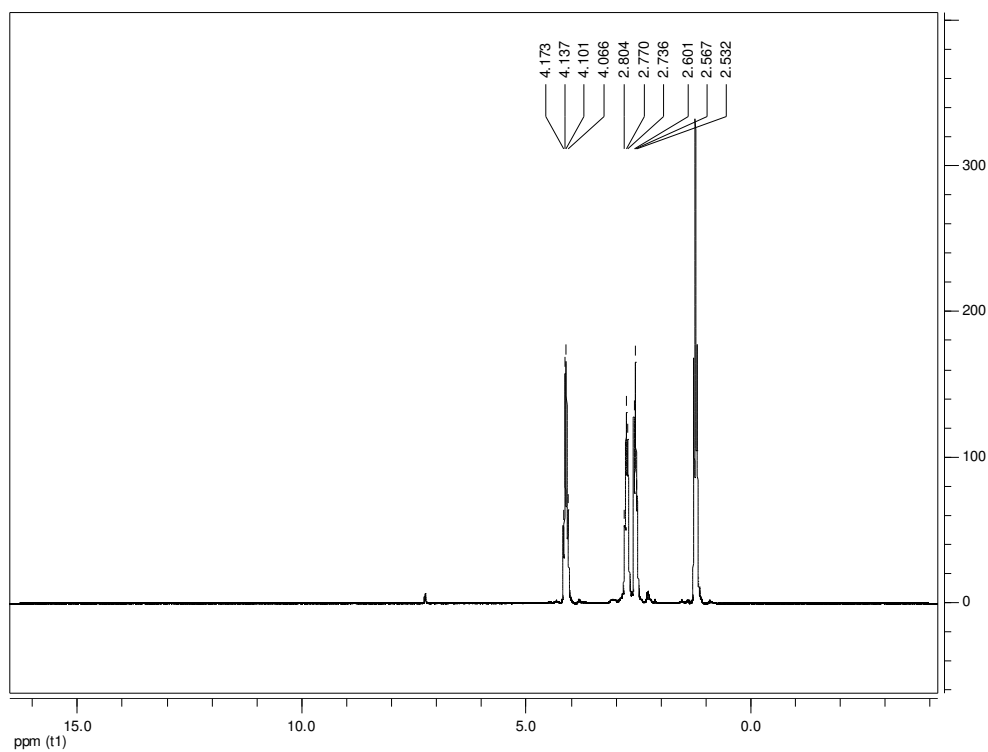


Figura 134 – Espectros de RMN de ¹H (δ, 200 MHz, CDCl₃) de **PDL-2**.

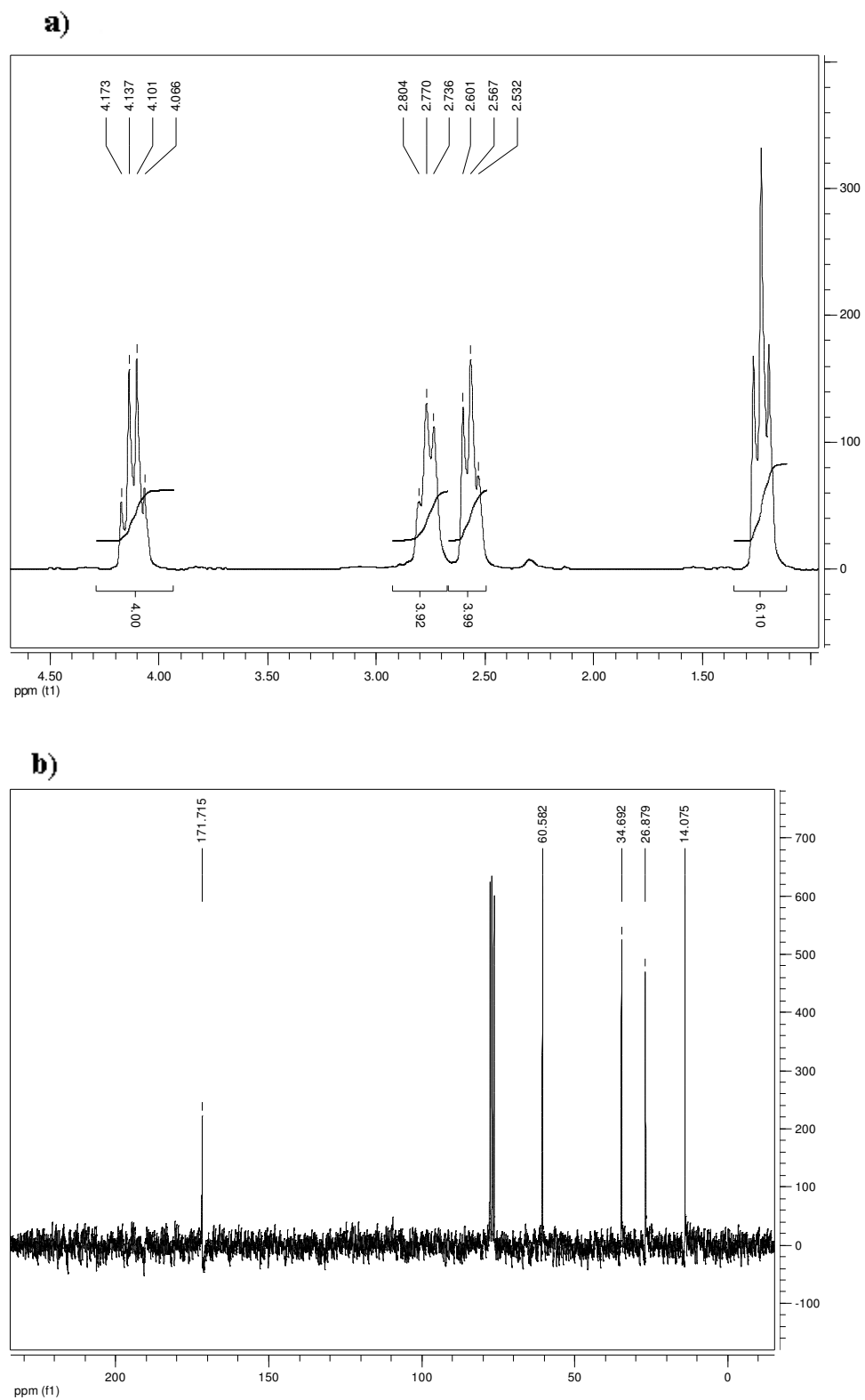


Figura 135 – Espectros de RMN de **PDL-2**: a) Expansão do espectro de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, CDCl_3); b) Espectro de RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, CDCl_3).

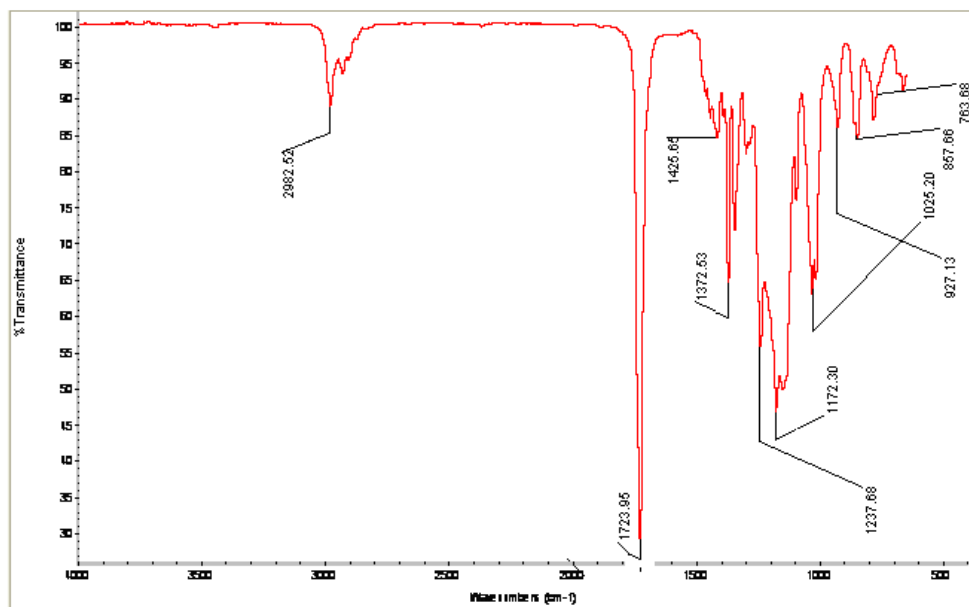


Figura 136 - Espectro de IV de PDL-2.

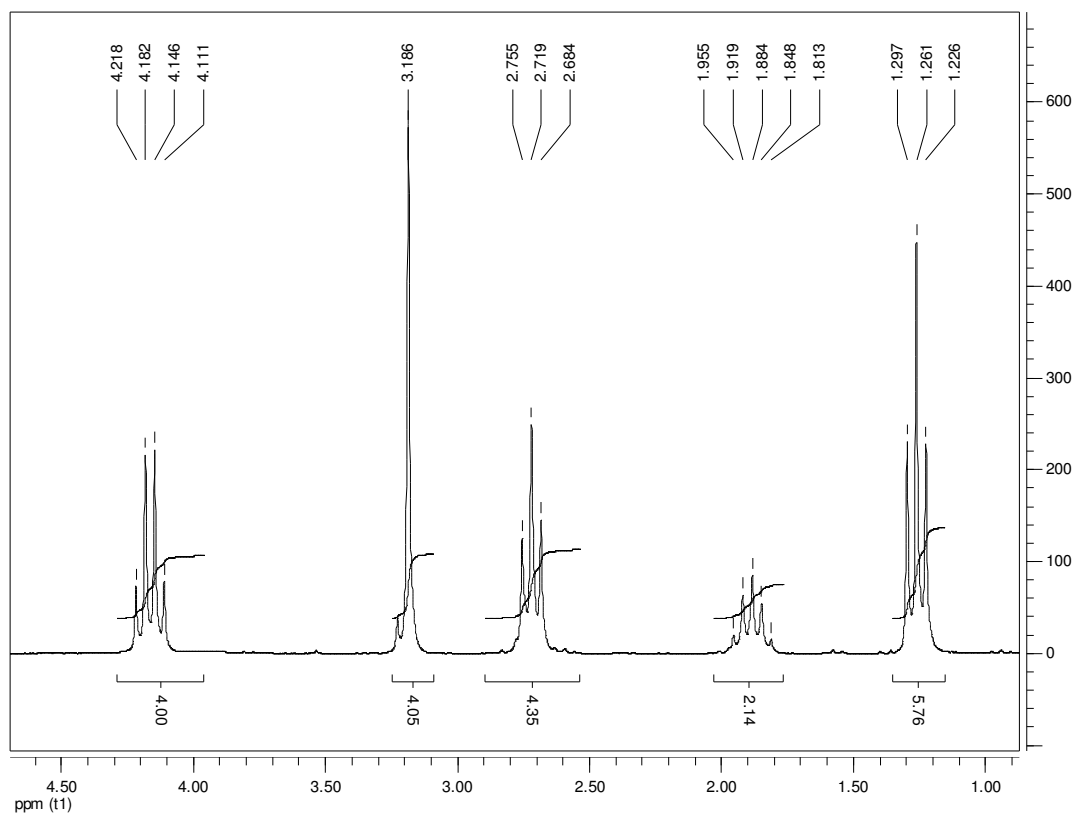


Figura 137 – Espectros de RMN de ¹H (δ, 200 MHz, CDCl₃) de PDL-3.

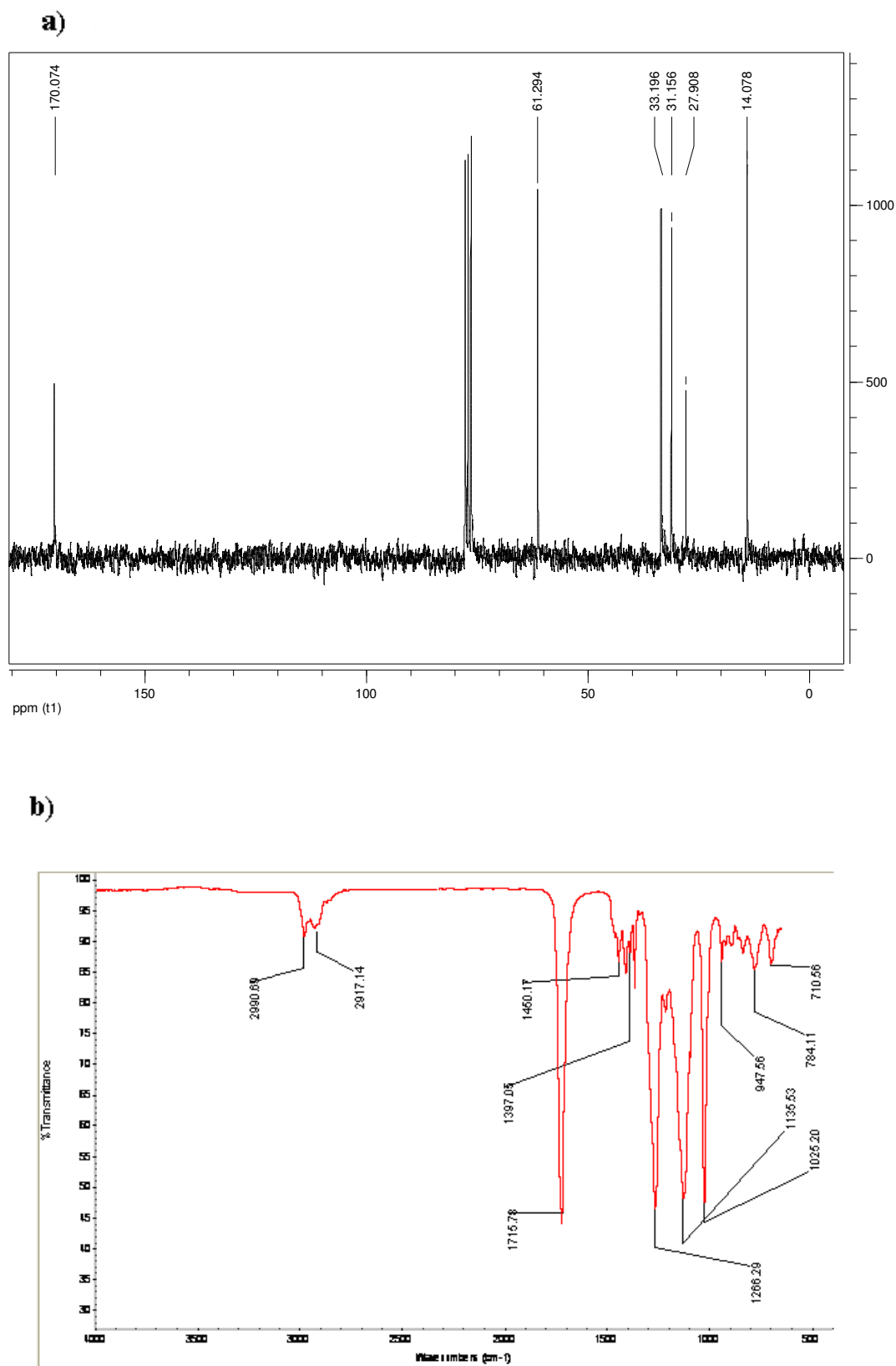


Figura 138 – Espectros de **PDL-3**: a) Espectro de RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, CDCl_3); b) Espectro de IV.

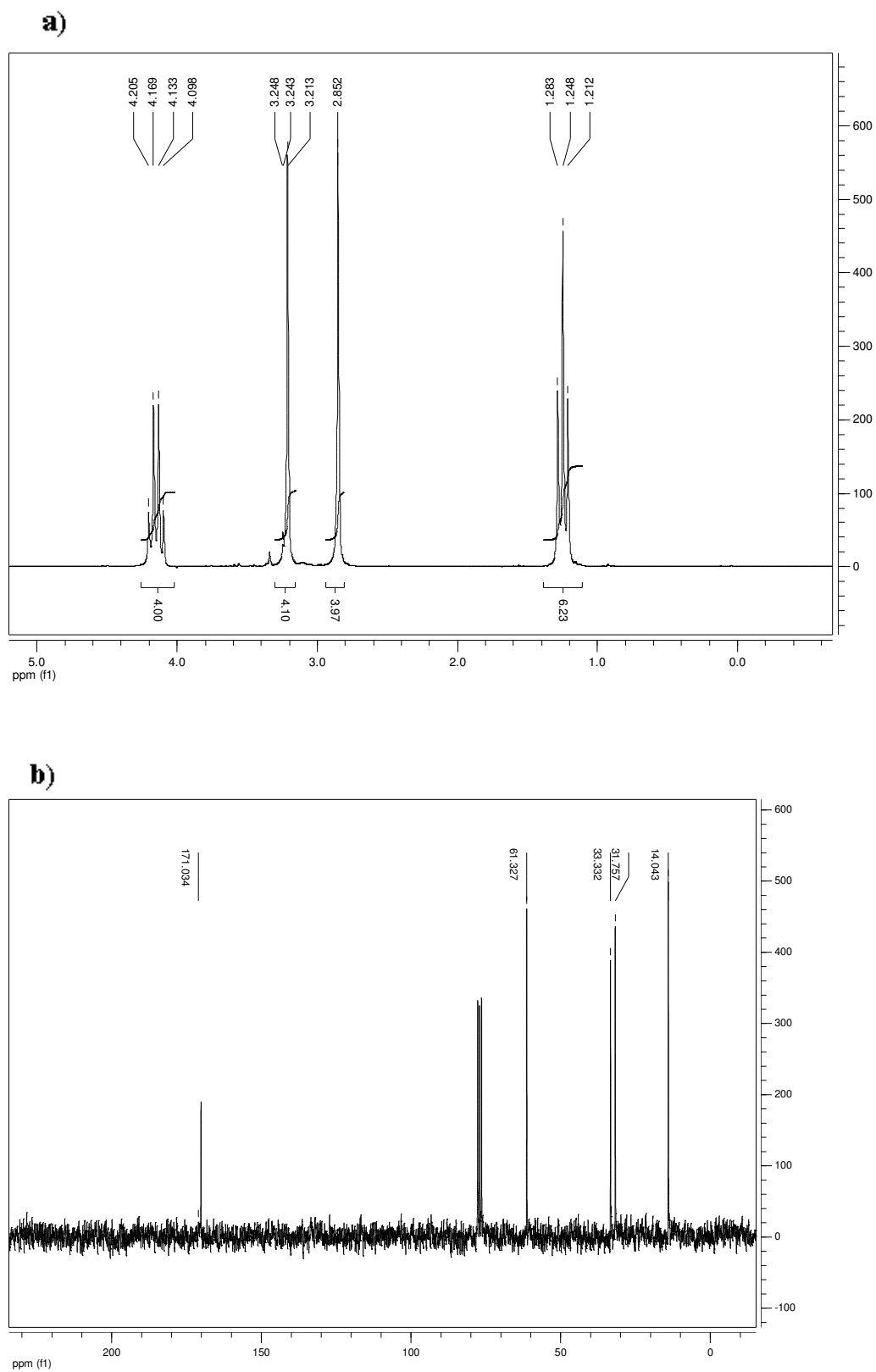


Figura 139 - Espectros de RMN de **PDL-4**: a) Espectro de RMN de ^1H (δ , 200 MHz, CDCl_3); b) Espectro de RMN de ^{13}C (δ , 50 MHz, CDCl_3).

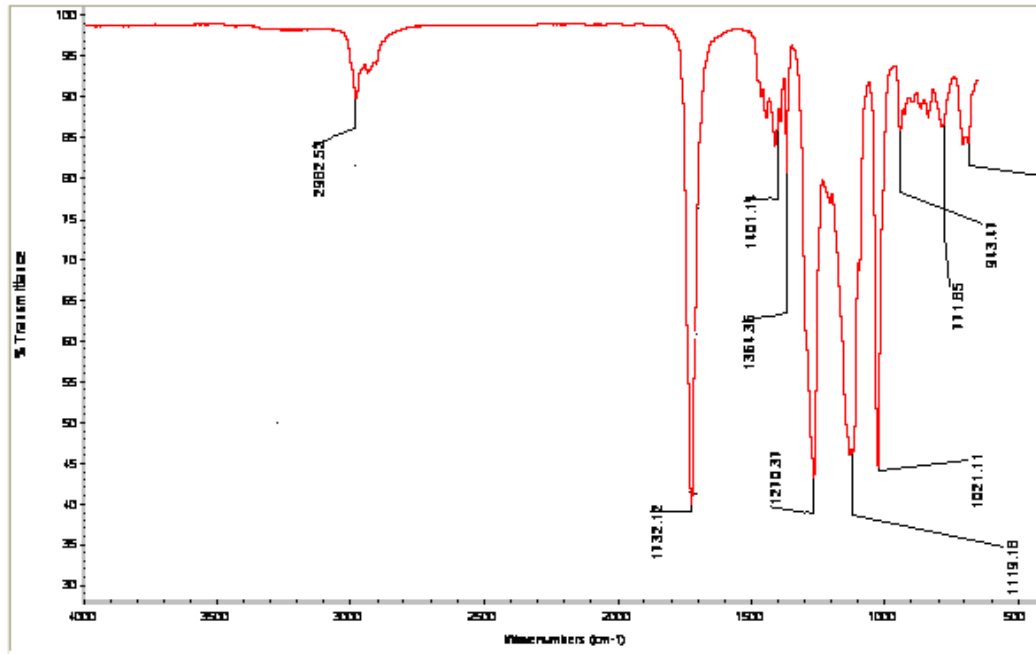


Figura 140 - Espectro de IV de PDL-4.