

ESTUDIO DE LA FORMACIÓN DE HIDRÓXIDOS DE EUROPIO POR MEDIO DE ESPECTROSCOPIA DE FLUORESCENCIA.

Carmen Leonor Barajas Forero¹, Samuel J. Traina²

¹ Grupo FLUTER (clbarajas@bari.ufps.edu.co). Universidad Francisco de Paula Santander, Colombia

² Sierra Nevada Research Institute, University of California, USA

RESUMEN

La configuración electrónica del europio (Eu) presenta características que lo hacen muy apropiado para el estudio mediante técnicas espectroscópicas especialmente la de fluorescencia. El espectro de emisión del ion Eu(III) presenta diferentes bandas a diferentes transiciones electrónicas. Las transiciones $^5D_0 - ^7F_1$ ($\lambda = 585-600$) y $^5D_0 - ^7F_2$ ($\lambda = 610-630$) presentan líneas intensas en el espectro del Eu(III) en solución. La transición $^5D_0 - ^7F_2$ denominada hipersensitiva es de especial importancia ya que es fácilmente alterada por los cambios que ocurren alrededor del ión. El parámetro q ($I_{5D_0-7F_1} / I_{5D_0-7F_2}$) que define la relación de intensidades entre la banda no sensitiva y la hipersensitiva permite caracterizar las propiedades físicas y químicas de los complejos y provee información sobre su simetría.

Cuando se estudian procesos de adsorción del ion Eu(III) en un sólido, la identificación espectroscópica de estos hidróxidos es importante, porque de esta forma se ayuda a caracterizar las diferentes especies del ion en las diferentes fases. El objetivo de este estudio fue identificar mediante el uso de la espectroscopía de fluorescencia, los diferentes hidróxidos de Eu(III) formados a condiciones que pueden ser esperadas en los procesos de absorción. El estudio de fluorescencia mostró que la hidrólisis de Eu(III) empieza a valores de pH más altos que 6. A valores $pH \leq 6$ no se observaron diferencias en los espectros. La formación de compuestos debido a la hidrólisis implica que la posición de la banda hipersensitiva sea trasladada a longitudes de onda menores (energías más altas) y en la presencia de carbonatos ambas bandas se manifiestan a longitudes de onda aún menores y el parámetro q incrementa su valor.

El término lantánido se usa para designar los elementos con números atómicos entre 57 y 71. Estos elementos normalmente existen como cationes trivalentes con una configuración electrónica $(Xe) 4f_n$ donde n varía desde 1 (Ce^{+3}) hasta 14 (Lu^{+3}). Las transiciones de los electrones f son responsables por las interesantes propiedades fotofísicas de los iones de los lantánidos tales como la luminiscencia de larga vida y las agudas líneas de absorción y emisión.

Los lantánidos han sido usados en diferentes métodos y técnicas de investigación tales como espectroscopía de luminiscencia (fluorescencia, fosforescencia, luminiscencia química o bioluminiscencia), espectroscopía de resonancia magnética nuclear (NMR), espectroscopía de Mossbauer, espectroscopía de resonancia paramagnética electrónica (EPR), análisis de activación de neutrones y microscopía electrónica (Elbanowski y Makowska, 1996).

La espectroscopía de fluorescencia es el resultado de un proceso de tres etapas: excitación, permanencia en el estado excitado y emisión de la fluorescencia.

En la primera etapa una fuente externa, por ejemplo una lámpara incandescente o una fuente láser, produce un fotón de energía $h\nu_{ex}$, el cual es absorbido por el fluoróforo, produciendo un estado electrónico excitado, singlete. Un estado singlete es un par de electrones no enlazados en el cual uno de los electrones está girando en posición opuesta al otro. Si el electrón excitado pierde su pareja entonces habrá dos electrones sin pareja con el mismo spin. Así se forma un estado triplete. (Meloan C.E., 1968). El estado excitado perdura por aproximadamente de 10^{-9} hasta 10^{-8} segundos.

En la segunda etapa el electrón sufre cambios en su conformación y está sujeto a diferentes posibles interacciones con su ambiente molecular. El electrón puede perder parte de su energía debido a colisión con otras moléculas o debido a posibles rotaciones o



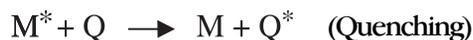
vibraciones en la molécula. Típicamente la transición ocurre de un estado basal singlete (S_0) a un estado excitado singlete (S_1), pero la transición de un estado basal singlete a un estado excitado triplete es prohibida de acuerdo al spin y la probabilidad de que esta situación suceda es bastante baja. (Traina y Chattopadhyay, 1996).

En la tercera etapa la emisión de la fluorescencia ocurre cuando el electrón vuelve a su estado basal S_0 y emite un fotón de energía $h\nu_{em}$. Esta energía de emisión es más baja que la energía de excitación del fotón, por consiguiente su longitud de onda es más larga.

Existen dos técnicas básicas en los estudios de fluorescencia: la espectroscopía de emisión y la de excitación. La primera ocurre cuando una muestra es excitada a una longitud de onda dada y la emisión del monocromador es escaneada. En la segunda técnica se monitorea la emisión a una longitud de onda particular mientras se escanea el origen de la excitación.

Atenuación (quenching) de la fluorescencia.

Este término se refiere a cualquier proceso que disminuya la intensidad de la fluorescencia de alguna sustancia. La sustancia que produce este efecto se denomina atenuador (quencher). Este proceso se denomina estático o dinámico dependiendo del mecanismo que cause la atenuación de la fluorescencia. El quenching estático es debido a la formación de un complejo basal y el dinámico es causado por las colisiones entre el fluorescente excitado y una molécula en estado basal (Lakowics, 1986). De acuerdo con Traina y Chatopadhyay (1996) este proceso puede ser representado por las siguientes etapas:

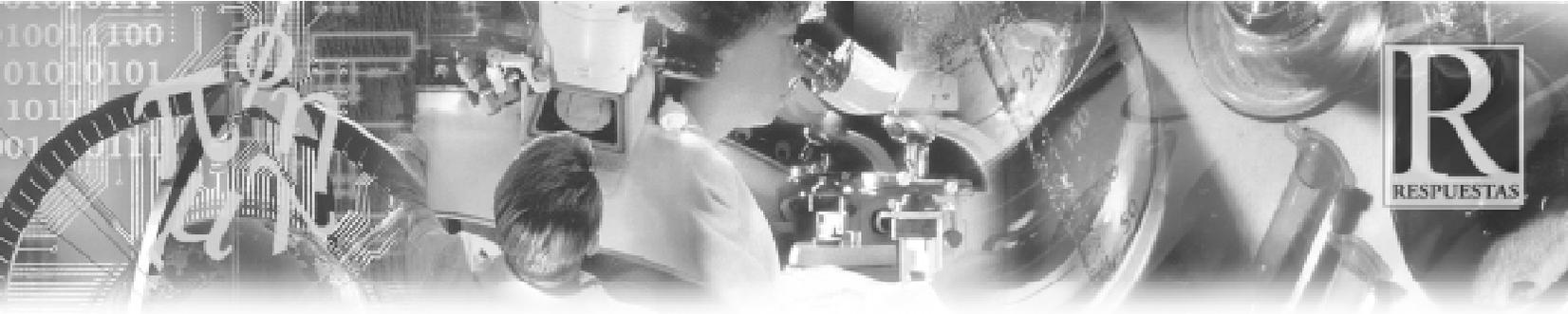


Donde M^* y M representan el fluorescente en el estado excitado y en el estado basal respectivamente y Q representa el quencher.

La condición básica necesaria para que se produzca el quenching es el contacto molecular entre el fluorescente y el quencher. Esta característica puede ser explotada para especificar la posición de un fluorescente dado en la interfase mineral-agua o puede servir también para identificar el mecanismo de absorción de un fluorescente cuando sistemas binarios (sólido-fluorescente) o sistemas ternarios (sólido-ligando-fluorescente) son estudiados. El quenching de la fluorescencia ha sido usado ampliamente en biología. Por ejemplo, en experimentos con proteínas, el quenching de la fluorescencia permitió dilucidar los cambios ocasionados en la conformación de macromoléculas debido a la acción de ligandos y cambios en pH (Eftink, 1991). En otro tipo de aplicaciones, Laor et al (1998), usaron el fenantreno como un sustrato modelo con el fin de estudiar los mecanismos de absorción en minerales asociados con ácidos húmicos.

Europio

Europio (Eu) es un miembro del grupo de los lantánidos en el cual los electrones de la capa 4f se encuentran protegidos del ambiente externo por electrones de las capas más altas (5s, 5p), por consiguiente los orbitales interiores no ejercen un importante rol en el enlace. Debido a que los orbitales 4f están protegidos, el campo electrostático producido por la coordinación de ligandos causa sólo pequeñas perturbaciones en los niveles de energía de los electrones 4f. Este escudo es responsable por las especiales características



observadas en los espectros de absorción y emisión del Eu (Pesterfield, 1991).

El europio presenta una importante diferencia energética entre el nivel más bajo de emisión y el estado basal. Las transiciones desde los niveles altos de energía hacia el estado basal son observadas en la región visible del espectro electromagnético.

El espectro de emisión del europio es caracterizado por diferentes bandas a diferentes transiciones $^5D_0 - ^7F_i$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). La transición $^5D_0 - ^7F_0$ (577-581 nm) es útil para caracterizar el ambiente químico del Eu(III). Este tiene estados basal (7F_0) y emisivos (5D_0) no degenerados los cuales no pueden ser dispersados por un ligando de ninguna simetría (Latva, et al, 1998). Debido a que esta transición es prohibida, la intensidad de esta banda es muy baja y se requiere excitación láser para observarla. Las transiciones $^5D_0 - ^7F_1$ ($\lambda = 585-600$) y $^5D_0 - ^7F_2$ ($\lambda = 610-630$) presentan líneas intensas en el espectro del Eu(III) en solución. Aunque la mayoría de las transiciones del Eu(III) son insensitivas, la transición $^5D_0 - ^7F_2$ es denominada "hipersensitiva" debido a que es fácilmente alterada por los cambios que ocurran alrededor del ión. De acuerdo con Mason et al (1974) la distribución de carga de una transición f-f del ion es capaz de polarizar el ligando, extendiendo de esta manera la esfera de influencia de los electrones f. Ha sido observado que bajo las mismas condiciones, la intensidad de la banda hipersensitiva se incrementa más rápidamente que la intensidad de la banda no sensitiva cuando se forma un complejo (Elbanowski et al, 1985). Debido a lo anterior es posible calcular el parámetro η ($I_{5D0-7F1} / I_{5D0-7F2}$) que define la relación de intensidades entre la banda no sensitiva y la hipersensitiva. Este parámetro permite caracterizar las propiedades físicas y químicas de los complejos y provee información sobre su simetría. Por ejemplo, el complejo acuoso del ion Eu(III) tiene un valor η bastante bajo (0.39), lo cual significa que las moléculas de agua están arregladas simétricamente alrededor del ion Eu(III). La formación de los complejos implica

la remoción de las moléculas de agua que se encuentran coordinadas en la esfera interna ocasionando por tanto una disminución de la simetría (Lis, 1994) causando el incremento progresivo de valor de η .

Formación de los hidróxidos de europio

La presencia de hidróxidos juega un importante papel en los procesos de adsorción. Ellos pueden ser adsorbidos por la fase sólida o pueden competir con los ligandos en la fase líquida. La hidrólisis de los iones trivalentes es importante en estudios de formación de complejos especialmente si el ligando contiene grupos funcionales ácidos débiles.

A bajo pH, la formación de compuestos hidroxos es despreciable y se puede ignorar su presencia pero a altos pH la formación de los hidróxidos causa una disminución en la concentración del metal libre lo cual puede afectar el equilibrio metal-ligando (Nayan y Dey, 1977). Takahashi et al, 1998 sugieren que los precipitados de Eu(III) pueden empezar a formarse a pH 6.2 asumiendo la formación de EuOHCO_3 (s) o por encima de pH 7 asumiendo la formación de $\text{Eu}(\text{OH})_3$ (s).

Cuando se estudian procesos de adsorción del ion Eu(III) en un sólido, la espectroscópica identificación de estos hidróxidos es importante, porque de esta forma se ayuda a caracterizar las diferentes especies del ion en las diferentes fases. El objetivo de este estudio fue identificar mediante el uso de la espectroscopia de fluorescencia, los diferentes hidróxidos de Eu(III) formados a condiciones que pueden ser esperadas en los procesos de absorción.

Previamente al trabajo experimental un estudio de especiación fue realizado para el europio considerando condiciones inertes o condiciones en equilibrio atmosférico. Los cálculos fueron realizados con ayuda del programa PHREEQ. 2001. Los resultados de estas calculaciones son presentados en las figuras 1 y 2.

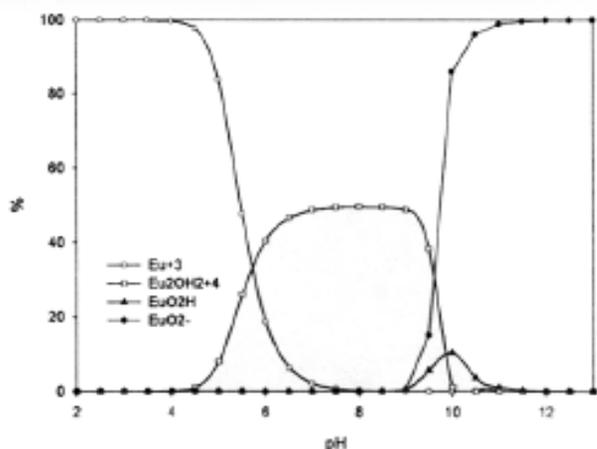


Figura 1. Especiación de europio como una función de pH. El CO₂ no fue incluido en los cálculos. La concentración de Eu(III) es 100 μM.

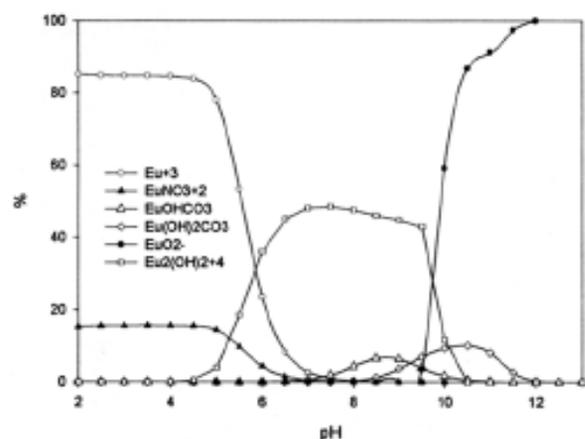


Figura 2. Especiación de europio en función del pH cuando se asume equilibrio con CO₂. Una fuerza iónica de 0.1M fue considerada y la concentración de europio analizada fue 100μM.

MATERIALES

Se prepararon soluciones stock de europio (0.02M) disolviendo cantidades apropiadas de Eu(NO₃)₃·6H₂O (99.9% GFS Chemicals) en agua doblemente deionizada. Muestras acuosas a diferentes valores de pH fueron preparadas en condiciones inertes (Ar) y a condiciones atmosféricas. Cada muestra tenía un volumen de 20 ml y una concentración de 100 μM de Eu(III). El pH fue ajustado con pequeñas cantidades de HNO₃ 0.1M o NaOH 0.1M. Muestras paralelas fueron preparadas con fuerzas iónicas de 0.1M.

Los espectros de emisión del europio fueron obtenidos usando un espectrómetro de luminiscencia Aminco-Bowman Series 2 con una longitud de onda de excitación de 364nm. Un promedio de 10 escanogramas fueron tomados por cada muestra y las intensidades fueron obtenidas cada 0.5 nm. La potencia de la lámpara usada (lámpara de Xenon) fue 1275W y la amplitud de las ranuras fue mantenida en 4. Las muestras líquidas fueron depositadas en cubetas de cuarzo de 3ml de capacidad. Los datos obtenidos fueron analizados usando el programa GRAMS 386 (Galactic Industries Corporation).

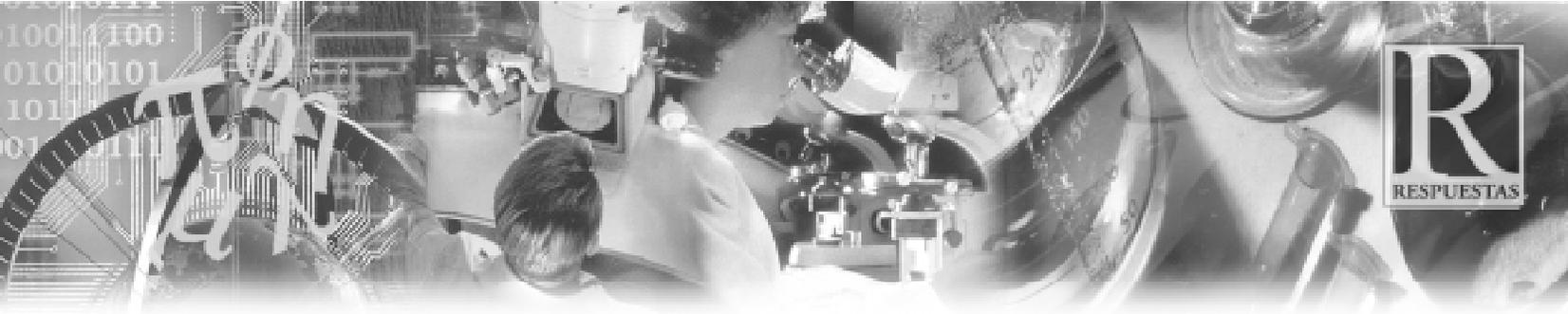
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como puede observarse, en los experimentos realizados en condiciones inertes, la posición de los picos de la transición ⁵D₀ – ⁷F₁ es muy similar (596.07 ± 0.1nm) y las intensidades de esta banda disminuyen de acuerdo con el pH (Figura 3). Mientras tanto, la posición de los picos de la banda hipersensitiva (⁵D₀ – ⁷F₂) varía y se mueve hacia energías más altas (longitudes de onda más cortas) e intensidades más altas (Tabla 1). Cuando el pH alcanza un valor de 10.2, una inesperada disminución de la intensidad es observada, debido posiblemente a la formación de precipitados.

pH	Posición ⁵ D ₀ – ⁷ F ₁	Intensidad ⁵ D ₀ – ⁷ F ₁	Posición ⁵ D ₀ – ⁷ F ₂	Intensidad ⁵ D ₀ – ⁷ F ₂
3.2	596.1	0.55	620.6	0.19
6.0	596.0	0.52	620.6	0.19
7.7	596.0	0.30	620.2	0.23
8.1	596.1	0.27	620.4	0.24
10.2	596.1	0.06	618.8	0.10

Tabla 1. Parámetros de los espectros de emisión del ion Eu(III) en solución acuosa a diferentes pH. (Condiciones inertes)

La figura 4 muestra el cambio relativo de las intensidades de las dos transiciones consideradas en este estudio. En esta gráfica, la formación de complejos



es fácilmente vista cuando se observa la inversión de las intensidades de las dos bandas a medida que el pH aumenta.

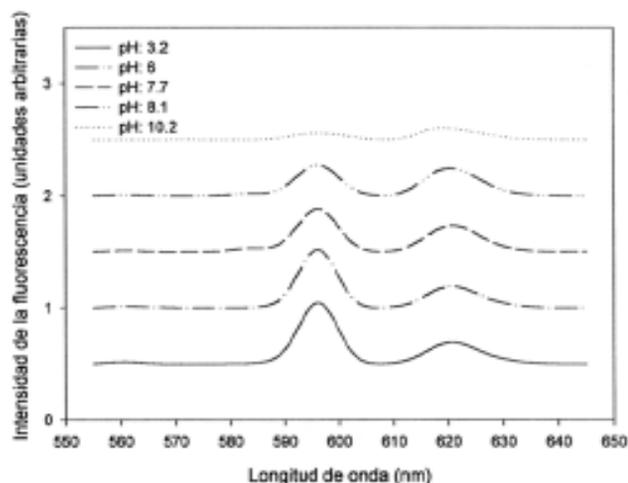


Figura 3. Espectro de emisión del ion Eu(III) en solución acuosa bajo condiciones inertes.

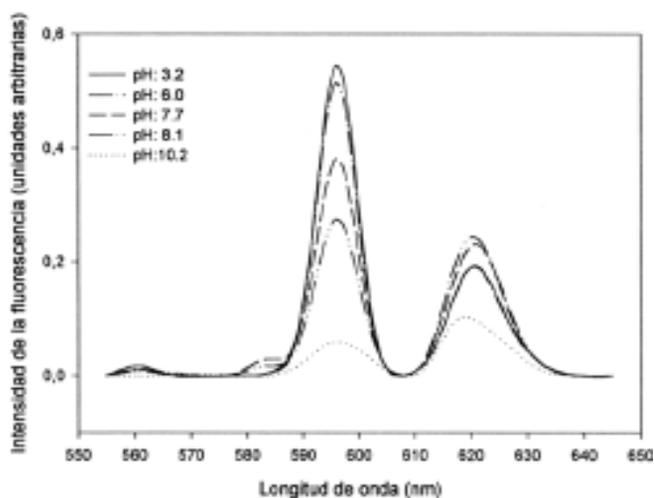


Figura 4. Superposición de los espectros de emisión con el fin de facilitar la observación de la inversión de las intensidades.

Cuando las moléculas de agua se separan de la esfera interna del metal, la simetría del complejo decrece y entonces el parámetro h aumenta. La intensidad de la fluorescencia del ion Eu(III) fue medida a diferentes pH para determinar el valor del mencionado parámetro. Los valores así calculados se muestran en la tabla 2.

pH	h
3.2	0.36
4.9	0.36
6.0	0.37
7.6	0.78
8.1	0.91
9.1	1.54
10.2	1.75

Tabla 2. Relación de las intensidades (h) de las transiciones ${}^5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_2$ y $5\text{D}_0 - {}^7\text{F}_1$.

El incremento gradual de h sugiere la formación paulatina de los complejos hidróxidos de Eu(III) a partir de pH igual a 6 (figura 5). Los cálculos de formación de especies realizado con el software PHREEQ (PHREEQ, 201) muestran la formación de $\text{Eu}_2\text{OH}_2^{+4}$ (aproximadamente 40% alrededor de pH 6) y otras especies a pH más altos (figura 2). Estos resultados están de acuerdo con los reportados por Lee et al, 1995 quienes usaron espectroscopía láser para estudiar el espectro de excitación de la transición ${}^7\text{F}_0 - {}^5\text{D}_0$. Ellos encontraron que la formación de los complejos hidróxidos de Eu(III) fue significativa a partir de pH 6.

Cuando los experimentos se realizaron a condiciones atmosféricas y una fuerza iónica de 0.1M, el parámetro h mostró un notable aumento en comparación con los experimentos llevados a cabo en soluciones acuosas con fuerza iónica 0 y condiciones inertes (figura 6). Esto es posiblemente debido a la formación adicional de nitratos a bajos pH y bicarbonatos y carbonatos a valores de pH superiores. El resultado de los cálculos teóricos de la formación de estas especies se presenta en la figura 2. El valor de h se incrementa continuamente pero a pH igual a 9.9 se observa un decrecimiento debido posiblemente a la precipitación de los carbonatos. Así mismo se observa que la posición del pico correspondiente a la primera transición muestra un desvío hacia longitudes de onda más bajas si se compara con los resultados de los experimentos realizados bajo condiciones inertes (tabla 3).



El análisis de la fluorescencia de un precipitado (posiblemente una mayor parte de $\text{Eu}(\text{OH})_3(s)$) preparado bajo condiciones inertes mediante la elevación del pH de una solución acuosa 0.2M de Eu, mostró un espectro con intensidades mucho más altas que el de las soluciones acuosas (figura 7). Cuando el precipitado se preparó bajo condiciones atmosféricas, el espectro de fluorescencia presentó un primer pico más amplio y una joroba en el segundo, debido posiblemente a la presencia de carbonatos.

pH	Posición $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$	Intensidad $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_1$	Posición $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$	Intensidad $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_2$	h
5.3	595.6	0.14	619.9	0.08	0.54
6.3	595.6	0.14	620.2	0.08	0.58
7.0	595.5	0.10	619.7	0.11	1.08
8.0	595.5	0.07	619.0	0.14	1.84
9.9	595.9	0.10	618.7	0.18	1.78

Tabla 3. Parámetros de los espectros de emisión de las soluciones acuosas de $\text{Eu}(\text{III})$ preparadas bajo condiciones atmosféricas.

Figura 5. Valores de h vs. pH

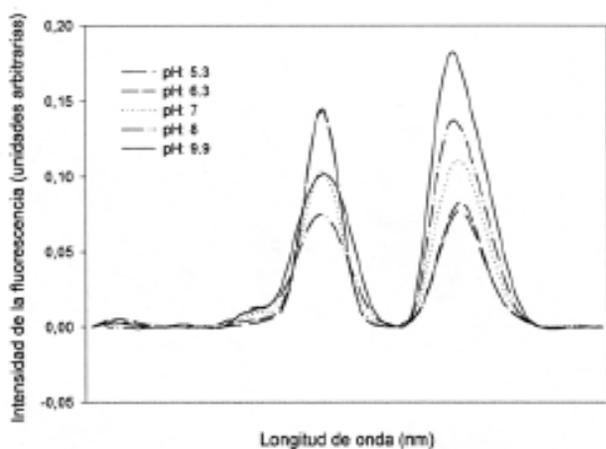
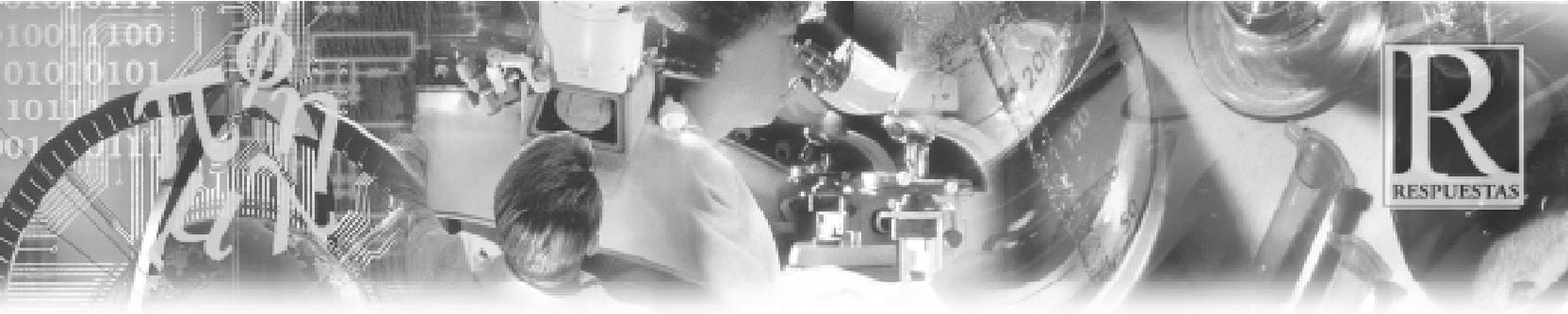


Figura 6. Espectros de emisión de las soluciones de $\text{Eu}(\text{III})$ preparadas bajo condiciones atmosféricas y fuerza iónica de 0.1M.

(a)

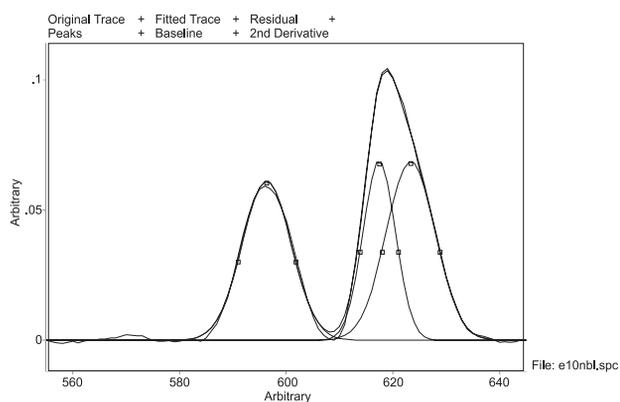
(b)

Figura 7. Espectros del precipitado de europio. a) Condiciones inertes b) Condiciones atmosféricas



(a)

(b)



(c)

Figura 8. Descomposición de los espectros de fluorescencia de las soluciones de Eu(III). Las soluciones a y b fueron preparadas a condiciones atmosféricas y la solución c bajo condiciones inertes. a) pH 8 b) pH 9.9 c) pH 10.2.

Se hicieron análisis de descomposición de los espectros a algunas muestras seleccionadas con el fin de observar el comportamiento de las diferentes especies presentes. Para este análisis se utilizó la aplicación ajuste de picos (denominada también descomposición de picos) del software Grams/32 Al 6.0 (Galactic industries Corporation). Esta aplicación se basa en el método Levenberg – Marquardt, el cual es un método iterativo que se inicia con la asignación de un conjunto de parámetros a los picos que van a ser analizados; estos parámetros son modificados hasta que un valor mínimo de c^2 (bondad del ajuste) es alcanzado. Para este análisis una función Gaussiana fue escogida con una sensibilidad mediana. La transición hipersensitiva muestra dos picos diferentes tanto a pH 8 como pH 9.9. Ambos picos presentan intensidades más altas a pH 9.9 y la relación de intensidades también cambia con referencia a pH 8, lo cual puede indicar que la cantidad de especies presentes también cambia. (Tabla 4).

pH	Posición pico	Intensidad (1)	Posición pico	Intensidad (2)	Relación (1)/(2)
8.0*	617.41	0.0849	622.15	0.0921	0.92
9.9*	617.34	0.1239	622.49	0.1166	1.06
10.2 ⁺	617.42	0.0689	623.34	0.0686	1.00

* Condiciones atmosféricas

+ Condiciones inertes

Tabla 4. Datos sobre la descomposición de los espectros

En las muestras a pH 8 y 9.9 la presencia de CO_2 en el ambiente puede influenciar la posición de los picos, lo cual puede observarse al comparar estos valores con los de la muestra en condiciones inertes.

CONCLUSIONES

El estudio de fluorescencia mostró que la hidrólisis de Eu(III) empieza a valores de pH más altos que 6. A valores ≤ 6 no se observaron diferencias en los espectros. La formación de compuestos debido a la hidrólisis implica que la posición de la banda



hipersensitiva sea trasladada a longitudes de onda menores (energías más altas) y en la presencia de carbonatos ambas bandas se manifiestan a longitudes de onda aún menores y el parámetro η incrementa su valor. La información aquí recopilada es de gran utilidad cuando se hacen estudios de fluorescencia en procesos de adsorción en sistemas binarios y ternarios que impliquen la presencia de Eu(III).

REFERENCIAS

- Eftink M.R. Fluorescence techniques for studying protein structures. [In:] C. H. Suelter. (Eds.) Fluorescence techniques for studying protein structures. New York: John Wiley & Sons. (pp. 127-205). (1991).
- Elbanowski, M., Lis, S., Makowska, B., Konarski, J. Fluorescence of lanthanide(III) complexes in aqueous solutions. The influence of pH and solution composition. Monatshefte für Chemie. 116, 901, (1985).
- Elbanowski, M. and Mkowska B. The lanthanides as luminescent probes in investigations of biochemical systems. Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry. 99, 85-92, (1996).
- GRAMS/32 AI. User's guide. Galactic Industries Corporation. 1991-2001.
- Laor, Y., W. J. Farmer, Y. Aochi and P. F. Strom. Phenanthrene binding and sorption to dissolved and to mineral-associated humic acid. Water Res. 32: 1923-1931. (1998).
- Latva, M., Takalo, H., Mikkala, V-M., Kankare, J. Evaluation of solution structures of highly luminescent europium (III) chelates by using laser induced excitation of the ${}^7F_0 - {}^5D_0$ transition. Inorg. Chim. Acta, 267, 63, (1998).
- Lee, B.H., Park, Y.J., Monn, H. Identification of Europium (III) hydroxide formation by Eu(III) luminescence spectroscopy. Bulletin of Korean Chemistry Society. 16(7), 654, (1995)
- Lis, S., Konarski, J., Hnatejko, Z., Elbanowski, M. A luminescence study of Eu(III) and Tb(III) complexes with aminopolycarboxylic acid ligands. J. Photochem. Photobiol.A: Chem.79, 25. (1994).
- Mason, S.F., Peacock, R., Stewart, B. Dynamic coupling contributions to the intensity of hypersensitive lanthanide transitions. Chem. Phys. Lett. 29, 149.1974.
- Meloan, CE. Instrumental analysis using spectroscopy. Lea & Febiger. Philadelphia, (1964).
- Nayan, R., Dey, A. K. Role of hydroxo species of lanthanides in metal-complex equilibria with xylenol orange as a polydentate ligand. Journal of the Indian Chemical Society. 54, 192, (1977).
- Pesterfield, Lester Leodis. High-resolution luminescence spectroscopy of selected europium(III) ion complex salts. Ph.D. Thesis. The University Of Tennessee. (1991)
- PHREEQ . Version 2.5.0.2001. USGS.2001.
- Takahashi, Y., Kimura, T., Kato, Y., Minai, Y., Tominaga, T. Characterization of Eu(III) species sorbed on silica and montmorillonite by laser- induced fluorescence spectroscopy. Radiochimica Acta. 82, 227, (1998).
- Traina S.J., Chattopadhyay, 1996. Spectroscopic methods for characterizing surface-sorbed organic contaminants: Applications of optical, electronic measurements. In CMS Workshop Lectures, Vol. 8. Organic Pollutants in the environment. Sahwney, B. ed. The Clay Minerals Society, Boulder, CO.pp.173-197.