



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”  
Campus de São José do Rio Preto

**Marlon Larry Laranja**

Síntese e caracterização de híbridos orgânico-inorgânicos  
luminescentes para aplicação em ensaios biológicos

São José do Rio Preto  
2013

**Marlon Larry Laranja**

Síntese e caracterização de híbridos orgânico-inorgânicos  
luminescentes para aplicação em ensaios biológicos

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, Área de Concentração – Química Ambiental, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Pires

Co-orientador: Prof<sup>o</sup> Dr<sup>o</sup> Sergio A. M. Lima

São José do Rio Preto  
2013

Laranja, Marlon Larry.

Síntese e caracterização de híbridos orgânico-inorgânicos  
luminescentes para aplicação em ensaios biológicos / Marlon Larry  
Laranja. - São José do Rio Preto : [s.n.], 2013.

121 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Ana Maria Pires

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de  
Mesquita Filho", Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas

1. Química inorgânica. 2. Schiff, Bases de. 3. Espectroscopia de  
luminescência. 4. Europio.. I. Pires, Ana Maria. II. Universidade  
Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Instituto de Biociências,  
Letras e Ciências Exatas. IV. Título.

CDU - 546

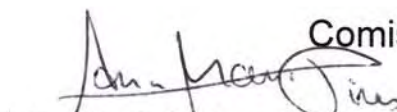
Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca do IBILCE  
Campus de São José do Rio Preto - UNESP

**Marlon Larry Laranja**

**Síntese e caracterização de híbridos orgânico-inorgânicos  
luminescentes para aplicação em ensaios biológicos**

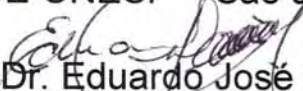
Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Campus de São José do Rio Preto.

Comissão Examinadora

  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Ana Maria Pires  
FCT-UNESP – Presidente Prudente

Orientador

  
Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Renata Danielle Adati  
IBILCE-UNESP – São José do Rio Preto

  
Prof. Dr. Eduardo José Nassar  
UNIFRAN – Franca

São José do Rio Preto  
07 de junho de 2013

## **DADOS CURRICULARES**

**Nome:** Marlon Larry Laranja

**Filiação:** Amarildo Aparecido Laranja e Elenir Gussoni Laranja

**Nascimento:** 15/03/1988 - Dracena/SP - Brasil

**Endereço eletrônico:** marlon.larry@gmail.com

### **I. Formação acadêmica**

1. 2006 – 2010: Graduação em Licenciatura em Química. Faculdade de Ciência e Tecnologia - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP, - Campus de Presidente Prudente.
2. 2011 – 2013: Mestrado em Química. Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, UNESP – Campus de São José do Rio Preto. Previsão de conclusão: 07/2013.

### **II. Projetos de pesquisa**

1. 2008 – 2010: Projeto de Iniciação Científica. Título: Recobrimento de Nanopartículas com sílica Funcionalizada. Bolsista Fapesp, processo n° 2007/05603-4. Orientadora: Ana Maria Pires.
2. 2010–2013: Projeto de Mestrado (em execução). Título: Síntese e caracterização de híbridos orgânico-inorgânicos luminescentes para aplicação em ensaios biológicos. Bolsista Fapesp, processo n° 2011/05182-4. Orientadora: Ana Maria Pires.

### **III. Produção científica**

#### **Artigos publicados**

1. Gelamos, J. P.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Alvino, K. C. L.; Pires, A. M. Up-converter nanophosphor  $Y_2O_3:Er,Yb$  aminofunctionalized containing or not spherical silica conjugated with BSA. Journal of Luminescence, v. 129, p. 1726-1730, 2009.

## Trabalhos publicados em anais de congresso

1. Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Lima, S. A. M.; Pires, A. M. Estudo da formação do complexo Er(SalenHSi) e do híbrido orgânico-inorgânico Er(SalenH)/sílica. 35<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2012, Águas de Lindóia - SP. Livro de Resumos-Digital.
2. Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Lima, S. A. M.; Pires, A. M. Síntese e caracterização de complexos de Er(SalenHSi) para aplicações como marcadores luminescentes em ensaios biológicos. 18<sup>o</sup> Encontro da Sociedade Brasileira de Química Regional Interior Paulista “Waldemar Saffioti”, 2011, São José do Rio Preto - SP. Resumo.
3. Laranja, M. L.; Pires, A. M.; Camacho, S. A.; Gelamos, J. P.; Alvino, K. C. L. Influência do volume de solvente na aminofuncionalização de nanopartículas de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er, Yb (2%, 1%). XXI Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2009, São José do Rio Preto - SP. Livro de Resumos-Digital.
4. Laranja, M. L.; Alvino, K. C. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Estudos espectroscópicos do luminóforo Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: Er, Yb aminofuncionalizado contendo ou não sílica esférica. XX Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2008, São José dos Campos - SP. Livro de Resumos-Digital.
5. Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Influência da presença de surfactante no método de recobrimento de nanopartículas com sílica aminofuncionalizada. XIX Congresso de Iniciação Científica – CIC - Área de Exatas, 2007, Presidente Prudente. Livro de Resumos.
6. Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Gelamos, J. P.; Alvino, K. C. L. ; Pires, A. M. Influence of solvent volume in the nanophosphor Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er, Yb. 4<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures/ ISAMN, 2009, Santo André - SP - Brasil. Abstracts.
7. Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Alvino, K. C. L.; Pires, A. M. Estudos espectroscópicos do luminóforo Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S: Er, Yb aminofuncionalizado contendo ou não sílica esférica. 31<sup>a</sup> Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2008, Águas de Lindóia - SP. Livro de Resumos-Digital.
8. Laranja, M. L.; Gelamos, J. P.; Alvino, K. C. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Nanosized Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er, Yb amino-functionalized reporter conjugated with albumin for biological assay application. 6<sup>th</sup> Brazilian MRS Meeting - VI Encontro SBPMat, 2007, Natal - RN. Abstracts.
9. Camacho, S. A.; Pires, A. M.; Laranja, M. L.; Alvino, K. C. L.; Gelamos, J. P. Luminóforos de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo ou não lítio dopados com Er(III) e Yb(III) obtidos pelo

método Pechini. XX Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2008, São José dos Campos - SP. Livro de Resumos-Digital.

**10.** Gelamos, J. P.; Pires, A. M.; Alvino, K. C. L.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A. Desenvolvimento de Protocolo de Conjugação de Nanopartículas Luminescentes Aminofuncionalizadas Com e Sem a Presença de Sílica Esférica para Aplicação Biológica. XX Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2008, São José dos Campos - SP. Livro de Resumos-Digital.

**11.** Camacho, S. A.; Pires, A. M.; Laranja, M. L.; Gelamos, J. P. Influência da metodologia de preparação nas propriedades luminescentes do nanomaterial  $Y_2O_3: Er, Yb$  (2%, 1%). XXI Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2009, São José do Rio Preto - SP. Livro de Resumos-Digital.

**12.** Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Gelamos, J. P.; Pires, A. M. Caracterização Espectroscópica do luminóforo  $Y_2O_3: Er, Yb$  (2%, 1%) como conversor de energia UV-vis-IV. XXII Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2010, Marília - SP. Livro de Resumos-Digital.

**13.** Silva, T. C.; Pires, A. M.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Gelamos, J. P. Estudo da Variação na Metodologia de Aminofuncionalização do Luminóforo  $Y_2O_3:Er, Yb$  para Aplicação em Marcação Biológica. XXII Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2010, Presidente Prudente - SP. Livro de Resumos-Digital.

**14.** Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Pires, A. M. Investigação de rotas sintéticas para a preparação de nanomateriais luminescentes. XIX Congresso de Iniciação Científica- CIC-Área de Exatas, 2007, Presidente Prudente. Resumos.

**15.** Gelamos, J. P.; Pires, A. M.; Alvino, K. C. L.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A. Conjugação de Albumina e Nanopartículas Luminescentes Funcionalizadas para Aplicação Biológica. XIX Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2007, Presidente Prudente - SP. Livro de Resumos-Digital.

**16.** Alvino, K. C. L.; Gelamos, J. P.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Métodos de Determinação de Grupos  $NH_2$  em Nanopartículas Aminofuncionalizadas para Aplicação em Marcação Biológica. XIX Congresso de Iniciação Científica - CIC, 2007, Presidente Prudente - SP. Livro de Resumos-Digital.

**17.** Gelamos, J. P.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Silva, T. C.; Pires, A. M. Investigação de Protocolos de Conjugação de Nanopartículas Aminofuncionalizadas com Sistema de Auto-reconhecimento Avidinabiotina Utilizando o Crosslinker EDC. 35<sup>a</sup> Reunião Anual da

Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2012, Águas de Lindóia - SP. Livro de Resumos-Digital.

**18.** Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Lima, S. A. M.; Constantino, C. J. L.; Pires, A. M. Optical Characterization of an europium beta-diketonate complex in cast film form. X Encontro da SBPMat - Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado - RS. Abstract.

**19.** Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Lima, S. A. M.; Constantino, C. J. L.; Pires, A. M. Síntese e Caracterização Espectroscópica de um sal complexo de beta-dicetonato de európio com potencial aplicação óptica. 18<sup>o</sup> Encontro da Sociedade Brasileira de Química Regional Interior Paulista “Waldemar Saffioti”, 2011, São José do Rio Preto - SP. Resumo.

**20.** Gelamos, J. P.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Conjugação de Nanopartículas Aminofuncionalizadas com o Crosslinker Heterobifuncional EDC para Aplicação Biológica. 34<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2011, Florianópolis - SC. Livro de Resumos-Digital.

**21.** Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Gelamos, J. P.; Pires, A. M. Enhancement of nanophosphor repórter emission for biological assays application. XV Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry/ II Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, 2010, Angra dos Reis, RJ. Abstracts.

**22.** Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Gelamos, J. P.; Pires, A. M. Influência da metodologia, temperatura de calcinação e presença de lítio nas propriedades luminescentes de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er, Yb (2%, 1%). 33<sup>a</sup> Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química-SBQ, 2010, Águas de Lindóia - SP. Livro de Resumos-Digital.

**23.** Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Gelamos, J. P.; Pires, A. M. Investigação das propriedades luminescentes do nanomaterial Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er, Yb para aplicação como nanomarcador biológico. III Semana da Química de Presidente Prudente, 2010, Presidente Prudente - SP. Semana da Química.

**24.** Gelamos, J. P.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Ribeiro, E. R.; Pires, A. M. Aminofunctionalized nanophosphor conjugated with Sulfo-SMPB crosslinker for biological application. Brazilian Meeting on Inorganic Chemistry/ II Latin American Meeting on Biological Inorganic Chemistry, 2010, Angra dos Reis - RJ. Abstract.

**25.** Gelamos, J. P.; Ribeiro, E. R.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Up-converter phosphor conjugated with BSA by using different crosslinkers. IX Brazilian MRS Meeting/ SBPMat, 2010, Ouro Preto - Minas Gerais. Abstracts.

**26.** Camacho, S. A.; Pires, A. M.; Laranja, M. L.; Gelamos, J. P. The Effect of Lithium on Structural, Morphological and Optical Properties of the nanophosphor Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Er, Yb during



polymeric resin precursor preparation. 4<sup>th</sup> International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures/ ISAMN, 2009, Santo André - SP - Brasil. Abstracts.

**27.** Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Gelamos, J. P.; Pires, A. M. Influence of preparation methodology on luminescent properties of the nanophosphor  $Y_2O_3: Er, Yb$  (2%, %). 11<sup>th</sup> International Conference on Advanced Materials - ICAM 2009/ VIII Encontro da SBPMat, Rio de Janeiro, RJ. Abstracts.

**28.** Gelamos, J. P.; Alvino, K. C. L.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Curve fitting as a tool to monitor the conjugation protocol involving aminofunctionalized  $Y_2O_3: Er, Yb$  upconverter and biological molecules. ISAMN, 2009, Santo André - SP. Abstracts.

**29.** Gelamos, J. P.; Alvino, K. C. L.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Investigação da Conjugação entre Streptavidina e Nanopartículas Luminescentes Aminofuncionalizadas para Aplicação Biológica. 32<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2009, Fortaleza - CE. Livro de Resumos-Digital.

**30.** Gelamos, J. P.; Alvino, K. C. L.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Investigação da conjugação entre albumina e nanopartículas luminescentes aminofuncionalizadas com e sem a presença de sílica esférica. In: 31<sup>a</sup> Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2008, Águas de Lindóia - SP. Livro de Resumos-Digital.

**31.** Gelamos, J. P.; Laranja, M. L.; Alvino, K. C. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Up-converter Nanophosphor  $Y_2O_2S: Er, Yb$  Amino-functionalized Containing or Not Spherical Silica Conjugated with BSA. 15<sup>th</sup> International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter (ICL 08), 2008, Lion - França. Abstracts.

**32.** Alvino, K. C. L.; Souza, G. G.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Gelamos, J. P.; PIRES, A. M. Quantificação de Grupos  $NH_2$  pelo Método Potenciométrico de Nanopartículas Aminofuncionalizadas Aplicáveis Em Ensaio Biológicos. 31<sup>a</sup> Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2008, Águas de Lindóia - SP. Livro de Resumos-Digital.

**33.** Camacho, S. A.; Laranja, M. L.; Alvino, K. C. L.; Pires, A. M. Investigação da influência de surfactante na aminofuncionalização do luminóforo  $Y_2O_3: Er, Yb$  obtido pelo método Pechini. XV Encontro de Química da região Sul - SBQ Sul - UEPG, 2007, Ponta Grossa - PR. Livro de Resumos.

**34.** Gelamos, J. P.; Alvino, K. C. L.; Laranja, M. L.; Camacho, S. A.; Pires, A. M. Desenvolvimento de protocolo de conjugação de nanopartículas luminescentes funcionalizadas para aplicação biológica. XV Encontro de Química da Região Sul, 2007, Ponta Grossa - PR. Livro de Resumos - Digital.

#### **IV. Apresentação oral de trabalhos em Congressos**

1. Apresentação oral do trabalho “Estudos espectroscópicos do luminóforo  $Y_2O_3S:Er,Yb$  aminofuncionalizado contendo ou não sílica esférica” na Sessão Coordenada de Química Inorgânica da 31<sup>a</sup> Reunião Anual Sociedade Brasileira de Química - SBQ, 2008, Águas de Lindóia - SP.

#### **V. Experiência didática**

Estágio docência na disciplina de Química Geral Experimental para o curso de Química desenvolvido junto a FCT-UNESP, 2011 sob a supervisão da Profa. Dra. Ana Maria Pires.

*Este trabalho contou com o apoio financeiro da  
FAPESP (Processo n° 2011/05182-4)*

## **AGRADECIMENTOS**

*A Deus por ter me dado o dom da vida, por derramar sobre mim infinitas bênçãos e em especial a oportunidade de conquistar essa grande vitória.*

*A minha orientadora Ana Maria Pires, por toda sua paciência e compreensão, por me ensinar tudo o que sei como profissional e por sua contribuição imensa na minha formação como pessoa, tenho muito orgulho de ser um dos seus orientandos e espero um dia ser um pouquinho da pessoa maravilhosa que ela é, que de mim tem um carinho e admiração de mãe.*

*Ao meu co-orientador Sergio A. M. de Lima que muito contribuiu para o desenvolvimento do meu trabalho, sempre com ideias e visões diferenciadas.*

*Aos meus pais Amarildo Aparecido Laranja e Elenir Gussoni Laranja, por tudo que representam em minha vida; todos os esforços e sacrifícios para me proporcionar educação, saúde, lazer e o mais importante um amor imensurável, meu muito abrigado, amo vocês.*

*Ao meu irmão Miller que sempre me incentivou nos estudos e me apoiou principalmente na vinda para Presidente Prudente, te amo.*

*A minha irmã Adrielly por ser acima de tudo minha amiga, com quem eu sei que sempre poderei contar, te amo.*

*A minha namorada Claudia, que surgiu em minha vida para me dar luz e alegria, por estar ao meu lado nessa etapa tão difícil da minha vida sempre me apoiando e me dando carinho, saber que a tenho do meu lado me fortalece, te amo. A toda sua família que me acolheu como um filho.*

*A toda minha família, avós, tios, primos e sobrinhos, que sempre acreditaram em mim.*

*Aos meus amigos do LLUMES pelos momentos vividos no nosso laboratório apertadinho. Ao Diego pelas discussões que sempre terminavam com uma piada. Ao João e André pelo auxílio com os testes de conjugação. A Glenda pela amizade, companheirismo e medidas de MEV. A Sabrina e Filipe pelos auxílios e discussões. A Andreza e Josi que muito me ajudaram com as medidas e estadias no IQ de Araraquara. Ao Gabriel, que apesar de xarope sempre foi companheiro e prestativo. Ao pessoal do laboratório, Airton, Edy, Ariane e Alessandra que de uma forma ou de outra contribuíram para o meu trabalho, e aos quais eu tenho muito carinho.*

*Ao meu melhor amigo de graduação Fábio, exemplo de perseverança e honestidade.*

*A todos meus amigos da graduação em especial Fernanda e Samirys, pelos momentos de alegria e estudos que passamos juntos.*

*Aos meus amigos da Rep. Fura Zóio, Gallo, Shinji (que me ajudou muito com medidas de DRX e Análise Térmica), Miller, Ilton, Cristiano, Felipe e meu cachorro Bope, pelos momentos de alegria e descontração.*

*Aos meus amigos de Ouro Verde – SP, que apesar da distância sempre torceram por mim.*

*As professoras Maria de Lourdes C. C. da Silva e Ana Flora D. Vasconcelos do DFQB-Unesp Presidente Prudente pelo auxílio com as medidas de UV-Vis.*

*Ao professor Silvio Rainha Teixeira do DFQB-Unesp Presidente Prudente pelas medidas de DRX e Análise Térmica.*

*Aos professores Marco Cebim e Marian R. Davolos pelo auxílio nas medidas realizadas no IQ-Unesp Araraquara.*

*Ao professor Fernando Sígoli da Unicamp/Campinas pelas medidas de Análise Elementar.*

*Aos técnicos do Laboratório Didático, Gabriel, Sidney, Paulão e Murilo pela disposição em me auxiliar.*

*A FAPESP pelo aporte financeiro.*

*“A tarefa não é tanto ver aquilo que ninguém viu,  
mas pensar o que ninguém ainda pensou sobre  
aquilo que todos veem.”*

*Arthur Schopenhauer*

## RESUMO

Complexos de íons lantanídeos luminescentes tem se destacado em marcação biológica em função de sua alta eficiência de emissão atribuída ao “efeito antena”. A incorporação destes complexos em matrizes inorgânicas leva a formação de materiais híbridos orgânico-inorgânicos. Esse híbrido pode ser utilizado como marcador em ensaios biológicos desde que acoplado a moléculas de reconhecimento específico, p.e., o sistema avidina-biotina. Neste trabalho foi descrita a síntese e a caracterização do ligante SalenHSi (um tipo de base de Schiff), dos complexos Er(SalenHSi) e Eu(SalenHSi) e dos seus respectivos híbridos com matriz de sílica gel para potencial utilização como marcadores. A formação do ligante, dos híbridos e dos híbridos aminofuncionalizados foi comprovada por FTIR. Dados de titulação complexométrica indicaram estequiometria 3:1 (ligante:metal) no complexo Eu(SalenHSi). O diagrama de níveis de energia construído demonstrou a viabilidade de transferência de energia do ligante para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ . O complexo de  $\text{Er}^{3+}$  não é um bom emissor no visível, mas o de  $\text{Eu}^{3+}$  apresenta emissão no vermelho devido as seguintes transições:  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ), sendo uma única transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  indicando a presença de somente um sítio emissor sem centro de inversão. Os parâmetros  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $R_{02}$  e os valores de  $\tau$  e  $\eta$  foram determinados para o complexo Eu(SalenHSi) e a eficiência quântica estimada foi de 9,62%. Imagens de microscopia eletrônica de varredura indicaram uma modificação na morfologia dos complexos em função das formas de acondicionamento das amostras. Os testes preliminares de conjugação realizados com o híbrido aminofuncionalizado contendo  $\text{Eu}^{3+}$ , a proteína albumina e um *crosslinker* foram acompanhados por espectroscopia de absorção na região do UV-Vis, e os resultados obtidos demonstram uma efetiva conjugação do sistema, abrindo precedentes para testes futuros com o sistema de autorreconhecimento avidina-biotina.

Palavras-Chave: Híbridos orgânico-inorgânicos. Bases de Schiff. Európio(III).

## ABSTRACT

*Luminescent complexes of lanthanide ions have been applied in biological labeling because of their high emission efficiency assigned to the "antenna effect". The incorporation of these complexes in inorganic materials leads to the formation of organic-inorganic hybrid materials. Such material may be used in biological assays once it is coupled to specific molecules, i.e., the avidin-biotin system. This work describes the synthesis and characterization of the ligand SalenHSi (a type of Schiff base), the complex Er(SalenHSi) and Eu(SalenHSi) and their hybrids with silica gel matrix for potential use as biological labels. The formation of ligand, hybrids and hybrids aminofunctionalized was confirmed by FTIR. Complexometric titration data, and elementary analysis indicated the stoichiometry 3:1 (ligand:metal) for the complexes I. The energy level diagram demonstrated the feasibility of energy transfer from the ligand to  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Er}^{3+}$  ions. Spectroscopic studies performed indicated that  $\text{Er}^{3+}$  complex do not emit in the visible, on the other hand the  $\text{Eu}^{3+}$  complex exhibit red emission the following transitions:  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  and  $4$ ). The only  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  transition indicates the presence of a single site without inversion center. Yet for  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  was determined the  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ ,  $R_{02}$  parameters and the values of  $\tau$  and  $\eta$ , and the quantum efficiency value estimated as 9.62%. Images of scanning electron microscopy indicated a change in the morphology of the complex as a function of the storage forms of samples. Preliminary tests performed with the combination of the aminofunctionalized hybrid containing  $\text{Eu}^{3+}$ , the albumin protein and crosslinker were accompanied by absorption spectroscopy in the UV-Vis and the results suggest the effectiveness of the conjugation, opening precedents for future testing by using the self-recognition system avidin-biotin.*

*Keywords: Hybrid organic-inorganic. Schiff bases. Europium(III).*



## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Diagrama de níveis de energia representando a transferência de energia entre ligante-metal.....	27
<b>Figura 2</b> – Mecanismo de reação de formação de Bases de Schiff. ....	28
<b>Figura 3</b> - Representação das diferentes classes de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.	29
<b>Figura 4</b> – Estrutura dos “ <i>cross-linkers</i> ” citados no texto. ....	33
<b>Figura 5</b> - Fluxograma do procedimento de síntese dos complexos Er(SalenHSi), Eu(SalenHSi) ou Gd(SalenHSi). ....	37
<b>Figura 6</b> - Fluxograma do procedimento de síntese do híbrido orgânico-inorgânico Er(SalenH)/sílica. ....	38
<b>Figura 7</b> – Proposição esquemática das etapas de síntese do complexo Er(SalenHSi) e do híbrido Er(SalenH)/sílica. ....	39
<b>Figura 8</b> - Fluxograma do procedimento de síntese do híbrido orgânico-inorgânico através da incorporação dos complexos Er(SalenHSi) e Eu(SalenHSi) em sílica pelo Método Stöber modificado. ....	40
<b>Figura 9</b> – Fluxograma do procedimento de titulação complexométrica de retorno do complexo Eu(SalenHSi). ....	42
<b>Figura 10</b> - Fluxograma do procedimento de síntese de substituição das moléculas de H <sub>2</sub> O com 1,10-fenantrolina. ....	43
<b>Figura 11</b> – Fluxograma dos procedimentos de síntese para a obtenção do conjugado híbrido-albumina. ....	44
<b>Figura 12</b> – Proposição esquemática do conjugado híbrido-albumina obtido. ....	45
<b>Figura 13</b> – Níveis de energia eletrônico-molecular e principais transições eletrônicas possíveis. ....	50
<b>Figura 14</b> – Espectros de absorção na região do UV-Vis para os reagentes de síntese APTS, Salicilaldeído e para o ligante SalenHSi, todos diluídos em DMF. ....	52
<b>Figura 15</b> – Ampliação da região entre 366 e 500 nm dos espectros de absorção UV-Vis do APTS, salicilaldeído e do ligante SalenHSi. ....	52
<b>Figura 16</b> – Espectros FTIR de (a) APTS, (b) Salicilaldeído e (c) ligante SalenHSi. ....	54
<b>Figura 17</b> – Espectros FTIR dos reagentes APTS e Salicilaldeído e do ligante obtido SalenHSi. ....	57
<b>Figura 18</b> – Ampliação da região de interesse evidenciando a mudança de perfil dos espectros vibracionais na região entre 1625-1670 cm <sup>-1</sup> . ....	57

<b>Figura 19</b> – Espectros de absorção na região do UV-Vis do ligante SalenHSi e dos complexos Gd(SalenHSi), Eu(SalenHSi) e Er(SalenHSi).....	59
<b>Figura 20</b> – Ampliação da região entre 366 e 500 nm dos espectros de absorção UV-Vis do ligante SalenHSi e dos complexos Gd(SalenHSi), Eu(SalenHSi) e Er(SalenHSi). ....	60
<b>Figura 21</b> – Espectros vibracionais de absorção na região do IV do ligante SalenHSi e dos complexos Eu(SalenHSi), Gd(SalenHSi) e Er(SalenHSi).....	61
<b>Figura 22</b> – Ampliação da segunda região evidenciando o modo vibracional de estiramento do grupo C=N do ligante SalenHSi e dos complexos Eu(SalenHSi), Gd(SalenHSi) e Er(SalenHSi).....	62
<b>Figura 23</b> – Ampliação da terceira região evidenciando o modo vibracional de estiramento do grupo Cph-O do ligante SalenHSi e dos complexos Eu(SalenHSi), Gd(SalenHSi) e Er(SalenHSi).....	63
<b>Figura 24</b> – Ampliação da quarta região de interesse evidenciando o modo vibracional de estiramento do grupo Si-O-R do ligante SalenHSi e dos complexos Eu(SalenHSi), Gd(SalenHSi) e Er(SalenHSi). ....	64
<b>Figura 25</b> – Curvas Termogravimétricas dos complexos (a) Er(SalenHSi) e (b) Eu(SalenHSi), sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. e fluxo de ar 100 mL/min. ....	67
<b>Figura 26</b> – Difratograma de raios X do resíduo obtido após análise térmica do complexo Er(SalenHSi) e atribuição dos picos utilizando o programa de análise cristalográfica <i>Crystallographica Search Match</i> .....	68
<b>Figura 27</b> – Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho da 1,10-fenantrolina, EuSFen e Eu(SalenHSi). ....	70
<b>Figura 28</b> – Espectro de excitação do complexo Eu(SalenHSi) e da amostra EuSFen obtido no intervalo de 250 a 550 nm, fixando $\lambda_{em} = 614$ nm e utilizando fenda de excitação de 1,0 nm e de emissão de 2,0 nm, $\Delta\lambda = 0,5$ nm e tempo de integração de 0,5 segundos. ....	72
<b>Figura 29</b> – Espectros de emissão do complexo Eu(SalenHSi) e da amostra EuSFen com excitações em, (a) 330 nm, (b) 442 nm e (c) 464 nm, obtidos no intervalo de 550 a 750 nm e utilizando fenda de excitação de 2,0 nm e de emissão de 1,0 nm, $\Delta\lambda = 0,1$ nm e tempo de integração de 0,5 segundos. ....	73
<b>Figura 30</b> – Espectros de emissão com excitações em 292 e 425 nm da amostra EuSFen, obtidos no intervalo de 550 a 750 nm e utilizando fenda de excitação de 2,0 nm e de emissão de 1,0 nm, $\Delta\lambda = 0,2$ nm e tempo de integração de 0,2 segundos.....	75
<b>Figura 31</b> – Espectros de absorção por reflectância difusa normalizado dos complexos (a) Eu(SalenHSi) e (b) Er(SalenHSi). ....	76

<b>Figura 32</b> – Diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes.....	78
<b>Figura 33</b> – Espectro de emissão ( $\lambda_{ex} = 445$ nm) a 77 K do complexo Gd(SalenHSi). .....	80
<b>Figura 34</b> – Diagrama de níveis de energia calculados para os íons $Eu^{3+}$ e $Er^{3+}$ e energia do estado tripleto para o ligante SalenHSi.....	81
<b>Figura 35</b> – Espectro de excitação do complexo Eu(SalenHSi), obtido no intervalo de 250 a 550 nm, utilizando $\lambda_{em} = 614$ nm, fenda de excitação de 1,0 nm e de emissão de 2,0 nm, $\Delta\lambda = 0,1$ nm e tempo de integração de 0,5 segundos. ....	82
<b>Figura 36</b> – Espectros de emissão do complexo Eu(SalenHSi), obtidos no intervalo de 550 a 750 nm, utilizando fenda de excitação de 2,0 nm, fenda de emissão de 1,0 nm, $\Delta\lambda = 0,1$ nm e tempo de integração de 0,5 segundos, com excitações em 330, 442, 464 e 533 nm.....	83
<b>Figura 37</b> – Espectro de emissão a 77 K do complexo Eu(SalenHSi) da região entre 575 e 585 nm, com excitação em 433 nm, fenda de emissão de 0,5 nm e de excitação 2,0 nm, incremento de 0,01 nm e tempo de integração de 1 s.....	85
<b>Figura 38</b> - Tempo de vida do estado emissor $^5D_0$ do complexo Eu(SalenHSi) com $\lambda_{ex} = 464$ nm e $\lambda_{em} = 614$ nm. (a) Curva de decaimento exponencial e (b) linearização. ....	86
<b>Figura 39</b> - Espectros vibracionais de absorção na região do IV do ligante SalenHSi do complexo Er(SalenHSi) e do híbrido Er(SalenH)/sílica.....	91
<b>Figura 40</b> - Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos híbridos SMEu, SMEr e da amostra SM0.....	93
<b>Figura 41</b> – Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras SM0, SMEu e SMAEu.....	94
<b>Figura 42</b> – Ampliação da região entre 1350-400 $cm^{-1}$ do espectro das amostras SM0, SMEu e SMAEu. ....	95
<b>Figura 43</b> – Microscopia eletrônica de varredura do complexo Eu(SalenHSi) purificado (a) 1ª síntese: após período de armazenamento sem maiores cuidados, (b) 2ª síntese: após período de armazenamento em dessecador sob vácuo e (c) 3ª síntese: logo após o processo de purificação. ....	96
<b>Figura 44</b> – Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos obtidos nas sínteses com diferentes condições de armazenamento. ....	97
<b>Figura 45</b> – Microscopia eletrônica de varredura do híbrido orgânico-inorgânico aminofuncionalizado SMAEu. ....	98
<b>Figura 46</b> – Espectros de EDS das amostras (a) Eu(SalenHSi) e (b) SMAEu.....	99
<b>Figura 47</b> – Espectro de excitação no intervalo de 250 a 550 nm fixando emissão $\lambda_{em} = 614$ nm do híbrido SMEu com $f_{ex}$ : 2,5 nm, $f_{em}$ : 2,5 nm, $\Delta\lambda = 0,2$ nm e tempo de integração de 0,2	

segundos e do híbrido aminofuncionalizado com $f_{ex}$ : 1,0 nm, $f_{em}$ : 2,0 nm, $\Delta\lambda = 0,5$ nm e tempo de integração de 0,5 segundos. ....	101
<b>Figura 48</b> – Espectros de emissão do híbrido SMEu, obtidos no intervalo de 550 a 740 nm, utilizando fenda de excitação: 2,0 nm, fenda de emissão: 1,0 nm, $\Delta\lambda = 0,2$ nm e tempo de integração de 0,2 segundos, com excitações em 278, 373 e 464 nm.....	103
<b>Figura 49</b> - Espectros de emissão do híbrido aminofuncionalizado SMAEu, obtidos no intervalo de 550 a 750 nm, utilizando fenda de excitação: 2,0 nm, fenda de emissão: 1,0 nm, $\Delta\lambda = 0,2$ nm e tempo de integração de 0,2 segundos, com excitações em 278, 358, 464 e 490 nm. ....	103
<b>Figura 50</b> – Titulação potenciométrica dos grupos $NH_2$ do híbrido SMAEu (a) e primeira derivada (b).....	106
<b>Figura 51</b> – Reações esquemáticas para o teste de conjugação entre o híbrido aminofuncionalizado e a proteína albumina utilizando o crosslinker EDC. ....	108
<b>Figura 52</b> – Espectros de absorção na região do UV-Vis dos reagentes puros e conjugados em tampão PBS, (a) região de 190-240 e (b) 240-340. ....	109

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Dados dos reagentes utilizados nas sínteses. ....	36
<b>Tabela 2</b> - Condições de síntese para a incorporação dos complexos Er(SalenHSi) e Eu(SalenHSi) em sílica pelo Método Stöber modificado.....	41
<b>Tabela 3</b> – Resumo das amostras obtidas com suas principais características. ....	46
<b>Tabela 4</b> – Posições das bandas de absorção na região do UV-Vis. ....	59
<b>Tabela 5</b> – Porcentagens de íons $\text{Eu}^{3+}$ determinadas por titulação complexométrica de retorno e valores teóricos para algumas estequiometrias propostas.....	66
<b>Tabela 6</b> – Valores teóricos e determinados pelas curvas termogravimétricas do número de moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ na esfera de coordenação dos complexos Er(SalenHSi) e Eu(SalenHSi). .	69
<b>Tabela 7</b> – Máximos de absorção observados nos espectros de reflectância difusa para os complexos Er(SalenHSi) e Eu(SalenHSi) e suas respectivas atribuições. ....	79
<b>Tabela 8</b> – Valores experimentais das área integrada (I) e baricentro ( $\sigma$ ) das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ (J =1, 2 e 4) para o complexo Eu(SalenHSi). ....	89
<b>Tabela 9</b> - Valores dos parâmetros de intensidade, taxas de decaimento total, radiativa e não-radiativa e eficiência quântica para o complexo Eu(SalenHSi). ....	89
<b>Tabela 10</b> - Tempos de vida ( $\tau$ ), eficiência quântica (n), taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ), taxa total de decaimento radiativo ( $A_{\text{tot}}$ ), e parâmetros experimentais de intensidade ( $\Omega_2$ e $\Omega_4$ ), em unidades de $10^{-20} \text{ cm}^2$ determinados por CHEN, Y. et. al.(2010) <sup>23</sup> e entre parênteses os determinados em nosso trabalho para comparação. ....	90
<b>Tabela 11</b> – Comparação das posições de excitação das amostras Eu(SalenHSi), SMEu e SMAEu. ....	102
<b>Tabela 12</b> – Valores calculados para as relações de intensidade $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2 / ^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ dos espectros de emissão das amostras Eu(SalenHSi), EuSFen, SMEu e SMAEu. ....	105
<b>Tabela 13</b> – Dados obtidos da titulação potenciométrica relativos aos grupos $\text{NH}_2$ . ....	107

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>25</b>
<b>1.1 Propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos</b> .....	<b>25</b>
<b>1.2 Complexos de íons lantanídeos</b> .....	<b>26</b>
1.2.1 Ligantes do tipo Bases de Schiff .....	27
<b>1.3 Híbridos orgânico-inorgânicos</b> .....	<b>28</b>
<b>1.4 Imunoensaio em biologia e medicina</b> .....	<b>31</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>34</b>
<b>3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	<b>36</b>
<b>3.1 Reagentes utilizados nas sínteses</b> .....	<b>36</b>
<b>3.2 Síntese do ligante SalenHSi e dos complexos Er(SalenHSi), Eu(SalenHSi) e Gd(SalenHSi)</b> .....	<b>36</b>
<b>3.3 Síntese do híbrido Er(SalenH)/Sílica pelo Método Sol-gel modificado</b> .....	<b>38</b>
<b>3.4 Síntese dos híbridos por incorporação dos complexos Er(SalenHSi) e Eu(SalenHSi) em sílica pelo Método Stöber modificado</b> .....	<b>39</b>
<b>3.5 Síntese do híbrido aminofuncionalizado por incorporação do complexo Eu(SalenHSi) em sílica pelo Método Stöber modificado</b> .....	<b>40</b>
<b>3.6 Titulação complexométrica de retorno</b> .....	<b>41</b>
<b>3.7 Substituição de moléculas de H<sub>2</sub>O por 1,10-fenantrolina</b> .....	<b>42</b>
<b>3.8 Quantificação dos grupos amino no híbrido aminofuncionalizado SMAEu por titulação potenciométrica</b> .....	<b>43</b>
<b>3.9 Conjugação do híbrido aminofuncionalizado SMAEu com a proteína albumina utilizando o <i>cross-linker</i> EDC (N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida)</b> .....	<b>44</b>
<b>3.10 Resumo das amostras obtidas</b> .....	<b>46</b>
<b>4. CARACTERIZAÇÕES</b> .....	<b>47</b>
<b>4.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)</b> .....	<b>47</b>
<b>4.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)</b> .....	<b>47</b>
<b>4.3 Análise térmica – Termogravimetria (TG)</b> .....	<b>47</b>
<b>4.4 Difração de Raios X</b> .....	<b>48</b>
<b>4.5 Espectroscopia de absorção por reflectância difusa</b> .....	<b>48</b>
<b>4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência</b> .....	<b>48</b>
<b>4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	<b>49</b>
<b>4.8 Energia Dispersiva de Raios X</b> .....	<b>49</b>

4.9 Titulação Potenciométrica .....	49
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>50</b>
5.1 Estudo por Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis da formação do ligante SalenHSi.....	50
5.2 Estudo por Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho da formação do ligante SalenHSi. ....	53
5.3 Estudo por Espectroscopia de Absorção no UV-Vis da formação dos complexos Er(SalenHSi), Eu(SalenHSi) e Gd(SalenHSi). ....	58
5.4 Estudo por Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho da formação dos complexos Er(SalenHSi), Eu(SalenHSi) e Gd(SalenHSi). ....	61
5.5 Determinação da estequiometria do complexo Eu(SalenHSi) por Titulação Complexométrica de retorno.....	65
5.6 Estudo por Análise Termogravimétrica (TG) dos complexos Er(SalenHSi) e Eu(SalenHSi).....	66
5.7 Estudo por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho da substituição de moléculas de H <sub>2</sub> O por 1,10-fenantrolina.....	70
5.8 Estudo por Espectroscopia de Fotoluminescência da substituição de moléculas de H <sub>2</sub> O por 1,10-fenantrolina no complexo Eu(SalenHSi) .....	71
5.9 Determinação do diagrama de níveis de energia dos complexos Eu(SalenHSi) e Er(SalenHSi) .....	75
5.10 Estudo por Espectroscopia de Fotoluminescência das propriedades ópticas do complexo Eu(SalenHSi).....	81
5.10.1 Espectros de excitação e de emissão do complexo Eu(SalenHSi).....	82
5.10.2 Tempo de vida do estado excitado do complexo Eu(SalenHSi).....	85
5.10.3 Parâmetros de intensidade do complexo Eu(SalenHSi).....	87
5.11 Estudo por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho da formação do híbrido Er(SalenH)/sílica obtido pelo Método Sol-Gel modificado....	91
5.12 Estudo por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho da formação dos híbridos SMER e SMEu.....	92
5.13 Estudo por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho da formação do híbrido aminofuncionalizado SMAEu. ....	94
5.14 Estudo da morfologia do complexo Eu(SalenHSi) e do híbrido orgânico-inorgânico aminofuncionalizado SMAEu. ....	96

5.15	Análise por Energia Dispersiva de Raios X da composição do complexo Eu(SalenHSi) e do híbrido orgânico-inorgânico aminofuncionalizado SMAEu. ....	99
5.16	Estudo por Espectroscopia de Fotoluminescência das propriedades ópticas do híbrido SMEu e do híbrido aminofuncionalizado SMAEu. ....	100
5.17	Quantificação dos grupos NH <sub>2</sub> no híbrido aminofuncionalizado SMAEu. ....	106
5.18	Teste de conjugação entre o híbrido orgânico-inorgânico aminofuncionalizado SMAEu e a proteína albumina utilizando o crosslinker EDC. ....	107
6.	CONCLUSÕES.....	111
7.	PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS .....	115
8.	AGRADECIMENTOS .....	116
9.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	117



# 1. INTRODUÇÃO

## 1.1 Propriedades espectroscópicas dos íons lantanídeos

Os elementos lantanídeos estão compreendidos entre os elementos de número atômico 57 e 71, e apresentam como característica o preenchimento do subnível  $4f$  (exceto lantânio) e estado de oxidação mais comum  $3+$ . Estes elementos apresentam a tendência da diminuição do raio iônico com o aumento do número atômico devido à baixa eficiência na blindagem quando são adicionados elétrons no mesmo subnível  $f$ , essa tendência recebe o nome de contração lantanídica.

Devido sua configuração  $[\text{Xe}]4f^n$ , que no caso do estado de oxidação  $3+$ ,  $n$  assume valores de 1 a 14 do  $\text{Ce}^{3+}$  ao  $\text{Lu}^{3+}$ , os elétrons mais externos dos orbitais  $4f$  possuem blindagem do ambiente químico pelos elétrons das subcamadas preenchidas  $5s$  e  $5p$ , sendo, portanto as propriedades eletrônicas desses íons pouco afetadas pelo ambiente químico<sup>1,2</sup>.

Os elétrons do subnível  $4f^n$  sofrem pequena influência dos efeitos do campo ligante e os acoplamentos são do tipo: campo central, acoplamento orbital  $d$  e  $f$  ( $10^5 \text{ cm}^{-1}$ ), repulsão intereletrônica (Russel-Saunders) ( $10^4 \text{ cm}^{-1}$ ), acoplamento spin-orbital ( $10^3 \text{ cm}^{-1}$ ) e campo cristalino ( $10^2 \text{ cm}^{-1}$ ), desta forma, os termos espectroscópicos tem forma geral  $^{2S+1}L_J$ , onde  $J = |L-S|, \dots, L+S$ .

A intensidade das transições entre os estados excitados e os de menor energia depende diretamente do mecanismo envolvido nestas transições, que podem ser basicamente de dois tipos: dipolo magnético (DM), que obedecem as regras de seleção  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L = 0$  e  $\Delta J = 0, \pm 1$  e dipolo elétrico (DE), que obedecem as regras de seleção  $\Delta S = 0$ ,  $\Delta L \leq 6$ ,  $\Delta J \leq 6$ ,  $\Delta J = 2, 4, 6$  se  $J$  ou  $J' = 0$  (exceto para  $0 \leftrightarrow 0$ ). Se a probabilidade dependente deste mecanismo for grande, a transição é denominada permitida e é acompanhada de emissão intensa. Se a probabilidade da transição é muito pequena ou nula, esta é denominada proibida e apresenta menor intensidade<sup>3</sup>.

A regra de Laporte prevê que transições entre diferentes subníveis, por exemplo,  $s-p$  e  $f-d$ , são permitidas, enquanto que transições dentro do mesmo subnível,  $p-p$  ou  $f-f$  são proibidas. Já pela regra de spin permite transição entre estados de mesma multiplicidade como no caso da transição entre os estados  $^5D$  e  $^5L$  são consideradas permitidas, enquanto que, transições entre os estados  $^5D$  e  $^7F$ , por exemplo são proibidas. Tanto o processo de excitação quanto o de emissão dos lantanídeos ocorrem devido a transições intraconfiguracionais  $f-f$ .

Estas transições são proibidas pela regra de Laporte ( $\Delta L = \pm 1$ ) e de spin ( $\Delta S = 0$ ) e, portanto possuem baixa absorvidade molar,  $\sim 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , e apresentam-se na forma de linhas finas devido ao grande deslocamento de Stokes. Porém, estas transições ocorrem devido a misturas de estados, que causam os chamados relaxamentos das regras de seleção. Uma vez que há baixa intensidade de absorção de energia a emissão também é relativamente de baixa intensidade<sup>4</sup> quando comparadas a transições permitidas por Laporte e/ou Spin.

## 1.2 Complexos de íons lantanídeos

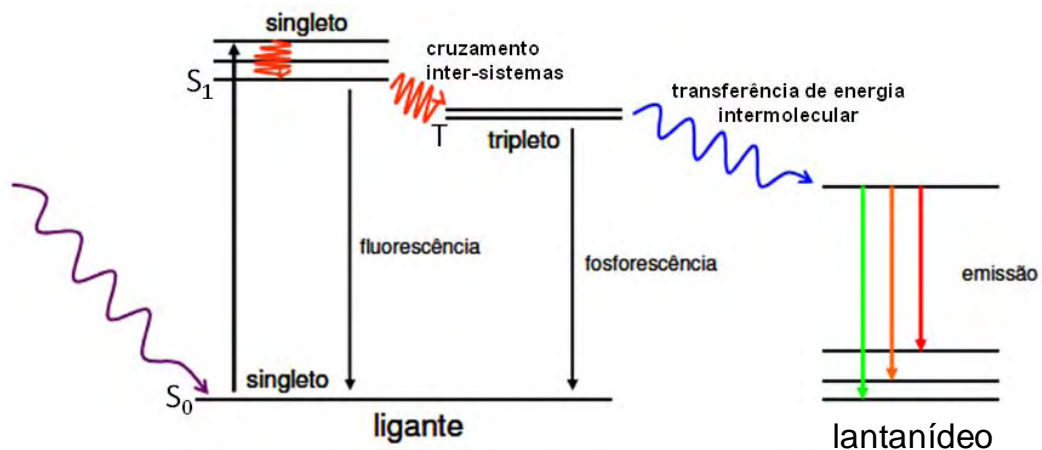
Materiais luminescentes ou luminóforos possuem como principal propriedade a capacidade de converter certos tipos de excitações, como por exemplo, ultravioleta, infravermelho, raios X, entre outras, em radiação de energia diferente, por exemplo, visível.<sup>5</sup> Sendo assim, a maior parte de suas aplicações está voltada para dispositivos de emissão em geral, como lâmpadas fluorescentes, radiologia médica, cintiladores, tubos para raios catódicos, lasers, guias de onda<sup>6</sup> e na área biológica, entre outras finalidades, a aplicação como marcadores em imunoenaios<sup>7, 8, 9</sup>.

Devido às suas propriedades luminescentes únicas, como o elevado rendimento quântico, grande deslocamento Stokes, estreitas linhas de emissão, e longo tempo de vida de estado excitado (100 a 1000  $\mu\text{s}$ ), complexos de lantanídeos tem sido amplamente utilizados na preparação de marcadores para imunoenaios<sup>7, 10</sup>. Em geral, essas excelentes propriedades luminescentes são atribuídas à transferência de energia intramolecular entre os ligantes e os íons lantanídeos<sup>11</sup>, que é chamado de “efeito antena”<sup>12, 13</sup>, ou seja, a energia de excitação é primeiramente absorvida pelo ligante, que pode relaxar ao estado fundamental por transições radiativas e não-radiativas ou para estados tripleto por cruzamento inter-sistemas. A energia do estado tripleto do ligante pode decair ao estado fundamental gerando fosforescência ou pode ser transferida para o íon lantanídeo por transferência de energia intermolecular e o seu estado excitado é despopulado ocorrendo sua emissão característica por decaimento radiativo para o estado fundamental<sup>13</sup>.

Para que o nível emissor do íon lantanídeo seja populado é necessário que o estado tripleto do ligante possua energia próxima, no entanto, um pouco superior a algum nível emissor do íon lantanídeo, no caso do európio(III), por exemplo, próximo aos níveis  $^5\text{D}$ . Se o estado tripleto for energeticamente muito próximo ou abaixo do estado emissor do íon lantanídeo, é favorecida a retrotransferência, e assim o que se observa são os fenômenos de

fosforescência (transição proibida pela regra de seleção de Laporte ( $T \rightarrow S_0$ )), fluorescência ( $S_1 \rightarrow S_0$ ) ou processos não-radiativos. Dessa forma, a determinação da posição do nível tripleto é indispensável no estudo de ligantes com potencial aplicação em complexos de lantanídeos<sup>4, 13</sup>. O diagrama de Jablonski, Figura 1, esquematiza esses processos de maneira geral.

**Figura 1** – Diagrama de níveis de energia representando a transferência de energia entre ligante-metal.



**Fonte:** Extraído de MONTEIRO, J. H. S. K. (2010)<sup>4</sup>.

Com relação ao arranjo espacial, percebe-se uma diferença acentuada dos íons lantanídeos no estado de oxidação 3+ em relação aos demais íons metálicos trivalentes. Como os íons lantanídeos 3+ são maiores, há um aumento da possibilidade de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns.

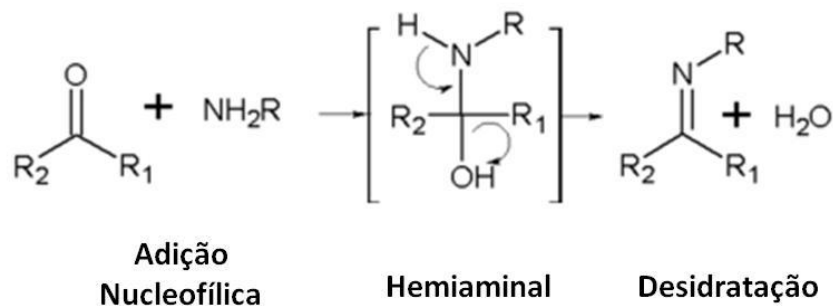
Os lantanídeos são classificados de acordo com os conceitos de Pearson como ácidos duros; por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores.

### 1.2.1 Ligantes do tipo Bases de Schiff

Em 1864 Hugo Schiff descreveu a condensação entre um aldeído e uma amina levando a formação de um composto que ele denominou de base de Schiff. O mecanismo reacional de obtenção desses compostos é do tipo adição nucleofílica e esta exemplificada na Figura 2. Esses compostos são capazes de coordenar metais através do nitrogênio da imina e

de outro grupo, geralmente oxigênio, situado no aldeído de origem<sup>14, 15</sup>; atualmente as bases de Schiff são consideradas “ligantes privilegiados”, por serem capazes de estabilizar diversos metais em vários estados de oxidação<sup>15</sup> e por se tratarem de bases duras coordenam com facilidade íons lantanídeos 3+. Uma classe muito especial de Bases de Schiff é obtida quando se realiza a condensação de salicilaldeídos ou seus derivados com 1,2-diaminas; sendo conhecidos como “Salen”, estes compostos são muito parecidos com as porfirinas com relação aos sítios ligantes, no entanto, são mais facilmente preparados e custam relativamente menos<sup>14, 15</sup>.

**Figura 2** – Mecanismo de reação de formação de Bases de Schiff.



Fonte: SOLOMONS, T.W.G. (2006).<sup>16</sup>

### 1.3 Híbridos orgânico-inorgânicos.

A incorporação de íons lantanídeos, sendo que o mais estudado é o  $\text{Eu}^{3+}$ , complexados em ligantes do tipo base de Schiff<sup>17</sup>,  $\beta$ -dicetonas, ácidos carboxílicos aromáticos e ligantes heterocíclicos em estruturas de sílica gel, dando origem a materiais luminescentes híbridos orgânico-inorgânicos, tem sido amplamente descrita em estudos<sup>18, 19</sup>. O interesse no estudo e desenvolvimento desses materiais é devido à suas propriedades únicas, já que combinam características dos componentes orgânicos e inorgânicos<sup>20</sup>, como, altas absorvidades molares e estabilidade térmica.

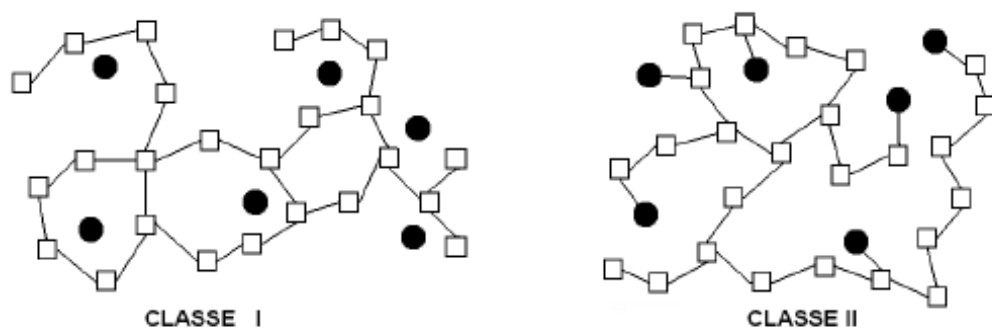
O método mais utilizado na obtenção de materiais híbridos é o sol-gel<sup>17, 18</sup>, que pode ser realizado através de duas rotas. Na primeira a obtenção do material híbrido é realizada através de uma dopagem direta entre a sílica gel e os complexos de lantanídeos ou corantes orgânicos; assim, há apenas interações fracas existentes entre as partes orgânicas e inorgânicas. Na segunda, o complexo de lantanídeo é ligado covalentemente à matriz de sílica.

De acordo com a natureza das ligações e/ou interações existentes entre os componentes orgânicos e inorgânicos, os materiais híbridos podem ser classificados da seguinte forma:

- Classe I - correspondendo a todos os sistemas onde os componentes orgânicos e inorgânicos interagem através de ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals ou ligações iônicas,
- Classe II - a qual pelo menos uma fração dos componentes orgânicos e inorgânicos está ligada de forma covalente<sup>21, 22, 23</sup>.

Na Figura 3 se tem uma representação esquemática das duas classes de materiais híbridos.

**Figura 3** - Representação das diferentes classes de materiais híbridos orgânico-inorgânicos.



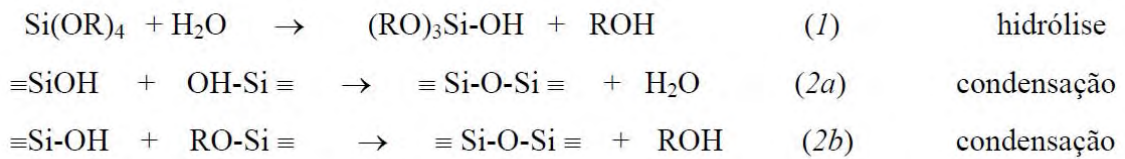
**Fonte:** Extraída de BENVENUTTI, E. V. (2009)<sup>21</sup>.

A simples dopagem da sílica gel com os complexos incorpora muitos problemas ao híbrido obtido, tais como a agregação das moléculas orgânicas, uma dispersão heterogênea dos componentes e a lixiviação do complexo, características que não são observadas quando o complexo de lantanídeo está ligado covalentemente à sílica<sup>17, 18</sup>.

A síntese de partículas de sílica esféricas e monodispersas foi descrito primeiramente por Stöber. Estas partículas foram preparadas a partir da hidrólise e condensação de tetraetilortossilicato (TEOS) em uma mistura de água, álcool e amônia<sup>24</sup>. O tamanho e a homogeneidade final das partículas de sílica produzidas a partir do método proposto por Stöber dependem da (1) concentração de TEOS, (2) concentração de amônia, (3)

concentração de água, (4) temperatura em que se processa a reação e (5) qual álcool é utilizado como solvente<sup>25</sup>. A reação pode ser realizada em condições ácidas, porém condições básicas são em geral mais utilizadas<sup>26, 27</sup>.

Nas reações dos alcóxidos de silício a hidrólise ocorre por mecanismo  $SN_2$  e, nesta etapa, são formados os grupos silanóis (Si-OH), enquanto que na condensação são formados os grupos siloxanos (Si-O-Si)<sup>28</sup>. As três principais reações que podem ser usadas para descrever a formação de sílica a partir de um alcoxisilano estão descritas nas equações (1) e (2):



onde R é um grupo alquil. Os mecanismos envolvidos durante a transição sol gel são bastante complexos, pois muitas das reações de condensação ocorrem simultaneamente às reações de hidrólise<sup>28</sup>.

Desde o desenvolvimento da cromatografia de afinidade bioespecífica, a imobilização de biomoléculas em matrizes insolúveis tem sido assunto de muitas pesquisas. Recentemente, a conjugação de biomoléculas a nano partículas inorgânicas tem recebido mais atenção. Os principais requisitos para a imobilização são a produção de uma ligação estável entre a matriz e as biomoléculas e a manutenção das características específicas das espécies imobilizadas<sup>29</sup>, como a atividade biológica e a especificidade perante outras moléculas, quando se tratar de moléculas de autoreconhecimento.

A sílica não cristalina apresenta-se em unidades tetraédricas  $\text{SiO}_4$  distribuídas aleatoriamente e unidas por pontes de siloxanos em seu interior, contendo grupos silanóis vicinais e geminais dispersos na superfície, os quais são sensíveis às reações que possibilitam as modificações químicas desta matriz com grupos funcionais<sup>30</sup>. Atualmente já se encontra comercialmente silanos que apresentam certos grupos funcionais em sua estrutura, tais como Cl, SH e  $\text{NH}_2$ , colocando a sílica em uma posição de destaque como matriz para a imobilização de biomoléculas, sendo esses grupos funcionais presentes na superfície da sílica os responsáveis pela conjugação. A presença do grupo funcional amina é especialmente utilizada em conjugações com biomoléculas empregando agentes de ligação cruzada, “cross-linkers”, específicos<sup>31</sup>. Os silanos contendo esse grupo são importantes também na preparação de híbridos orgânico-inorgânicos, onde os complexos obtidos através de reações de

condensação levando a formação de Bases de Schiff ficam ligados covalentemente a rede inorgânica através do átomo de nitrogênio.

#### 1.4 Imunoensaio em biologia e medicina

Dentre os ensaios biológicos, aqueles que envolvem os testes sorológicos para detecção e quantificação de antígenos ou anticorpos utilizando reagentes específicos são denominados de imunoensaios. Nesta categoria, o ensaio pode utilizar reagentes marcados ou não. Sem reagentes marcados a sensibilidade de detecção é menor, pois se utiliza de processos de precipitação e aglutinação para gerarem grandes complexos antígeno – anticorpo para a sua detecção. Em ensaios com reagentes marcados, ocorre a amplificação do sinal, aumentando desta forma a sensibilidade de detecção. Os marcadores comumente utilizados e pesquisados são do tipo radioativo, enzimático, fluorescente, quimiluminescentes, dentre outros<sup>32,33</sup>.

Os íons lantanídeos apresentam ampla importância em estudos com sistemas biológicos, principalmente como agentes de contraste e na detecção de funções celulares *in vivo* para elucidação estrutural e funcional de enzimas e proteínas. Os estudos de novas aplicações biomédicas dos íons lantanídeos têm sido o enfoque de muitos pesquisadores nos últimos anos, sendo a sensibilidade de detecção relacionada com o tipo de marcador utilizado e a qualidade e tipo de equipamento utilizado para detectá-lo<sup>34</sup>.

Marcadores luminescentes são uma excelente alternativa aos radioisótopos, devido ao alto custo e periculosidade destes últimos. O método imunológico baseado no uso de marcadores luminescentes é também usualmente denominado fluoroimunoensaio. Neste método o marcador luminescente é acoplado quimicamente a um anticorpo, o qual se liga de uma forma específica a uma dada biomolécula. Desta forma, a presença de luminescência pode ser relacionada à presença de certas moléculas ou organismos, possibilitando sua detecção.

Levando em consideração que toda a determinação através do método de fluoroimunoensaio deve ser realizada em sistemas aquosos, é necessário que os íons lantanídeos estejam protegidos do ambiente externo ao qual se encontram, caso contrário sua luminescência é fortemente suprimida pelas moléculas de água. Desta forma, é necessária a inserção desses íons em sistemas que o isolem do meio, sendo o estudo do uso de quelatos e híbridos orgânico-inorgânicos importantes para a obtenção de compostos para este tipo de aplicação.

Nos imunoenaios que envolvem reagentes marcados faz-se necessário então a conjugação de diversos tipos de moléculas, como por exemplo, conjugação entre moléculas de autorreconhecimento e luminóforo, para tal é comum o uso de agentes de ligação cruzada (*cross-linkers*), sendo esses reagentes os responsáveis por unir quimicamente as moléculas de interesse por meio de ligação covalente. Os reagentes do tipo *cross-linker* contêm terminais reativos para grupos funcionais específicos em proteínas ou outras moléculas e podem ser do tipo homobifuncional, heterobifuncional ou comprimento zero (*zero-length*).<sup>35</sup>

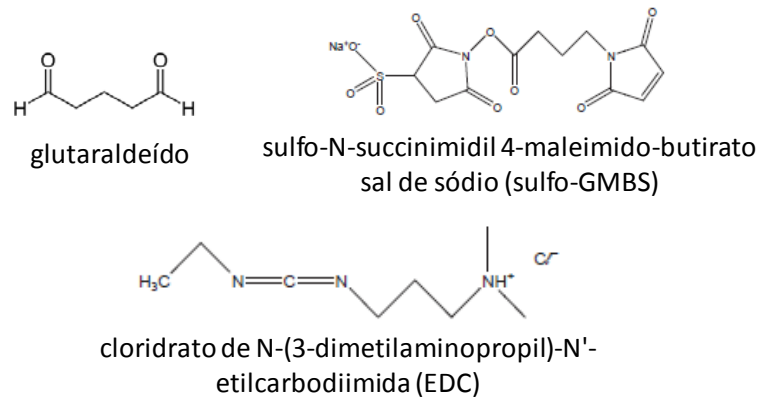
*Cross-linkers* do tipo homobifuncional são caracterizados por possuírem dois grupos reativos idênticos em suas moléculas, sendo geralmente utilizado em reações de única etapa (*one step*)<sup>36</sup>; a desvantagem apresentada por esse tipo de reagente é a possibilidade de autoconjugação, ligação cruzada intramolecular e/ou polimerização<sup>37</sup>, sendo sempre necessário a utilização do *cross-linker* em excesso e posteriores etapas de lavagens para minimizar esse problema<sup>34</sup>. Um exemplo desse tipo de *cross-linker* é o glutaraldeído.

Já o *cross-linker* heterobifuncional apresenta dois grupos reativos diferentes em sua molécula permitindo conjugações sequenciais, ajudando a minimizar os problemas citados anteriormente com o homobifuncional. Sua utilização é vantajosa quando a modificação de aminas é problemática, pois se estiverem presentes nos locais ativos de proteínas a modificação pode conduzir à perda de atividade. Outros grupos funcionais tais como o sulfídrico, carboxílico, fenólicos e carboidratos, podem ser alvos mais apropriados. Em uma conjugação de duas etapas (*two-step*) permitem que uma proteína tolerante a modificação de suas aminas seja acoplada a outra ou, ainda, a uma molécula diferente que tenha grupos de acesso distintos<sup>34, 38</sup>. Um exemplo desse tipo de *cross-linker* é o sulfo-N-succinimidil 4-maleimido-butilato sal de sódio (Sulfo-GMBS).

*Cross-linkers* do tipo *zero-length* representam uma classe especial de compostos, sendo semelhantes aos outros reagentes de ligação cruzada, citados anteriormente, em termos de função, embora sua ação induza a uma ligação de dois grupos químicos intrínsecos das moléculas sem a introdução de material extrínseco. Assim, durante a reação de ligação cruzada, os átomos dos reagentes são eliminados, encurtando a distância entre os sítios ligados<sup>34</sup>. Um exemplo desse tipo de *cross-linker* é o cloridrato de N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (EDC). Na Figura 4 se tem as estruturas dos *cross-linkers* citados acima.



**Figura 4** – Estrutura dos “*cross-linkers*” citados no texto.



Em protocolos de conjugação estudados por GELAMOS, J. P. (2011)<sup>34</sup> com diferentes “*cross-linkers*”, verificou-se algumas vantagens no emprego do EDC, tais como, realização da conjugação a temperatura ambiente, menor tempo de reação e resultados semelhantes aos demais, sendo assim, o “*cross-linker*” EDC foi escolhido para os testes de conjugação com o híbrido orgânico-inorgânico.

## 2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como proposta central a investigação de sistemas híbridos orgânico-inorgânicos, contendo íons lantanídeos, para estudo da sua viabilidade como marcadores luminescentes em imunoenaios. Os centros emissores escolhidos são os íons lantanídeos  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$ , complexados em um ligante do tipo Base de Schiff (SalenHSi) incorporados em uma rede inorgânica de sílica para a obtenção do híbrido orgânico-inorgânico. É proposta também a preparação do complexo com o íon lantanídeo  $\text{Gd}^{3+}$  que servirá para a determinação da energia do estado tripleto do ligante, já que seu primeiro estado emissor está localizado em torno de  $32000 \text{ cm}^{-1}$ , não possuindo assim níveis ressonantes em energia com o ligante.

Desta forma, o trabalho visa, a partir da adaptação de método descrito por LUO, Y. et al., 2007<sup>17</sup>, realizar estudos das propriedades do ligante SalenHSi, dos complexos Er(SalenHSi) e Eu(SalenHSi) e dos seus respectivos híbridos orgânico-inorgânicos, os quais serão avaliados quanto à sua potencialidade como marcadores.

O sistema híbrido mais promissor, aquele que apresente o grupo funcional amina e tenha intensidade de emissão satisfatória, será submetido a testes de conjugação com a proteína albumina, a partir da adaptação de protocolo já desenvolvido no grupo de Pesquisa<sup>34</sup>. Nestes testes, inicialmente será utilizada a proteína Albumina, devido ao seu baixo custo, para os estudos preliminares, a qual será conjugada ao sistema híbrido a partir da atuação do *cross-linker* (*zero-length*), N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (EDC). O sucesso ou não da adaptação do protocolo ao sistema híbrido será a condição primária para que o mesmo possa ser futuramente aplicado ao sistema de auto-reconhecimento biotina-avidina, como perspectiva desta dissertação de mestrado.

Como objetivos específicos têm-se as seguintes propostas:

- Sintetizar o ligante SalenHSi através de uma reação de condensação entre salicilaldeído e 3-aminopropiltrióxissilano (APTS);
- Complexar íons  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Gd}^{3+}$  com o ligante preparado, a partir de soluções etanólicas dos nitratos hidratados dos íons;
- Promover a polimerização da sílica em torno dos complexos Er(SalenHSi) e Eu(SalenHSi) a partir da adaptação dos métodos Sol-gel convencional e Stöber, utilizando TEOS e/ou TEOS/APTS, aproveitando como pontos de polimerização a

própria extremidade do ligante SalenHSi, que é composta pela parte hidrolisável da molécula de APTS, obtendo assim híbridos orgânico-inorgânicos de Classe II.

- Efetuar durante cada etapa do processo de síntese dos híbridos, caracterizações pertinentes para o entendimento e estudo dos processos de formação, como caracterizações estruturais, moleculares, espectroscópicas e morfológicas, ou seja, DRX (Difração de Raios X), FTIR (Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho), UV-Vis (Espectroscopia de Absorção no UV-Vis), Espectroscopia de Absorção por Reflectância Difusa e Espectroscopia de Fotoluminescência com excitação no UV-Vis, Análise Elementar, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectrometria de Energia Dispersiva de Raios X (EDS), entre outras.
- Promover uma tentativa de substituição de moléculas de H<sub>2</sub>O no complexo Eu(SalenHSi) pelo ligante 1,10-fenantrolina para se verificar a possibilidade da presença de tais moléculas de água na esfera de coordenação do íon Eu<sup>3+</sup>, que podem suprimir a luminescência.
- Adaptar protocolo de conjugação entre o sistema híbrido aminofuncionalizado e a proteína Albumina utilizando como reagente de ligação cruzada o EDC. O monitoramento dos sistemas antes e após conjugação será feito por Espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-Vis para comprovar a efetiva conjugação.

### 3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Reagentes utilizados nas sínteses

**Tabela 1** – Dados dos reagentes utilizados nas sínteses.

Nome	Fórmula Molecular	Massa Molecular / g.mol <sup>-1</sup>	Procedência
Hidróxido de amônio 25 %	NH <sub>4</sub> OH	35,04	Vetec
Óxido de érbio 99,9 %	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	382,56	Aldrich
Óxido de európio 99,99 %	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	351,93	Aldrich
Óxido de gadolínio 99,99 %	Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	362,50	Aldrich
Salicilaldeído 98,0 %	C <sub>7</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	122,12	Aldrich
APTS 99,0 %	H <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	221,37	Aldrich
TEOS 98 %	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub>	208,33	Aldrich
Etanol 99,8%	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	46,07	Vetec
Ácido nítrico 65,0%	HNO <sub>3</sub>	63,01	F. Maia
Dimetilformamida 99,8%	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> NO	73,10	Vetec
Albumina sérica bovina 96%	-----	66*	Sigma
N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (EDC) 98,0%	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> N <sub>3</sub> . HCl	191,70	Fluka
Fosfato de potássio monobásico 99,0%	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	136,09	Sigma-Aldrich
Cloreto de sódio 99,5%	NaCl	58,44	Sigma-Aldrich
Fosfato ácido de sódio 99,0%	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	141,96	Sigma-Aldrich
Cloreto de potássio 99,5%	KCl	74,55	Fluka
Brometo de potássio 99,5%	KBr	119,00	Aldrich

\*Unidade = Kda

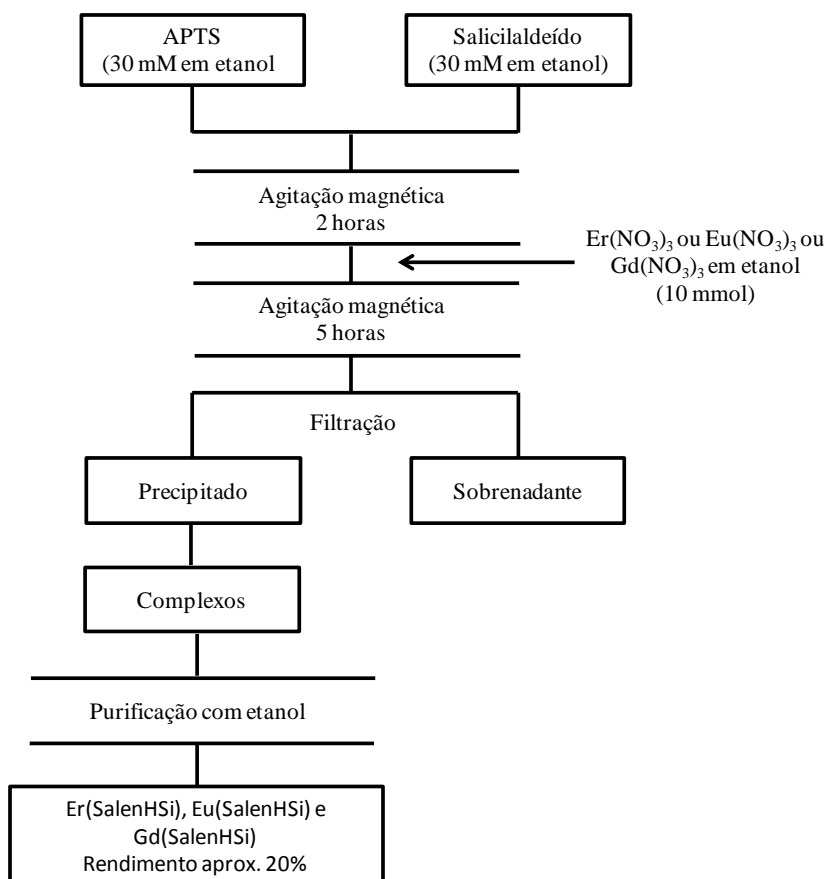
#### 3.2 Síntese do ligante SalenHSi e dos complexos Er(SalenHSi), Eu(SalenHSi) e Gd(SalenHSi)

Os complexos foram sintetizados a partir de uma adaptação da metodologia descrita por LUO, Y. et al., 2007<sup>17</sup>, onde quantidades equimolares de 3-aminopropiltriétoxisilano (APTS, 2,36 ml, 10 mmol) e salicilaldeído (1,07 mL, 10 mmol), ambas em soluções

etanólicas de 20 mL, foram misturadas sob agitação magnética a temperatura ambiente, levando a formação do ligante denominado SalenHSi. Na sequência uma solução etanólica do sal de nitrato hidratado de  $\text{Er}^{3+}$  ou  $\text{Eu}^{3+}$  ou  $\text{Gd}^{3+}$  foi adicionada na proporção 3:1 (ligante/metal) gota a gota à solução de SalenHSi mantendo a agitação e a temperatura ambiente. Os sais hidratados são obtidos a partir da solubilização das massas previamente calculadas dos respectivos óxidos em  $\text{HNO}_3$   $3,0 \text{ mol.L}^{-1}$ , que foram aquecidas e agitadas adicionando pequenas alíquotas de água destilada até que o pH fosse ajustado entre 4,0–5,0. O controle do pH evita a formação de espécies hidrolisadas, no caso de  $\text{pH} > 6,0$ , ou então impede a formação de espécies desprotonadas no caso de  $\text{pH} < 4,0$ . Após a mistura da solução etanólica do sal hidratado e do ligante SalenHSi o sistema permanece em agitação magnética por 5 h e o precipitado amarelo obtido é coletado por filtração a vácuo, sendo lavado com etanol e armazenado em dessecador.

Na Figura 5 se tem o fluxograma esquematizando o procedimento de síntese dos complexos.

**Figura 5** - Fluxograma do procedimento de síntese dos complexos  $\text{Er}(\text{SalenHSi})$ ,  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  ou  $\text{Gd}(\text{SalenHSi})$ .

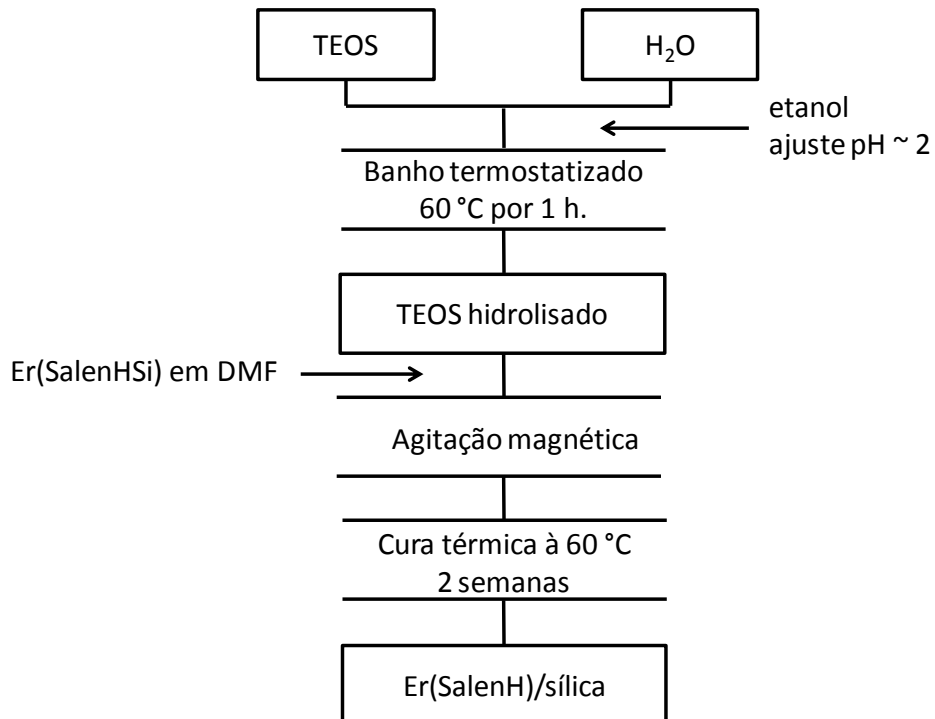


### 3.3 Síntese do híbrido Er(SalenH)/Sílica pelo Método Sol-gel modificado

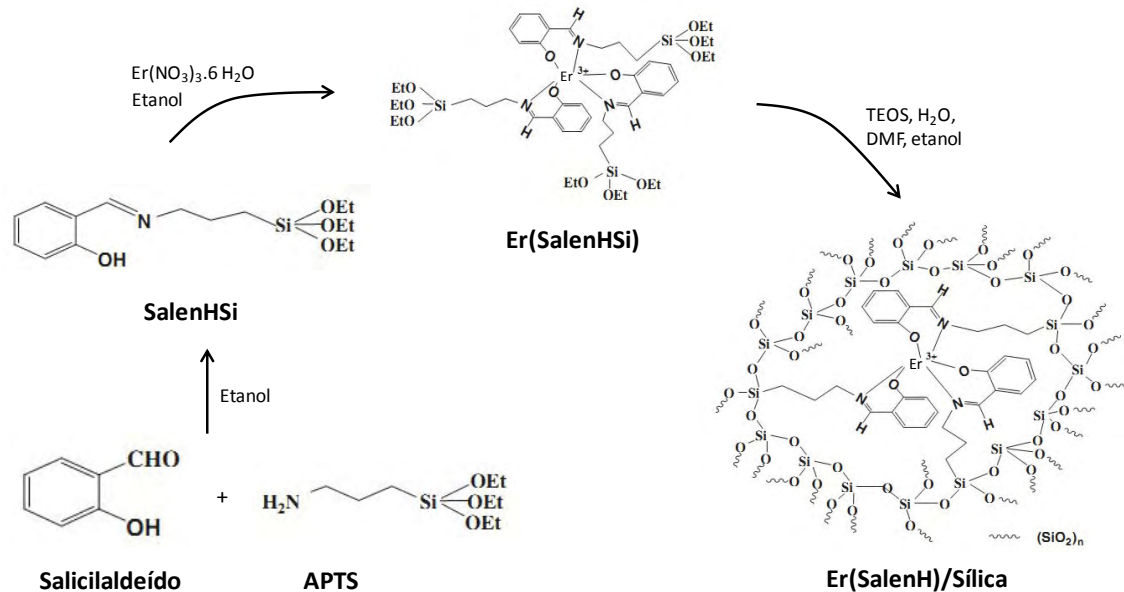
A preparação do híbrido foi realizada através da metodologia descrita por LUO, Y. et. al., 2007<sup>17</sup> que se processa através da modificação de uma típica síntese sol-gel, onde TEOS (0,9 mL), H<sub>2</sub>O (0,6 mL) e etanol (4 mL) são misturados e o pH ajustado para aproximadamente 2 com ácido nítrico, na sequência a solução é mantida em banho termostaticado à 60°C por 1 hora para promover a hidrólise do TEOS. Neste ponto, o silano sofre hidrólise, mas o processo de condensação não é de grande extensão. O complexo Er(SalenHSi) (0,5 gramas) foi então solubilizado em 2 mL de dimetilformamida (DMF) sob agitação magnética, quando necessário, mais DMF deve ser utilizado e posteriormente adicionado à solução hidrolisada de TEOS sob agitação magnética, até que a mistura apresente uma única fase. A solução resultante foi então deixada em uma cura térmica a 60°C por duas semanas, de onde se obteve um monólito frágil amarelo, que foi denominado de Er(SalenH)/sílica.

Na Figura 6 tem-se o fluxograma esquematizando o procedimento de síntese do híbrido Er(SalenH)/sílica e na Figura 7 tem-se uma proposição esquemática das reações ocorridas para a obtenção do complexo Er(SalenHSi) e do híbrido Er(SalenH)/sílica.

**Figura 6** - Fluxograma do procedimento de síntese do híbrido orgânico-inorgânico Er(SalenH)/sílica.



**Figura 7** – Proposição esquemática das etapas de síntese do complexo Er(SalenHSi) e do híbrido Er(SalenH)/sílica.



Fonte: Adaptada de LUO, Y. (2007)<sup>17</sup>.

### 3.4 Síntese dos híbridos por incorporação dos complexos Er(SalenHSi) e Eu(SalenHSi) em sílica pelo Método Stöber modificado

A incorporação dos complexos de  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  em sílica se processou a partir da adaptação do Método Stöber proposta por ZHAO, D.; et. al. 2004<sup>39</sup>, onde quantidades pré-determinadas de etanol (7,9 mL),  $\text{H}_2\text{O}$  (0,932 mL) e  $\text{NH}_4\text{OH}$  (25 %) (0,228 mL) foram misturados e agitados por 5 minutos com 0,2 mL de solução 20 mg/mL dos complexos em DMF. Após esse período um volume de TEOS puro (600  $\mu\text{L}$ ) foi acrescentado à solução inicial, totalizando um volume de aproximadamente 9,9 mL. A agitação magnética foi mantida por aproximadamente 90 minutos, permanecendo em repouso durante a noite. Em seguida, a solução resultante contendo as partículas foi centrifugada, tendo o sobrenadante separado e as partículas resuspensas em etanol com o auxílio de um agitador de tubos de ensaio; esse processo foi repetido 3 vezes para eliminar possíveis excessos de reagentes. Ao final do processo de centrifugação e lavagem das partículas as mesmas foram transferidas para frascos fechados onde permaneceram suspensas em etanol por alguns dias, sendo posteriormente secas em temperatura ambiente para as devidas caracterizações.

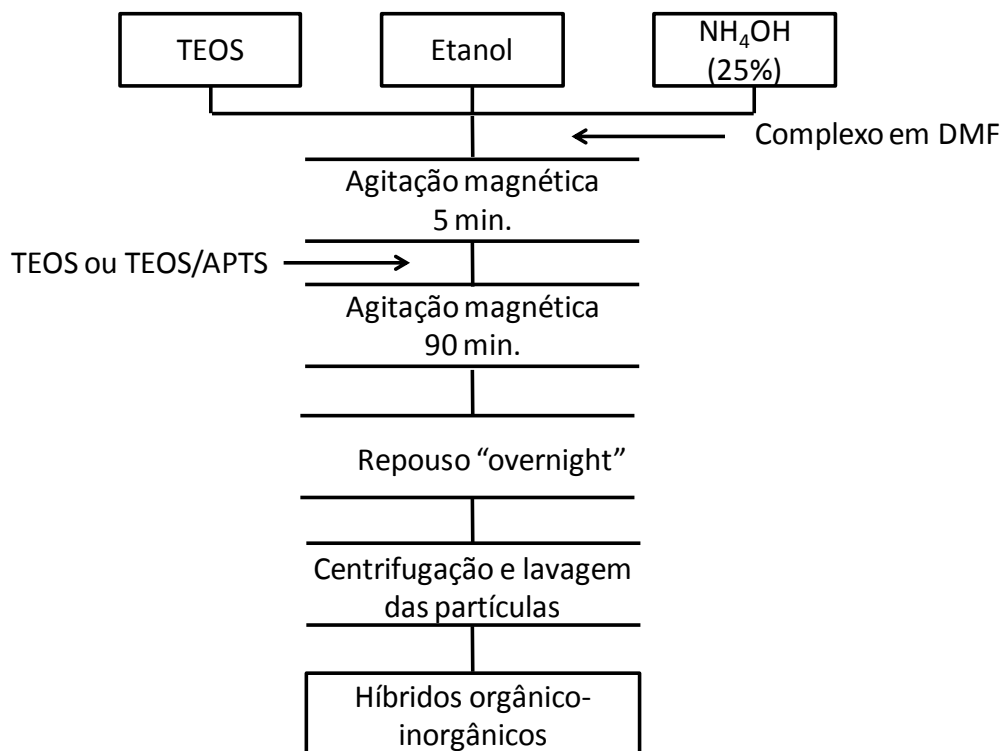
As amostras obtidas por esse método foram denominadas de SMEu e SMER quando os complexos adicionados eram o Eu(SalenHSi) e o Er(SalenHSi), respectivamente. Para

comparação, em uma amostra denominada SM0, o mesmo procedimento de síntese foi aplicado da mesma forma, no entanto, sem o acréscimo de nenhum complexo, sendo que em sua substituição foi adicionado igual volume de DMF puro.

### 3.5 Síntese do híbrido aminofuncionalizado por incorporação do complexo Eu(SalenHSi) em sílica pelo Método Stöber modificado

A síntese do híbrido aminofuncionalizado foi realizada apenas a partir do complexo Eu(SalenHSi) de forma semelhante a já descrita no item 3.4; sendo o diferencial entre as sínteses a quantidade de complexo incorporado, ou seja, 0,0638 g de complexo em uma quantidade mínima de DMF e o acréscimo de uma mistura TEOS/APTS na proporção de 5/3 diluída em etanol, sendo o APTS responsável pela aminofuncionalização do híbrido obtido. Nessa síntese o volume final de solução também foi de aproximadamente 9,9 mL e ao material obtido também se sucederam as etapas de lavagem por centrifugação e acondicionamento. A amostra obtida foi denominada SMAEu. Todos os procedimentos descritos nos itens 3.4 e 3.5 estão esquematizados na Figura 8 e os dados na Tabela 2.

**Figura 8** - Fluxograma do procedimento de síntese do híbrido orgânico-inorgânico através da incorporação dos complexos Er(SalenHSi) e Eu(SalenHSi) em sílica pelo Método Stöber modificado.





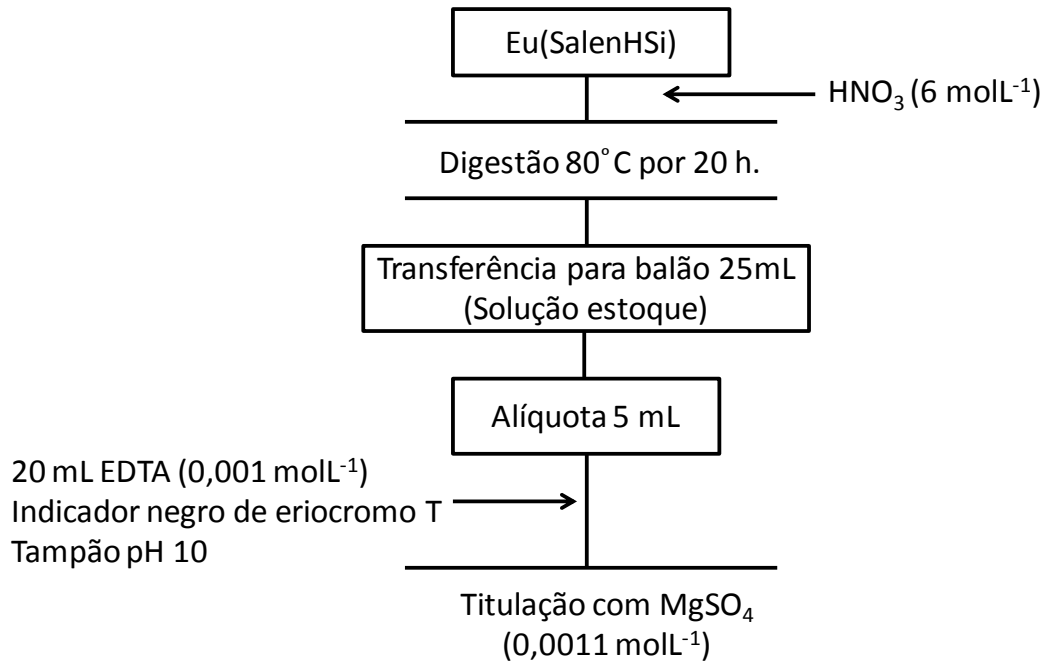
**Tabela 2** - Condições de síntese para a incorporação dos complexos Er(SalenHSi) e Eu(SalenHSi) em sílica pelo Método Stöber modificado.

Amostra	Complexo incorporado	Quantidade de complexo solubilizada em DMF / mg	Volume de TEOS / $\mu\text{L}$	Volume de TEOS/APTS / $\mu\text{L}$
SM0	-----	-----	600	-----
SMEr	Er(SalenHSi)	4	600	-----
SMEu	Eu(SalenHSi)	4	600	-----
SMAEu	Eu(SalenHSi)	63,8	-----	600 (TEOS 375/APTS 225)

### 3.6 Titulação complexométrica de retorno

A fim de se determinar a estequiometria dos complexos obtidos realizou-se a titulação complexométrica de retorno utilizando soluções padrão de EDTA e  $\text{MgSO}_4$  e o indicador negro de eriocromo T. Para tal procedimento uma quantidade de 0,0293 g do complexo Eu(SalenHSi) foi transferida para um frasco com tampa ao qual foi adicionado na sequência aproximadamente 7 mL de  $\text{HNO}_3$  6 molL<sup>-1</sup> e deixado em digestão em um bloco digestor a 80 °C por 20 horas. Após algumas horas de digestão não havia mais sólido, e a solução adquiriu coloração amarela. Ao final do processo de digestão a solução ainda apresentava coloração amarelada, a qual foi transferida quantitativamente após resfriamento para um balão de 25 mL que teve seu volume completado com água destilada, sendo essa a solução estoque para as titulações. Três alíquotas de 5 mL da solução estoque foram transferidos para três erlenmeyers juntamente com 20 mL de solução padrão de EDTA, indicador e tampão  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$ , pH 10 sendo na sequência titulados com solução padrão de  $\text{MgSO}_4$ . O fluxograma esquematizando as etapas da titulação está apresentado na Figura 9.

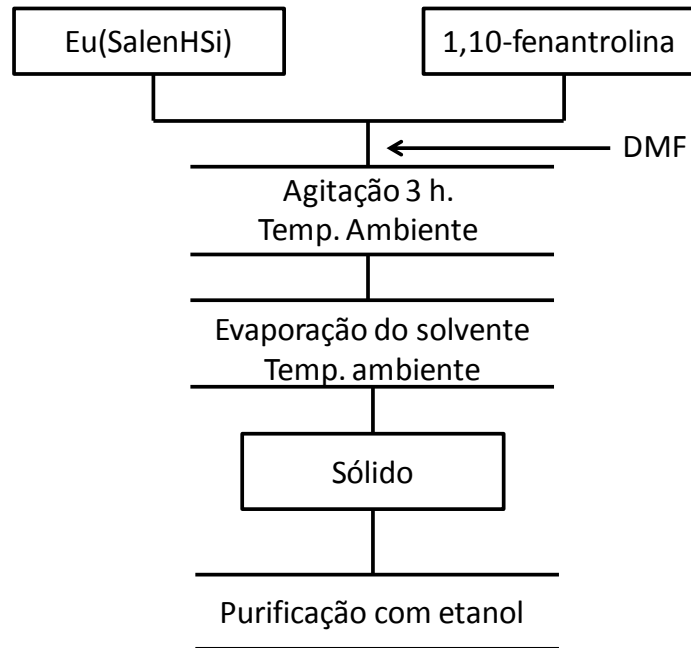
**Figura 9** – Fluxograma do procedimento de titulação complexométrica de retorno do complexo Eu(SalenHSi).



### 3.7 Substituição de moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ por 1,10-fenantrolina

Para se verificar a possível presença de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  na esfera de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no complexo  $\text{Eu(SalenHSi)}$  realizou-se o procedimento de substituição dessas por 1,10-fenantrolina. Neste sentido, quantidades pré-determinadas do complexo  $\text{Eu(SalenHSi)}$  e de 1,10-fenantrolina, na proporção 1:1, foram solubilizadas em DMF e misturadas em temperatura ambiente com agitação magnética por 3 horas. Ao fim desse processo o DMF foi evaporado a temperatura ambiente e o pó obtido purificado com etanol. A amostra oriunda dessa síntese foi denominada EuSFen. O fluxograma esquematizando os procedimentos de síntese está apresentado na Figura 10.

**Figura 10** - Fluxograma do procedimento de síntese de substituição das moléculas de H<sub>2</sub>O com 1,10-fenantrolina.



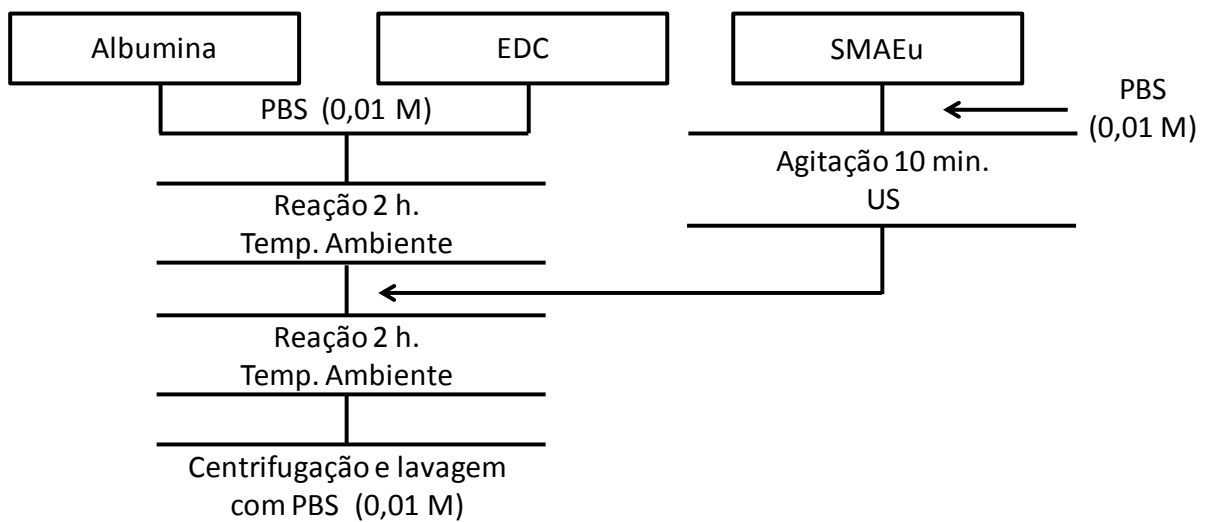
### 3.8 Quantificação dos grupos amino no híbrido aminofuncionalizado SMAEu por titulação potenciométrica.

A verificação da concentração dos grupos NH<sub>2</sub> na superfície do híbrido aminofuncionalizado foi realizada por titulação potenciométrica, onde, uma massa pré-determinada do híbrido (0,0034 g) foi suspensa em ultrassom por 15 minutos em aproximadamente 25 mL de água e 1 mL de HCl 10<sup>-3</sup> molL<sup>-1</sup>; esse procedimento é necessário para que ocorra a dispersão das partículas e a protonação dos grupos NH<sub>2</sub>. Na sequência, essa suspensão é titulada potenciometricamente com solução padrão de NaOH 10<sup>-3</sup> molL<sup>-1</sup>.

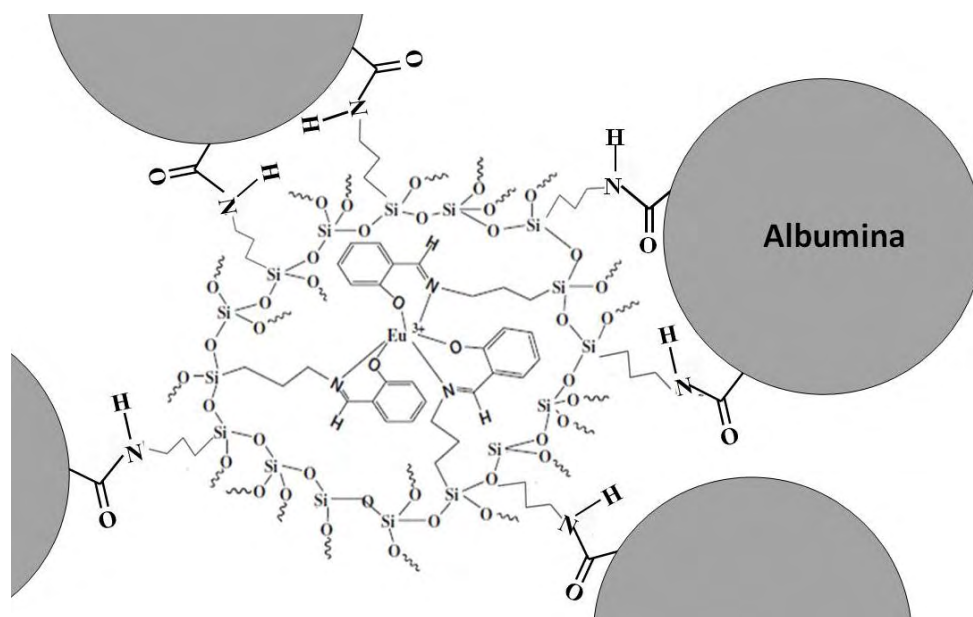
### 3.9 Conjugação do híbrido aminofuncionalizado SMAEu com a proteína albumina utilizando o *cross-linker* EDC (N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida)

A uma alíquota de solução de albumina 1 mg/mL em tampão fosfato salino PBS (0,01 molL<sup>-1</sup>) (na proporção de 10 mg do híbrido aminofuncionalizado para 200 µL de solução) foi adicionado um volume conhecido de solução em PBS (0,01 molL<sup>-1</sup>) do *cross-linker* EDC em concentração estequiométrica, de acordo com a quantidade de grupos carboxila presentes na albumina (aproximadamente 100 grupos carboxila por molécula<sup>40</sup>) e deixado reagir por 2 horas à temperatura ambiente. Após a conjugação com a proteína a massa calculada do híbrido aminofuncionalizado (63,6 mg) foi suspensa (agitação por 10 minutos em ultra-som) em aproximadamente 3 mL de tampão PBS (0,01 molL<sup>-1</sup>) e adicionada ao conjugado EDC-albumina, permanecendo em reação por 2 horas à temperatura ambiente. Em seguida procedeu-se a etapa de lavagem por centrifugação (3500 rpm por 30 minutos) a fim de se eliminar o excessos de reagentes e o *cross-linker* EDC utilizando tampão PBS (0,01 molL<sup>-1</sup>), esse procedimento é repetido por 3 vezes. Após lavagem com tampão, as partículas foram analisadas por espectroscopia no UV-Vis para detecção do sistema conjugado híbrido-albumina e consequente avaliação da eficiência do método de conjugação. Na Figura 11 se tem o fluxograma dos procedimentos de conjugação na Figura 12 uma proposição esquemática do conjugado obtido híbrido-albumina.

**Figura 11** – Fluxograma dos procedimentos de síntese para a obtenção do conjugado híbrido-albumina.



**Figura 12** – Proposição esquemática do conjugado híbrido-albumina obtido.



### 3.10 Resumo das amostras obtidas

Para facilitar a comparação da metodologia de obtenção e suas principais características, tem-se na Tabela 3 resumo das diferentes amostras obtidas.

**Tabela 3** – Resumo das amostras obtidas com suas principais características.

<b>Amostra</b>	<b>Método de síntese</b>	<b>Item que apresenta sua síntese</b>	<b>Descrição</b>
<b>Eu(SalenHSi)</b>	Reação do nitrato hidratado de $\text{Eu}^{3+}$ com ligante SalenHSi	3.2	Apresenta emissão no visível, foi utilizado para a síntese dos híbridos SMEu e SMAEu
<b>Er(SalenHSi)</b>	Reação do nitrato hidratado de $\text{Er}^{3+}$ com ligante SalenHSi	3.2	Não apresentou emissão no visível e medidas de emissão no IV não puderam ser realizadas, foi utilizado na síntese dos híbridos SMER e Er(SalenH)/sílica
<b>Gd(SalenHSi)</b>	Reação do nitrato hidratado de $\text{Gd}^{3+}$ com ligante SalenHSi	3.2	Foi utilizado para determinação da energia do estado tripleto do ligante
<b>Er(SalenH)/sílica</b>	Incorporação de Er(SalenHSi) em sílica pela adaptação do Método sol gel convencional	3.3	Após longo tempo de síntese é obtido um monólito amarelo, também não apresentou emissão no visível, o híbrido foi obtido utilizando TEOS
<b>SMEr</b>	Incorporação de Er(SalenHSi) em sílica pela adaptação do Método Stöber	3.4	Síntese rápida utilizando TEOS onde é obtido um gel, que foi seco para as análises, o híbrido não foi analisado por Espectroscopia de luminescência
<b>SMEu</b>	Incorporação de Eu(SalenHSi) pela adaptação do Método Stöber	3.4	Síntese rápida utilizando TEOS onde é obtido um gel, que foi seco para as análises, o híbrido apresentou emissão no visível
<b>SM0</b>	Método Stöber	3.4	Síntese rápida utilizando TEOS onde é obtido um gel, que foi seco para as análises, essa amostra sem adição de complexo foi obtida para comparação com os demais híbridos obtidos por esse método
<b>SMAEu</b>	Incorporação de Eu(SalenHSi) pela adaptação do Método Stöber	3.5	Síntese rápida onde é obtido um gel, que foi seco para as análises, uma proporção maior de complexo foi utilizada nessa síntese, o híbrido aminofuncionalizado foi obtido por uma mistura de TEOS e APTS, foi utilizado nos testes de conjugação
<b>EuSFen</b>	Reação entre Eu(SalenHSi) previamente obtido e 1,10-fenantrolina	3.7	Proporção de reação 1:1, foi realizada para se verificar a possível presença de moléculas de água na esfera de coordenação do íon $\text{Eu}^{3+}$

## **4. CARACTERIZAÇÕES**

### **4.1 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (FTIR)**

As medidas de Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do IV foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu modelo IRAffinity-1, equipado com suporte para pastilhas de KBr e célula com janela de KBr para medidas de amostras líquidas, com intervalo de detecção de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Física Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

### **4.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)**

As medidas de Espectroscopia de Absorção no UV-Vis apresentadas no estudo da síntese do ligante SalenHSi e dos complexos Er(SalenHSi), Eu(SalenHSi) e Gd(SalenHSi) foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca PerkinElmer modelo Lambda 25, feixe duplo. Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Física Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente. Para a obtenção dos espectros as amostras foram diluídas em DMF e acondicionadas juntamente com a referência (DMF puro) em cubetas de quartzo com 1 cm de caminho óptico. Já as medidas apresentadas no estudo da conjugação do híbrido aminofuncionalizado SMAEu com albumina foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Shimadzu, modelo UV-1601, feixe duplo, disponível no Laboratório de Bioquímica de Carboidratos, FCT-UNESP, coordenado pela Profa. Dra. Maria de Lourdes Corradi Custodio da Silva. Para a obtenção dos espectros, acondicionou-se as amostras diluídas em tampão PBS e a referência (tampão PBS puro) em cubetas de quartzo, ambas com 1 cm de caminho óptico.

### **4.3 Análise térmica – Termogravimetria (TG)**

As medidas de Termogravimetria foram realizadas utilizando um equipamento da marca TA Instruments modelo SDTQ600, que realiza medidas simultâneas de DSC e TGA. Este equipamento encontra-se no Laboratório de Difração de Raios X que é coordenado pelo Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira no Departamento de Física Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

#### **4.4 Difração de Raios X**

As medidas de Difração de Raios X foram realizadas utilizando um equipamento da marca Shimadzu modelo DRX-6000, com fonte de radiação Cu K $\alpha$ , 30 kV, 40 mA, para valores de  $2\theta$  entre  $10^\circ$  e  $70^\circ$ . Este equipamento encontra-se no Laboratório de Difração de Raios X que é coordenado pelo Prof. Dr. Silvio Rainho Teixeira no Departamento de Física Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

#### **4.5 Espectroscopia de absorção por reflectância difusa**

As medidas de espectroscopia de absorção por reflectância difusa foram realizadas utilizando um espectrofotômetro da marca Varian modelo Cary UV-VIS NIR 500, equipado com acessório que permite a obtenção de espectros de amostras sólidas, utilizando como padrão de reflectância difusa óxido de magnésio (MgO). Este equipamento encontra-se no Laboratório Multiusuário do Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química (IQ) da Unesp – Araraquara, sob responsabilidade do Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro.

#### **4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência**

As medidas de espectroscopia de fotoluminescência foram realizadas utilizando o Espectrofotômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-222, o qual é equipado com lâmpada de xenônio contínua para análise de Fluorescência e lâmpada pulsada para medidas de Fosforescência com excitação no intervalo de 200 a 1000 nm e uma fotomultiplicadora R928 Hamamatsu para detecção do sinal. O suporte de sólidos foi utilizado nas medidas de fluorescência a temperatura ambiente e as medidas realizadas a baixa temperatura (77 K, N<sub>2</sub> líquido) foram realizadas acondicionando a amostra em um tubo de RMN submersa em nitrogênio líquido em um frasco Dewar. Este equipamento, suportes e acessórios encontram-se no Departamento de Química Geral e Inorgânica do Instituto de Química (IQ) da Unesp – Araraquara, sob responsabilidade do Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro.



#### **4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura**

As medidas de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas utilizando um microscópio da marca Carls Zeiss, modelo EVO LS15 utilizando detector de elétrons secundários (SE) em alto vácuo e temperatura constante. Para a realização das medidas as amostras foram suspensas em álcool etílico e ultrassom (5 minutos), sendo uma gota dessa suspensão depositada em uma lamínula de vidro previamente fixada com fita condutora dupla face de carbono no *stub* (porta amostra). Na sequência, o conjunto foi metalizado com uma fina camada de ouro utilizando o Sputtering da marca Quorum modelo Q 150 R ES. Este equipamento encontra-se no Departamento de Física, Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

#### **4.8 Energia Dispersiva de Raios X**

A fim de se verificar a composição das amostras sintetizadas com íons  $\text{Eu}^{3+}$  e a homogeneidade dos sistemas, realizou-se medidas de energia dispersiva de raios X utilizando um microscópio eletrônico de varredura da marca Carls Zeis modelo EVO LS15 e detector da marca OXFORD Instruments modelo INCAx-act. A preparação das amostras para essas análises foram as mesmas já citadas no item 4.7. Este equipamento encontra-se no Departamento de Física, Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

#### **4.9 Titulação Potenciométrica**

A determinação da concentração dos grupos  $\text{NH}_2$  na amostra do híbrido aminofuncionalizado (SMAEu) foi realizada utilizando um pHmetro da marca HANNA Instruments, modelo HI 2221 Calibration Check pH/ORP Meter. Este equipamento encontra-se no Laboratório Didático do Departamento de Física Química e Biologia da FCT – UNESP – Presidente Prudente.

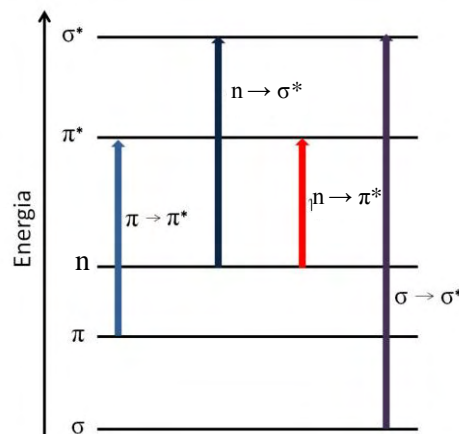
## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Estudo por Espectroscopia de Absorção na região do UV-Vis da formação do ligante SalenHSi.

A formação do ligante do tipo SalenHSi foi acompanhada por medidas de absorção na região do UV-Vis a partir de soluções diluídas (aprox.  $10^{-5} \text{ molL}^{-1}$ ) em DMF dos reagentes de síntese e do ligante obtido. A diluição foi necessária devido às intensas absorções que esses compostos apresentam. O DMF foi escolhido como solvente, pois ele é eficiente na solubilização dos complexos obtidos e de todos os compostos envolvidos na sua síntese.

Os espectros de absorção foram coletados no intervalo de 250 a 1000 nm, no entanto, em todos os compostos analisados nenhuma absorção significativa foi observada em comprimentos de onda maiores que 500 nm. Em todos os casos estudados, as absorções observadas são atribuídas às transições eletrônicas do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  e  $n \rightarrow \pi^*$ , que são as únicas transições possíveis de serem observadas na região espectral de estudo (200-1000 nm), de acordo com o diagrama de energia eletrônico-molecular esquematizado na Figura 13.

**Figura 13** – Níveis de energia eletrônico-molecular e principais transições eletrônicas possíveis.



Fonte: Adaptada de GELAMOS, J. P. (2011)<sup>34</sup>.

Nesse diagrama é possível observar que transições que envolvem elétrons  $\sigma$  apresentam energias elevadas, em regiões com comprimento de onda abaixo de 185 nm, chamada região ultravioleta de vácuo, diferentemente das transições que envolvem elétrons  $\pi$  e não ligantes.

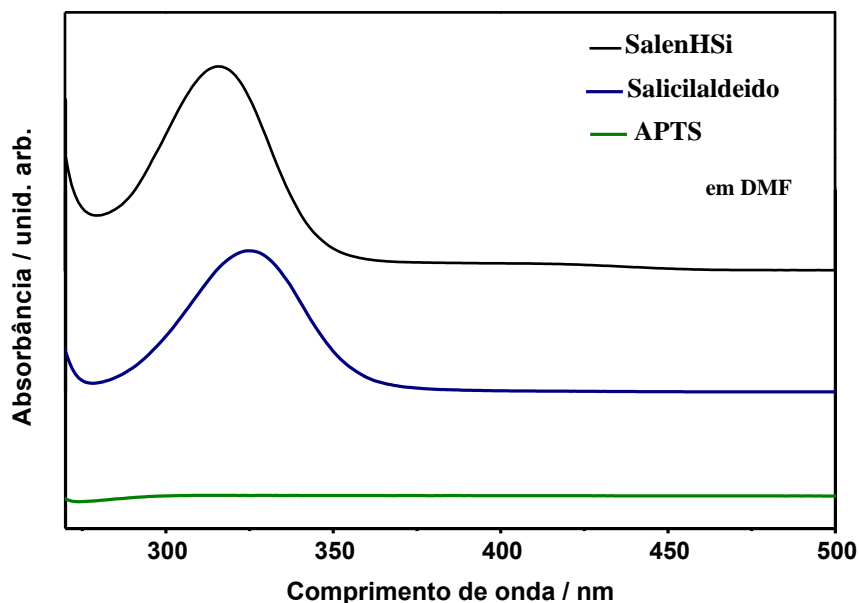
Deslocamentos observados em espectros de absorção no UV-Vis podem ser atribuídos tanto à formação e quebra de ligações, como também à modificações no ambiente químico das moléculas, já que esses fenômenos alteram os níveis eletrônicos das espécies, afetando conseqüentemente as regiões de absorção.

O solvente utilizado na diluição das amostras para obtenção dos espectros de absorção na região do UV-Vis apresenta, portanto, influência significativa nas regiões de absorção das amostras, podendo gerar deslocamentos. Por exemplo, transições do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  geralmente são deslocadas para comprimentos de onda menores (deslocamento hipsocrômico ou deslocamento para o azul) ao se aumentar a polaridade do solvente; já uma tendência oposta ocorre nas transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$  (deslocamento batocrômico ou deslocamento para o vermelho). O efeito hipsocrômico aparentemente surge devido à maior solvatação do par de elétrons não-ligados, o que abaixa a energia do orbital  $n$ . Efeitos mais drásticos dessa natureza são observados com a utilização de solventes polares hidroxilados, devido a formação de ligação de hidrogênio entre prótons do solvente e o par de elétrons não-ligados. O efeito batocrômico, que é de intensidade menor, se deve às forças de atração de polarização entre o solvente e o absorvente que tendem a abaixar os níveis de energia tanto dos estados não-excitados como dos excitados. O efeito no estado excitado, no entanto, é maior e as diferenças de energia tornam-se menores. Como consequência de seus pequenos deslocamentos, em transições do tipo  $n \rightarrow \pi^*$  seu efeito é mascarado pelo efeito hipsocrômico<sup>34</sup>.

Na Figura 14 têm-se então os espectros de absorção obtidos no intervalo de 250 a 500 nm para os reagentes de síntese e o ligante SalenHSi obtido. Os espectros apresentam bandas intensas para o Salicilaldeído em 325 nm e para o SalenHSi em 316 nm, em ambos os casos transições do tipo  $n \rightarrow \pi^*$ . O APTS não apresentou nenhuma absorção significativa no intervalo estudado, desta forma, a composição do espectro do ligante SalenHSi apresenta contribuição quase que exclusivamente do salicilaldeído.

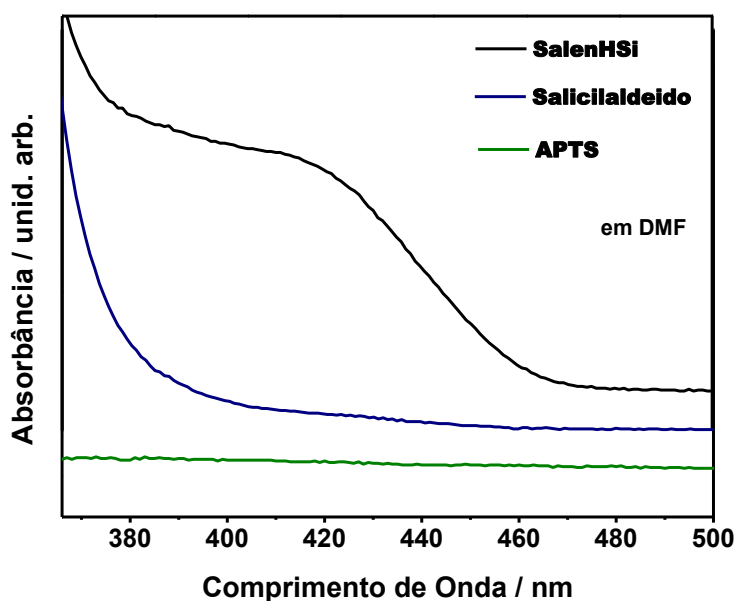
No estudo em questão manteve-se o solvente em todas as medidas, então o deslocamento de 325 nm no salicilaldeído para 316 nm no ligante observado na banda relacionada à transição  $n \rightarrow \pi^*$  pode ser atribuído a mudanças no ambiente químico do salicilaldeído, dando indícios de uma reação efetiva com o APTS. O deslocamento observado indica que provavelmente essa banda se deve à presença do anel aromático hidroxilado, já que o grupo aldeído está relacionado diretamente com a reação que ocorre com o APTS. Conseqüentemente, uma banda atribuída a esse grupo, caso ocorresse, deveria apresentar mudanças mais acentuadas, como por exemplo, não ser mais observada após a reação.

**Figura 14** – Espectros de absorção na região do UV-Vis para os reagentes de síntese APTS, Salicilaldeído e para o ligante SalenHSi, todos diluídos em DMF.



A primeira vista, a única mudança no espectro se dá pelo deslocamento da banda  $n \rightarrow \pi^*$ ; no entanto, ao se ampliar a região entre 366 e 500 nm, Figura 15, nota-se uma modificação no padrão de absorção com o aparecimento de uma nova banda no espectro de absorção do ligante SalenHSi.

**Figura 15** – Ampliação da região entre 366 e 500 nm dos espectros de absorção UV-Vis do APTS, salicilaldeído e do ligante SalenHSi.



Como pode ser observado na Figura 15, o espectro do ligante SalenHSi apresenta uma banda centrada em aproximadamente 411 nm, indicando a presença de um centro absorvedor que inexistia tanto no salicilaldeído quanto no APTS. Essa banda pode ser atribuída então ao grupo imina ( $RR'C=NR''$ ) formado após a reação, evidenciando assim a eficiência do procedimento de síntese do ligante SalenHSi.

## 5.2 Estudo por Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho da formação do ligante SalenHSi.

A técnica de Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho foi utilizada pelo fato de a partir dela ser possível extrair informações sobre a presença de grupamentos químicos na estrutura dos compostos. A partir da análise comparativa entre os espectros é possível evidenciar mudanças nos perfis dos modos vibracionais e relacioná-las à quebra e à formação de ligações, complementando e confirmando os resultados obtidos por Espectroscopia de Absorção no UV-Vis.

Assim, foram registrados espectros dos reagentes de síntese APTS e salicilaldeído e do ligante formado SalenHSi, Figura 16. Os espectros apresentados nas Figura 16(a) e (b) foram obtidos utilizando uma cela para amostras líquidas com janela de KBr; já o espectro do ligante, Figura 16(c), foi obtido utilizando pastilha de KBr, onde, foram adicionadas gotas da amostra no momento de sua preparação. Para este último caso não foi utilizado a cela para amostras líquidas, pois o ligante é sintetizado em meio etanólico que pode atacar a janela de KBr.

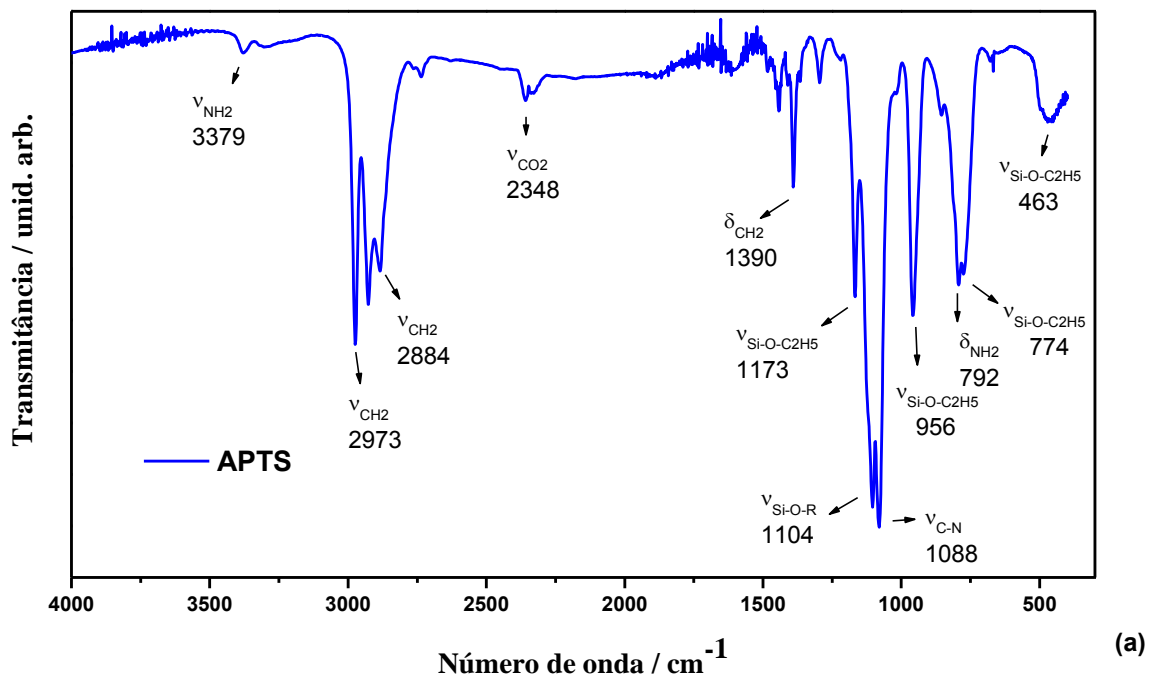
Na Figura 16, os espectros apresentam (com menos intensidade para a amostra de salicilaldeído) modos vibracionais em torno de  $2340\text{-}2360\text{ cm}^{-1}$  que são atribuídos à presença de  $\text{CO}_2$  atmosférico, apesar de todos os cuidados tomados durante as medidas; no entanto, a presença dessas bandas não interfere nos estudos que serão realizados.

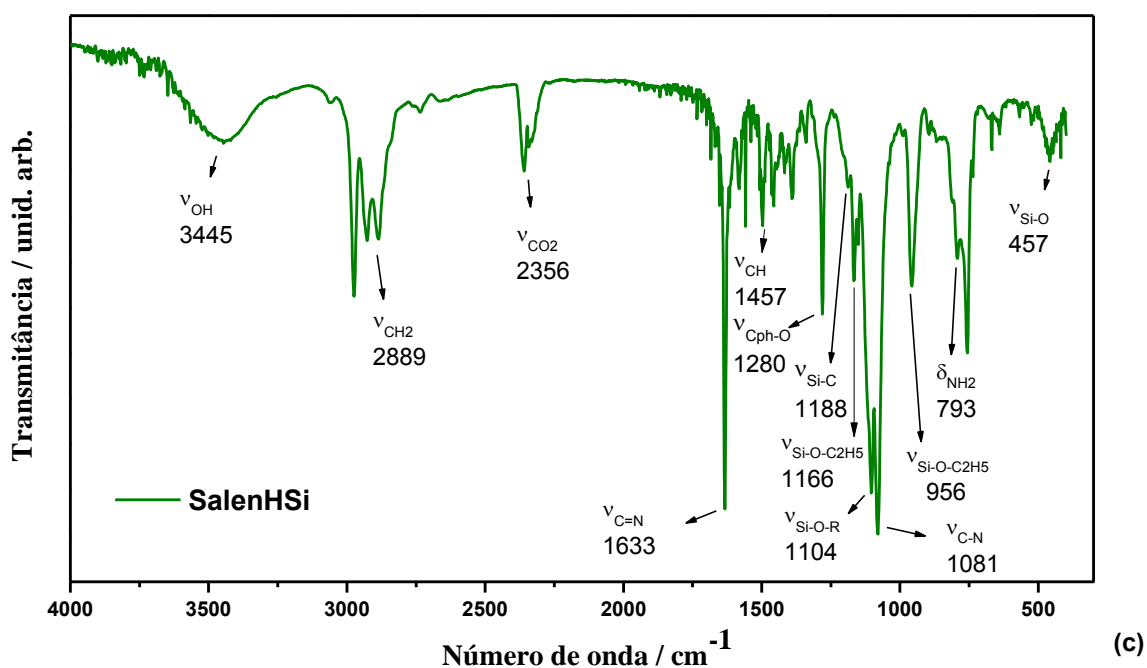
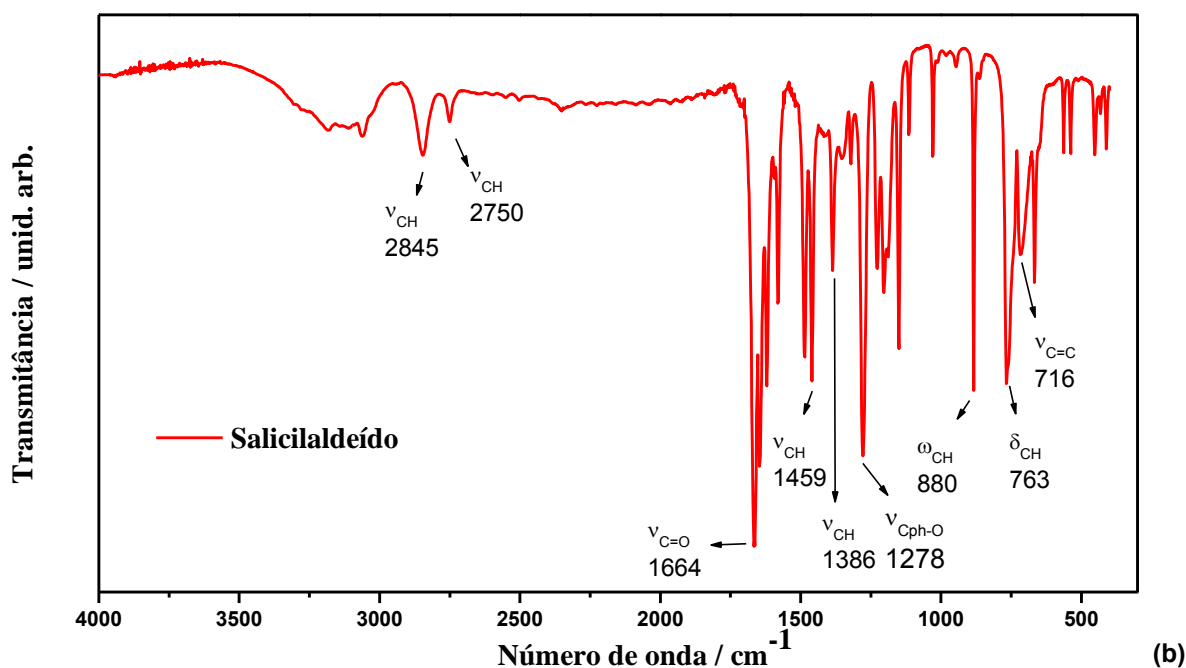
O espectro obtido para o APTS, Figura 16(a), apresenta vários modos vibracionais característicos da molécula, dos quais se destacam  $\nu(\text{CH}_2)$  assimétrico em  $2973\text{ cm}^{-1}$  e simétrico em  $2884\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{CH}_2)$  em  $1390\text{ cm}^{-1}$ <sup>41</sup>;  $\nu(\text{NH}_2)$  assimétrico em  $3379\text{ cm}^{-1}$  que possui a característica de ser pouco intenso;  $\delta(\text{NH}_2)$  referente às aminas alifáticas líquidas em  $792\text{ cm}^{-1}$ , que se apresentam de forma larga e intensa e geralmente como múltiplas bandas<sup>42</sup>; nessa mesma região, em  $774\text{ cm}^{-1}$ , também é possível atribuir o modo vibracional  $\nu(\text{Si-O-C}_2\text{H}_5)$ <sup>41</sup>, sendo que outras componentes desse modo vibracional também são observadas em

1173 e 956  $\text{cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{C-N})$  em 1088  $\text{cm}^{-1}$  de média intensidade com carbono  $\alpha$  primário,  $\nu(\text{Si-O-R})$  em 1104  $\text{cm}^{-1}$  para grupos R alifáticos<sup>42</sup> e  $\nu(\text{Si-O-C}_2\text{H}_5)$  em 463  $\text{cm}^{-1}$ <sup>41</sup>. Desta forma, todos os grupos presentes na molécula de APTS tiveram seus modos vibracionais característicos detectados, confirmando assim sua natureza.

A atribuição dos modos vibracionais que estão compreendidos na região de 1000 a 1110  $\text{cm}^{-1}$  é dificultada, pois se trata de uma região que tanto o grupo C-N quanto o Si-O-R apresentam modos vibracionais característicos, no caso do último, com vibrações intensas desdobradas, enquanto no primeiro, modos vibracionais de média intensidade. Outra região de difícil atribuição é a observada entre 770 e 795  $\text{cm}^{-1}$ , que apresenta contribuição vibracional tanto do grupo  $\text{NH}_2$  quanto do grupo  $\text{Si-O-C}_2\text{H}_5$ . Como a molécula de APTS apresenta todos esses grupos citados acima, o que se observa no espectro da Figura 16(a) provavelmente é uma sobreposição dos dois modos vibracionais de cada caso, e modificações nessas regiões podem ser atribuídas a qualquer mudança nesses dois grupos; porém, como para o Si-O-R o modo vibracional é mais intenso em relação ao grupo C-N, mudanças nessa região muito provavelmente só irão ser perceptíveis caso esse grupo seja modificado.

**Figura 16** – Espectros FTIR de (a) APTS, (b) Salicilaldeído e (c) ligante SalenHSi.





No caso do Salicilaldeído, Figura 16(b), também se observa vibrações características dos grupos presentes na molécula, tais como  $\nu(\text{CH})$  de grupos benzaldeídos orto-substituídos em 2845 e 2750  $\text{cm}^{-1}$ ; o deslocamento dessas vibrações perante vibrações  $\nu(\text{CH})$  de aldeídos de cadeias alifáticas é devido à possibilidade de interação ou efeito estérico entre o grupo CH do aldeído e o substituinte, que no caso do salicilaldeído é um grupo OH, que provavelmente interfere nas vibrações do grupo CH devido à formação de ligações de hidrogênio. Bandas em

1459, 880 e 763  $\text{cm}^{-1}$  atribuídas às vibrações de estiramento e deformação de grupos CH benzênicos substituídos e estiramento  $\nu(\text{C}=\text{C})$  aromático detectado em 716  $\text{cm}^{-1}$  <sup>42</sup> confirmam a presença do anel aromático. Na região de 1278  $\text{cm}^{-1}$  observa-se uma banda que pode ser atribuída a  $\nu(\text{C}_{\text{ph}}-\text{O})$ , onde  $\text{C}_{\text{ph}}$  é um carbono do anel aromático <sup>17</sup>, e a banda mais intensa do espectro em 1664  $\text{cm}^{-1}$  é atribuída a  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do grupo aldeído, cujo perfil de desdobramento e intensidade é característica de espectros vibracionais de aldeídos <sup>42</sup>.

Para o ligante SalenHSi, Figura 16(c) a presença de vibrações características também se confirma, onde destaca-se o modo vibracional em 1633  $\text{cm}^{-1}$  atribuído a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  de Bases de Schiff aromáticas <sup>17, 42</sup>; o aparecimento desse modo vibracional está associado ao fato de que o estiramento  $\nu(\text{C}=\text{O})$  do grupo aldeído não é mais observado, o que é fundamental para a confirmação da formação do ligante SalenHSi. Entretanto, a presença do modo vibracional  $\delta(\text{NH}_2)$  referente a aminas primárias em 793  $\text{cm}^{-1}$ , dá indícios de que uma parte do APTS não reagiu e permaneceu na amostra como contaminante, já que o grupo amino do APTS, assim como a carbonila do salicilaldeído, são os responsáveis pela formação da Base de Schiff.

A banda observada em 3445  $\text{cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu(\text{OH})$  pode estar relacionada tanto a presença do grupo hidroxila ligado ao anel aromático como também à presença de grupos silanóis (Si-OH) que podem ter se formado devido à hidrólise do alcóxido. Como essa banda apresenta uma intensidade relativa baixa, provavelmente durante a síntese somente uma pequena fração do alcóxido sofreu hidrólise. Este fato é bastante interessante, já que uma quantidade significativa de grupos silanóis dá início a processos de condensação do alcóxido, levando a formação de sílica gel (Si-O-Si), que pode dificultar ou até mesmo impedir posteriormente a complexação dos íons lantanídeos. Observa-se ainda, uma banda de média intensidade em 1188  $\text{cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento  $\nu(\text{Si}-\text{C})$  <sup>43</sup> praticamente sobreposta ao estiramento  $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5)$  (1166  $\text{cm}^{-1}$ ). É curioso notar que o estiramento  $\nu(\text{Si}-\text{C})$  só aparece no espectro do ligante SalenHSi, Figura 16(c), no entanto, não é observado no espectro do APTS, Figura 16(a), talvez por estar neste último composto totalmente sobreposta.

Uma comparação dos espectros, para melhor evidenciar as modificações ocorridas pode ser observada na Figura 17, onde se tem os espectros agrupados. Pela comparação verifica-se que a principal mudança do perfil vibracional do ligante SalenHSi em relação aos demais ocorre na região entre 1625-1670  $\text{cm}^{-1}$ , ampliação na Figura 18. Percebe-se ainda que a maioria das demais bandas sofre pouca variação, sendo o espectro do ligante SalenHSi basicamente uma soma dos espectros de APTS e Salicilaldeído.



Figura 17 – Espectros FTIR dos reagentes APTS e Salicilaldeído e do ligante obtido SalenHSi.

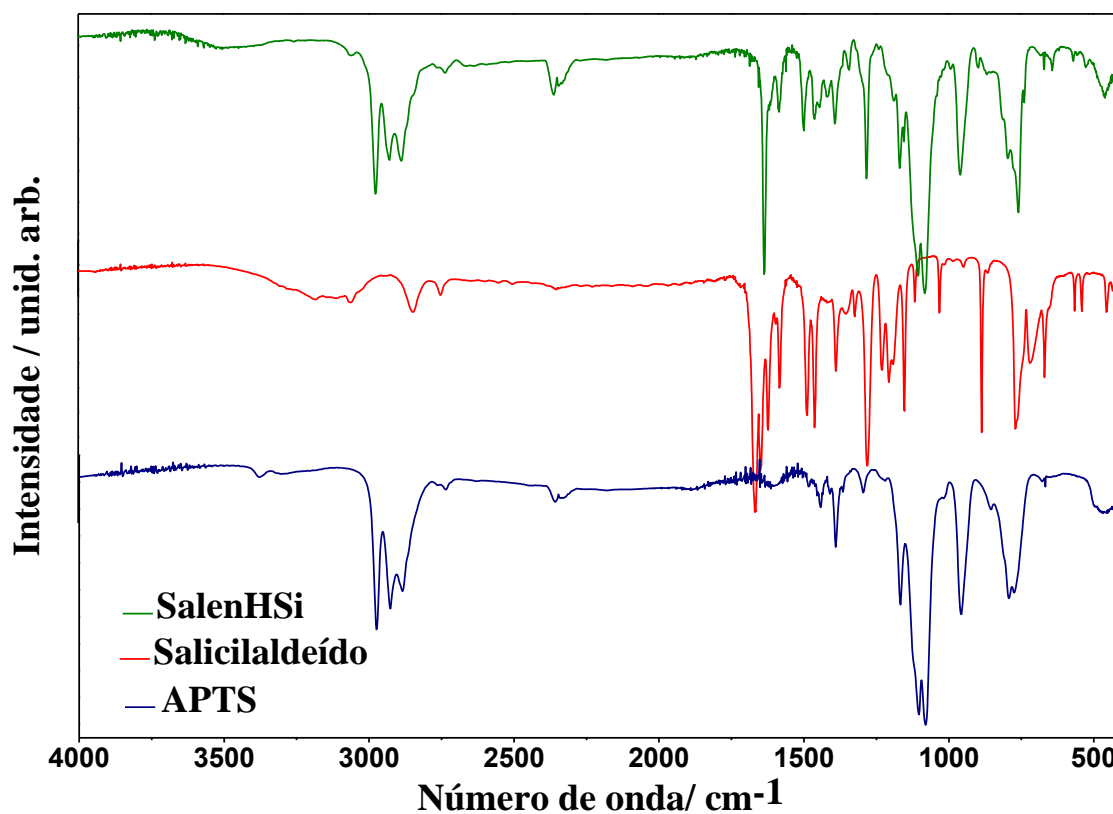
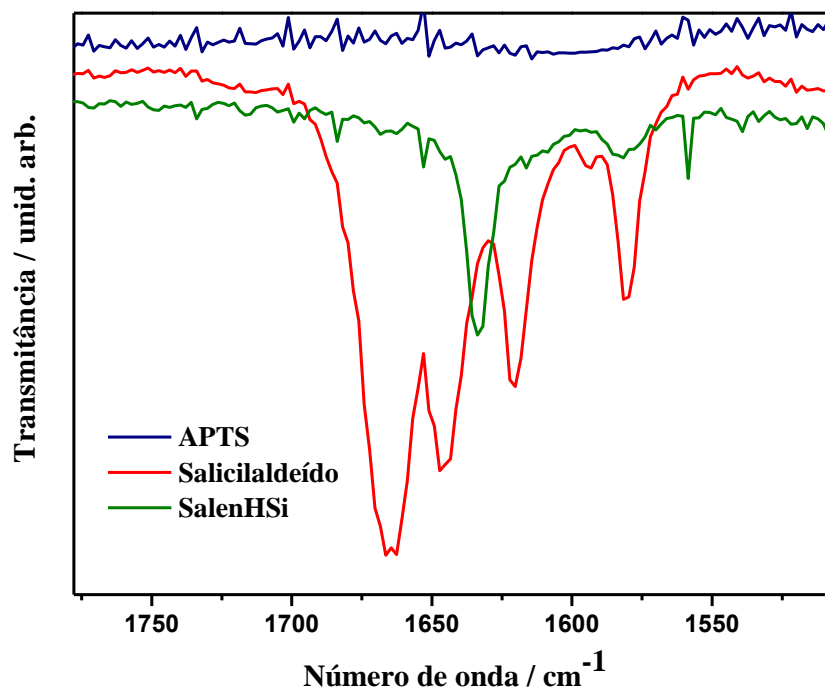


Figura 18 – Ampliação da região de interesse evidenciando a mudança de perfil dos espectros vibracionais na região entre 1625-1670 cm<sup>-1</sup>.



A mudança de perfil vibracional observada na ampliação da Figura 18, como já discutido anteriormente, é devido a reação que ocorre entre o grupo aldeído (modo vibracional característico  $\nu(\text{C}=\text{O})$  em  $1666\text{ cm}^{-1}$ ) e o grupo amino levando à formação da Base de Schiff aromática (modo vibracional em  $1633\text{ cm}^{-1}$  atribuída a  $\nu(\text{C}=\text{N})$  imínico), comprovando assim juntamente com os resultados de Absorção UV-Vis a efetiva formação do ligante através do método de síntese empregado.

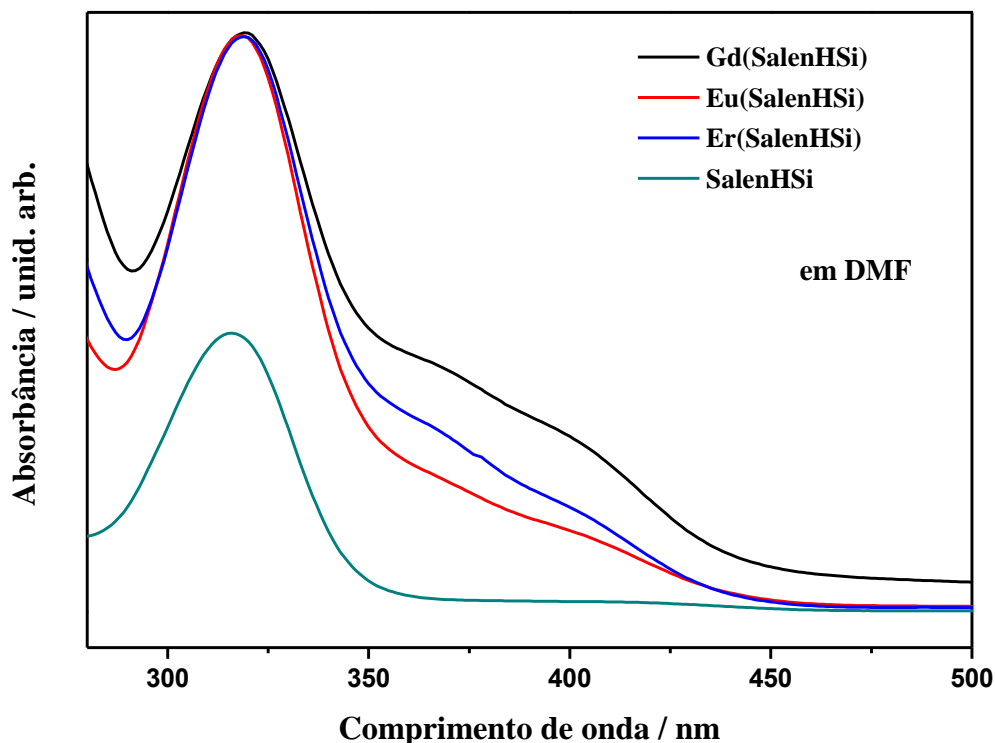
### **5.3 Estudo por Espectroscopia de Absorção no UV-Vis da formação dos complexos Er(SalenHSi), Eu(SalenHSi) e Gd(SalenHSi).**

A fim de se estudar a formação dos complexos Er(SalenHSi), Eu(SalenHSi) e Gd(SalenHSi), também realizou-se medidas de absorção na região do UV-Vis dos mesmos. Os espectros obtidos podem ser observados na Figura 19, juntamente com o espectro do ligante SalenHSi para comparação. Assim como os demais espectros de absorção na região do UV-Vis apresentados até aqui, esses também foram obtidos a partir de soluções diluídas em DMF.

No estudo da formação dos complexos, se faz necessário novamente realizar uma ampliação da região compreendida entre 340 e 500 nm, Figura 20, para verificar o comportamento da banda atribuída ao grupo imina após a complexação.

Na Tabela 4 estão agrupados os valores das posições de máximo das bandas observadas nos espectros da Figura 19.

**Figura 19** – Espectros de absorção na região do UV-Vis do ligante SalenHSi e dos complexos Gd(SalenHSi), Eu(SalenHSi) e Er(SalenHSi).



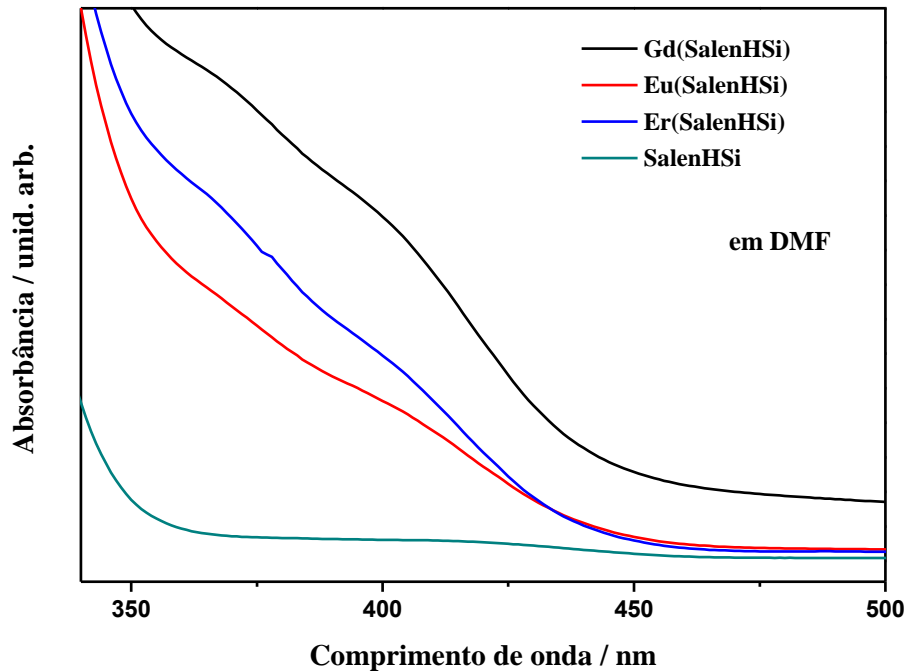
**Tabela 4** – Posições das bandas de absorção na região do UV-Vis.

Composto	Posição da Banda / nm	
<b>SalenHSi</b>	316	411
<b>Er(SalenHSi)</b>	319	374, 405
<b>Eu(SalenHSi)</b>	319	374, 405
<b>Gd(SalenHSi)</b>	319,5	374, 405

Como podem ser observados na Figura 19 e pelos dados da Tabela 4, os espectros de absorção na região do UV-Vis referentes aos complexos, apresentam bandas de absorção centradas praticamente nos mesmos comprimentos de onda e com perfis de absorção muito similares entre si. Essa semelhança demonstra que, a variação do íon lantanídeo central não causa efeitos significativos na estrutura do ligante ao ponto de levar à modificações nos centros absorvedores dos complexos, e também que os íons lantanídeos estão coordenados pelos mesmos átomos. O fato de todos os íons empregados na síntese dos complexos estarem no mesmo estado de oxidação ( $\text{Ln}^{3+}$ ) e apresentarem raios iônicos semelhantes, sendo 0,938,

0,881 e 0,950 Å para os íons  $Gd^{3+}$ ,  $Er^{3+}$  e  $Eu^{3+}$ , respectivamente, explica a geração de estruturas e ambientes químicos semelhantes.

**Figura 20** – Ampliação da região entre 366 e 500 nm dos espectros de absorção UV-Vis do ligante SalenHSi e dos complexos  $Gd(SalenHSi)$ ,  $Eu(SalenHSi)$  e  $Er(SalenHSi)$ .



O pequeno deslocamento da banda do ligante de 316 para 319 nm nos complexos mostra novamente que se trata provavelmente de uma banda referente à parte aromática da molécula, estando esse deslocamento associado à coordenação dos íons lantanídeos pelo átomo de oxigênio fenólico.

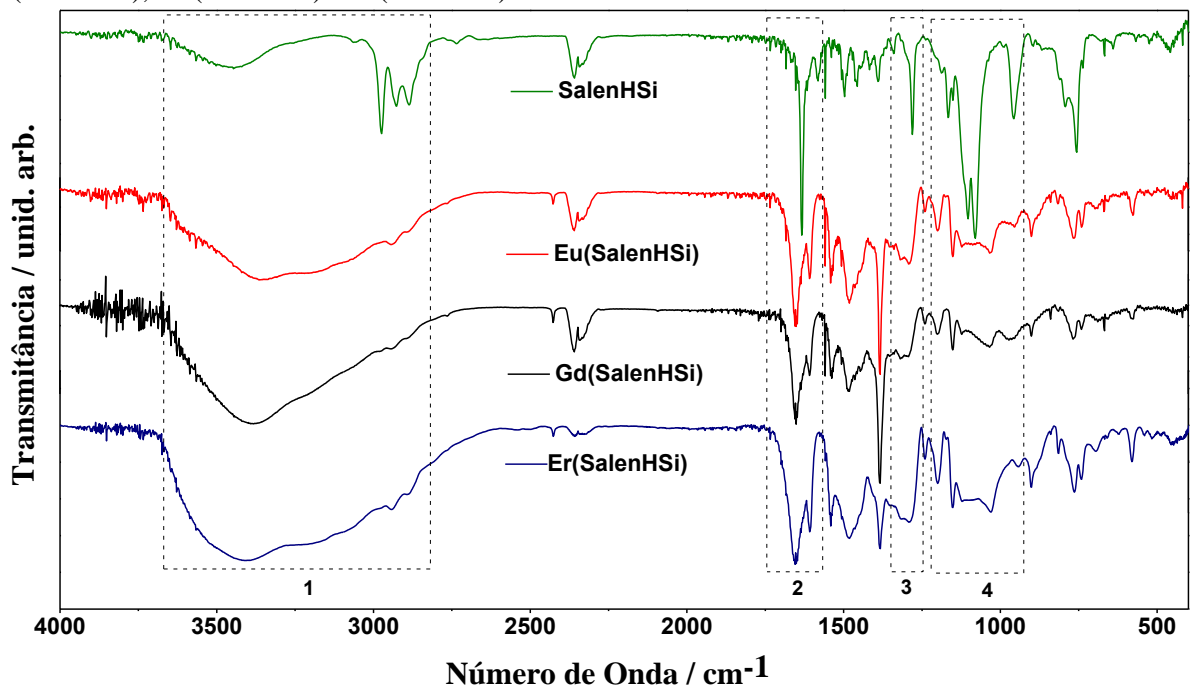
A partir da ampliação da região entre 340 a 500 nm, visualizada na Figura 20, pode ser observado a modificação do perfil de absorção da banda centrada em 411 nm do ligante SalenHSi em relação aos complexos. Observa-se um significativo deslocamento e aparente desdobramento de 411 nm no ligante SalenHSi para aproximadamente 372 e 405 nm nos complexos, indicando uma modificação do ambiente químico do grupo imina, ao qual essa banda pertence. A modificação dessa banda após a formação dos complexos indica, portanto, que o átomo de nitrogênio desse grupo também participa da coordenação dos íons lantanídeos juntamente com o átomo de oxigênio, corroborando com a estrutura e o tipo de ligante propostos.

#### 5.4 Estudo por Espectroscopia Vibracional de Absorção na região do Infravermelho da formação dos complexos Er(SalenHSi), Eu(SalenHSi) e Gd(SalenHSi).

Após a obtenção do ligante preparou-se os complexos Er(SalenHSi), Eu(SalenHSi) e Gd(SalenHSi) que também foram caracterizados por espectroscopia no IV. As medidas foram realizadas utilizando pastilha de KBr. Na Figura 21, tem-se os espectros dos complexos juntamente com o espectro do ligante para comparação.

Como podem ser observados na Figura 21, os espectros vibracionais dos complexos apresentam grandes similaridades entre si, demonstrando novamente a semelhança dos compostos obtidos, assim como já observado e discutido nos espectros de absorção UV-Vis do item 5.3.

**Figura 21** – Espectros vibracionais de absorção na região do IV do ligante SalenHSi e dos complexos Eu(SalenHSi), Gd(SalenHSi) e Er(SalenHSi)



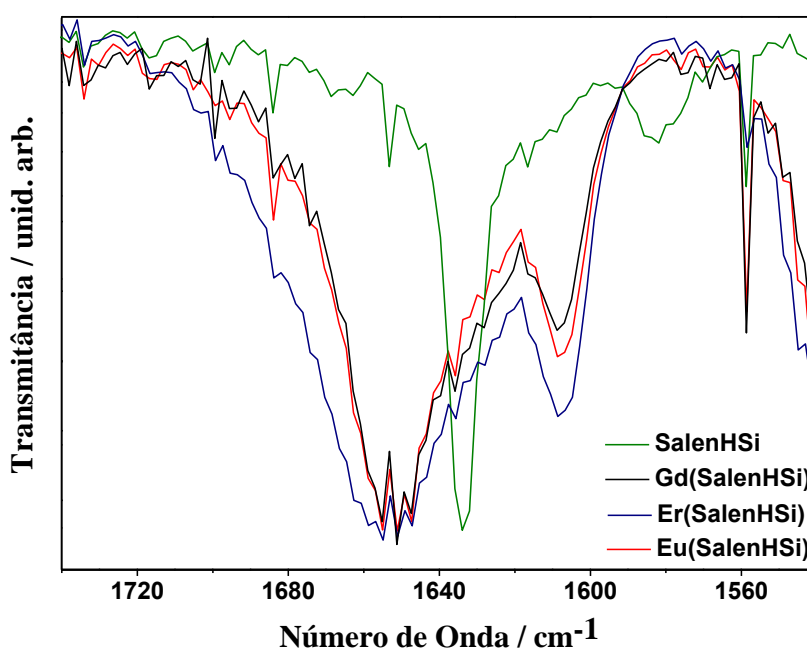
Nos espectros vibracionais da Figura 21 são destacadas 4 regiões de interesse, a primeira que compreende o intervalo de 3669 a 2820  $\text{cm}^{-1}$ , a segunda de 1740 a 1540  $\text{cm}^{-1}$ , a terceira de 1380 a 1230  $\text{cm}^{-1}$  e a quarta região de aproximadamente 1245 a 920  $\text{cm}^{-1}$ .

A primeira região apresenta modos vibracionais atribuídos a estiramentos dos grupos  $\text{CH}_2$  e  $\text{OH}$ , onde se evidencia um aumento da intensidade relativa da banda relacionada ao  $\nu(\text{OH})$  dos complexos em relação ao ligante, que sobrepõem os estiramentos  $\text{CH}_2$  dos

mesmos. Esse aumento de intensidade da banda referente ao grupo OH está relacionado com as prováveis reações de hidrólise que ocorrem durante a síntese dos complexos gerando grupos silanóis (Si-OH).

A segunda região apresenta modos vibracionais atribuídos ao estiramento do grupo C=N da Base de Schiff. Observa-se nessa região uma banda que apresenta deslocamento nos complexos em relação ao ligante. No ligante SalenHSi essa banda está centrada em  $1633\text{ cm}^{-1}$  e nos complexos em aproximadamente  $1651\text{ cm}^{-1}$  ( $\Delta = 18\text{ cm}^{-1}$ ). Esse deslocamento caracteriza a formação dos complexos e a coordenação dos íons lantanídeos pelo átomo de nitrogênio do grupo imina, como já indicado pelos espectros de absorção no UV-Vis. Os resultados podem ainda ser demonstrados pela mudança nos perfis dos espectros devido ao alargamento e desdobramentos dos modos de vibração, evidenciados por ampliação, Figura 22.

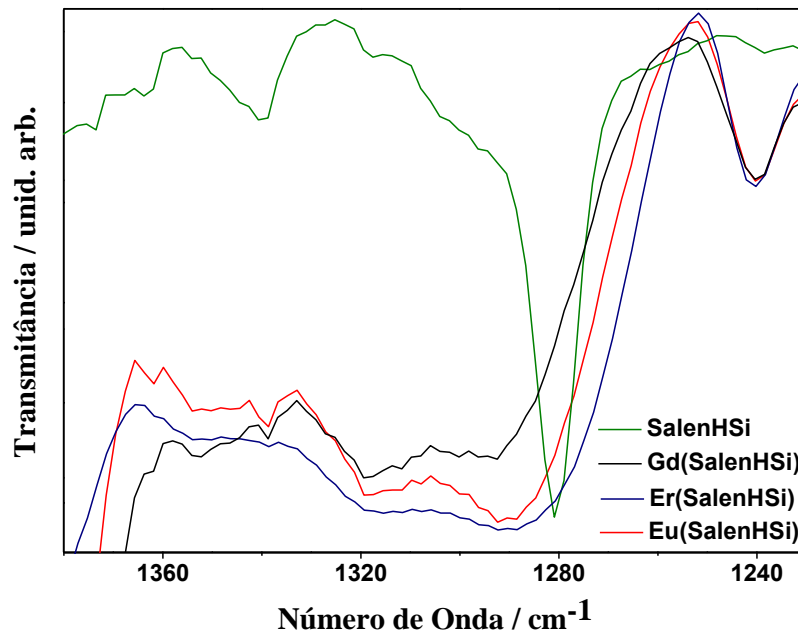
**Figura 22** – Ampliação da segunda região evidenciando o modo vibracional de estiramento do grupo C=N do ligante SalenHSi e dos complexos Eu(SalenHSi), Gd(SalenHSi) e Er(SalenHSi).



Através dos espectros vibracionais da Figura 22, pode-se mais uma vez evidenciar as similaridades estruturais dos complexos obtidos, haja vista as similaridades nos desdobramentos e deslocamentos que ocorreram.

A terceira região apresenta modos vibracionais de estiramento atribuídos ao grupo  $C_{ph}-O$ , onde  $C_{ph}$  é um carbono do anel aromático. Observa-se nessa região uma modificação nos perfis dos modos vibracionais, que é melhor evidenciado a partir da ampliação dessa região, Figura 23.

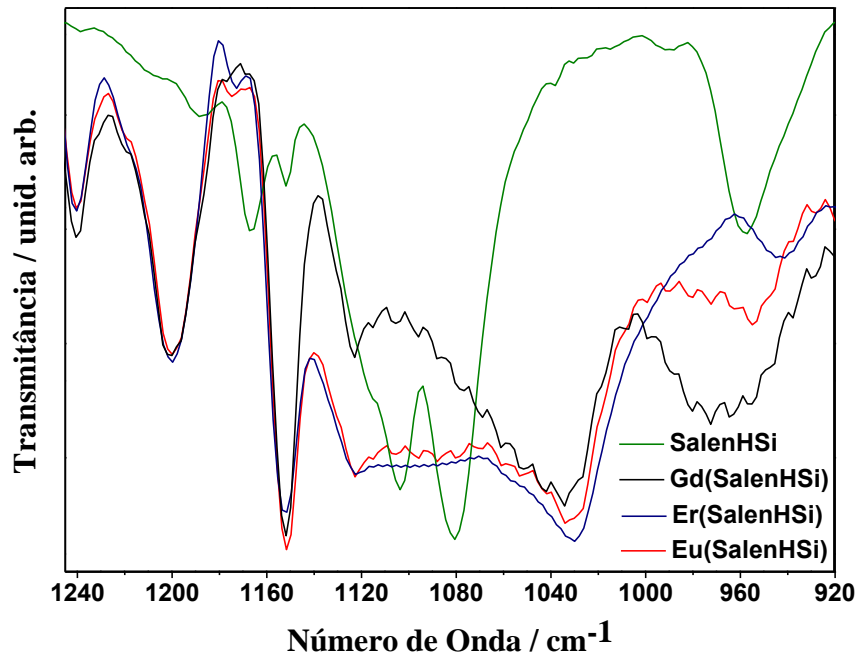
**Figura 23** – Ampliação da terceira região evidenciando o modo vibracional de estiramento do grupo  $C_{ph}-O$  do ligante SalenHSi e dos complexos Eu(SalenHSi), Gd(SalenHSi) e Er(SalenHSi).



Na Figura 23 fica evidente mais uma vez a grande similaridade entre os espectros vibracionais dos complexos, e ainda alargamento acompanhado de deslocamento da banda dos mesmos em relação ao ligante. Essas modificações caracterizam a coordenação dos íons lantanídeos pelo átomo de oxigênio do grupo  $C_{ph}-O$ , comprovando assim que o ligante sintetizado é do tipo bidentado.

A quarta região está relacionada a modos vibracionais de estiramento dos grupos Si-C e Si-O-R, com R sendo um grupo etil, e também modos vibracionais de estiramento dos grupos C-N. Este último grupo apresenta modos vibracionais de média intensidade, diferentemente do grupo Si-O-R, de grande intensidade, que contribui de forma majoritária no perfil do espectro obtido, como já discutido anteriormente; desta forma essa região será estudada apenas em função do grupo Si-O-R. Para melhor visualizar tem-se na Figura 24 a ampliação dessa região.

**Figura 24** – Ampliação da quarta região de interesse evidenciando o modo vibracional de estiramento do grupo Si-O-R do ligante SalenHSi e dos complexos Eu(SalenHSi), Gd(SalenHSi) e Er(SalenHSi).



Na Figura 24 observa-se alargamento nos espectros dos complexos em relação ao ligante, essa mudança de perfil vibracional está relacionada com os processos de hidrólise e condensação que ocorrem com o grupo Si-O-R, levando a formação de sílica, grupos Si-O-Si, que apresentam modos vibracionais nessa mesma região, porém com perfil alargado.

A formação de sílica e consequente obtenção do híbrido devem ser controladas, para melhorar aspectos como morfologia e tamanho de partícula; portanto, vários cuidados são tomados para evitar ao máximo a formação de sílica nos complexos antes da síntese propriamente dita dos híbridos. No entanto, é inevitável que uma parte dos alcóxidos sofra esses processos. Os perfis observados nos espectros da Figura 24 indicam que ocorreu a formação de sílica em uma pequena parte dos complexos, não comprometendo o prosseguimento do trabalho.

É interessante observar que a banda centrada em  $1188\text{ cm}^{-1}$  do ligante SalenHSi associada ao estiramento  $\nu(\text{Si-C})$  aparentemente se desloca para  $1200\text{ cm}^{-1}$  e aumenta sua intensidade relativa. A permanência dessa banda é consistente com o fato de que nenhuma ligação Si-C é quebrada durante o processo de formação dos complexos, e nem mesmo com o início de processos de hidrólise e condensação. No entanto, o deslocamento para maior energia indica mudanças no ambiente químico desse grupo, provavelmente associado ao aumento de rigidez do complexo devido a formação de sílica (Si-O-Si).



A banda centrada em aproximadamente  $1383\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento assimétrico do íon nitrato  $\nu(\text{NO}_3^-)$  ou deformação simétrica do grupo metil  $\delta(\text{CH}_3)$ <sup>42</sup>. Os grupos  $\text{CH}_3$  estão presentes na estrutura do complexo, já a presença do íon nitrato pode ser atribuída a uma contaminação após o procedimento de síntese dos complexos com os nitratos dos lantanídeos, como também sugerir indício de que os complexos obtidos podem ser catiônicos, estando os íons nitratos contrabalanceando a carga. As demais bandas referentes ao íon nitrato entre  $835\text{-}815\text{ cm}^{-1}$  (média intensidade) e  $740\text{-}725\text{ cm}^{-1}$  (fraca intensidade) também podem ser observadas, entretanto, com aparente inversão nas intensidades. Estudos de condutividade, por exemplo, devem ser realizados para a verificação da presença de nitrato como contaminante ou contrabalanceador de carga.

### **5.5 Determinação da estequiometria do complexo Eu(SalenHSi) por Titulação Complexométrica de retorno**

A determinação da estequiometria realizada através de medidas de titulação complexométrica de retorno só foi realizada para o complexo Eu(SalenHSi), visto que, somente ele apresentou emissão no visível durante as medidas de luminescência, sendo assim, como o objetivo principal do trabalho é desenvolver um marcador luminescente o complexo Eu(SalenHSi) passou a ser o foco principal do trabalho. Na Tabela 5 se tem as porcentagens de  $\text{Eu}^{3+}$  determinadas experimentalmente e teórica.

Como pode ser observado pelos dados da Tabela 5 os complexos cujas estequiometrias propostas são  $[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3](\text{NO}_3)_3$ ,  $[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  e  $[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$  são os que mais se aproximaram do valor experimental determinado para a porcentagem de  $\text{Eu}^{3+}$ ; como na titulação complexométrica de retorno efetuada o ponto de viragem é de difícil visualização, pequenos erros podem ocorrer, desta forma, a possibilidade das estequiometrias  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3$ ,  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})$  e  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  não podem ser descartadas. Sendo assim, a estequiometria 3:1 (ligante:metal) é a determinada para o complexo Eu(SalenHSi), sendo necessário mais estudos para a determinação da presença ou não de moléculas de água na esfera de coordenação e íons nitrato contrabalançando possível carga do complexo, bem como a quantidade dessas moléculas de água.

**Tabela 5** – Porcentagens de íons  $\text{Eu}^{3+}$  determinadas por titulação complexométrica de retorno e valores teóricos para algumas estequiometrias propostas.

Complexo	MM / $\text{gmol}^{-1}$	% Eu teórica	%Eu Experimental
$\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3$	1125,4	13,5	
$\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})$	1143,4	13,3	
$\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	1161,4	13,1	
$[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3](\text{NO}_3)_3$	1311,4	11,6	
$[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$	1329,4	11,4	
$[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$	1347,4	11,3	11,5
$\text{Eu}(\text{SalenHSi})_2$	800,9	18,9	
$\text{Eu}(\text{SalenHSi})_2(\text{H}_2\text{O})$	818,9	18,6	
$\text{Eu}(\text{SalenHSi})_2(\text{H}_2\text{O})_2$	836,9	18,1	
$[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_2](\text{NO}_3)_2$	924,9	16,4	
$[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_2(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_2$	942,9	16,1	
$[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$	963,9	15,8	

Como citado anteriormente testes de condutividade elétrica podem ser elucidativos para a determinação de íons nitrato que estejam contrabalançando possível carga do complexo. As medidas de análise elementar dos complexos foram solicitadas, no entanto, os resultados ainda não foram obtidos.

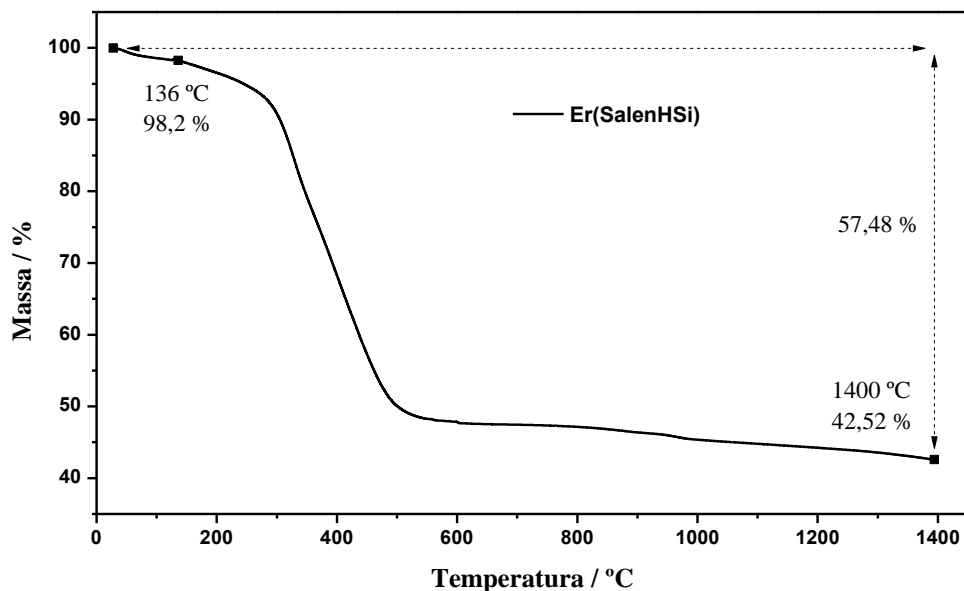
### 5.6 Estudo por Análise Termogravimétrica (TG) dos complexos $\text{Er}(\text{SalenHSi})$ e $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$ .

As análises das curvas de TG são relevantes para o estudo do comportamento térmico, ou seja, da estabilidade térmica dos compostos, além da identificação de moléculas de água de hidratação na esfera de coordenação e/ou adsorvidas no material analisado e quando possível também é utilizada na investigação da estequiometria de complexos.

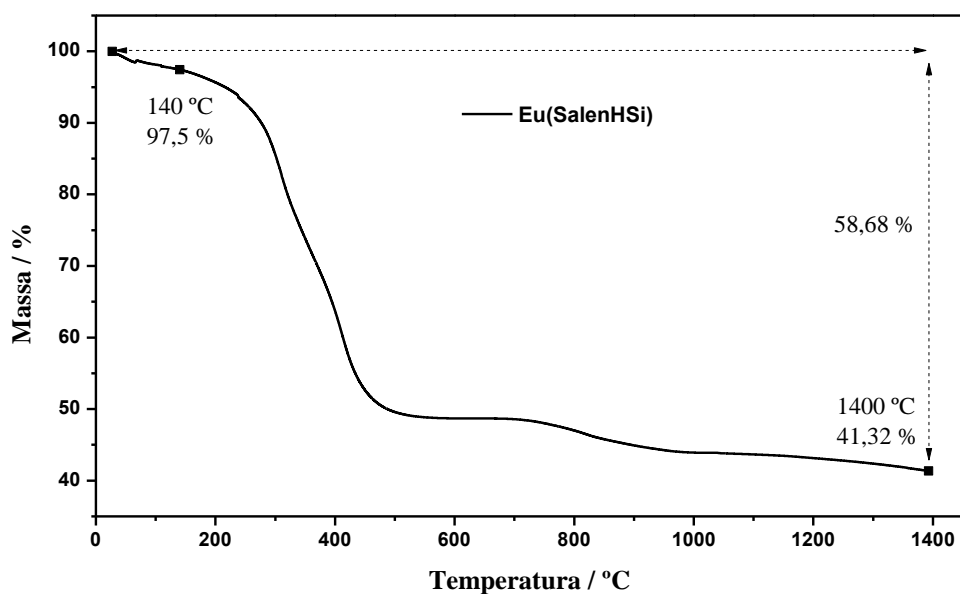
Desta forma, registrou-se as curvas termogravimétricas dos complexos hidrolisados  $\text{Er}(\text{SalenHSi})$  e  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  que podem ser vistas na Figura 25. A análise foi efetuada após

processos adequados de purificação, hidrólise e secagem em estufa a 100 °C por 4 horas dos complexos para melhorar os perfis das curvas.

**Figura 25** – Curvas Termogravimétricas dos complexos (a) Er(SalenHSi) e (b) Eu(SalenHSi), sob taxa de aquecimento de 10 °C/min. e fluxo de ar 100 mL/min.



(a)

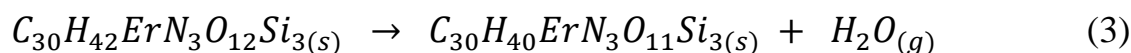


(b)

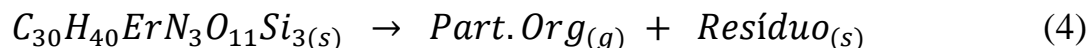
Observa-se na Figura 25 que, as curvas termogravimétricas de ambos os complexos apresentam grande similaridade entre si, com pequena perda de massa no intervalo de aproximadamente 28 a 140 °C, seguida de perda de massa significativa na região de aproximadamente 140 a 600 °C. A presença de ondulações observadas na curva do

Eu(SalenHSi), Figura 25(b), pode ser atribuída a contaminantes que persistiram no complexo mesmo após os processos de purificação e hidrólise.

A primeira etapa de decomposição observada para os complexos está relacionada à perda de moléculas de água que podem ser oriundas da esfera de coordenação dos íons európio e érbio ou de processos de condensação da sílica como exemplificado para o complexo Er(SalenHSi), na Equação (3), já que a possibilidade de água adsorvida no material é pouco provável devido ao tratamento térmico realizado antes das análises.

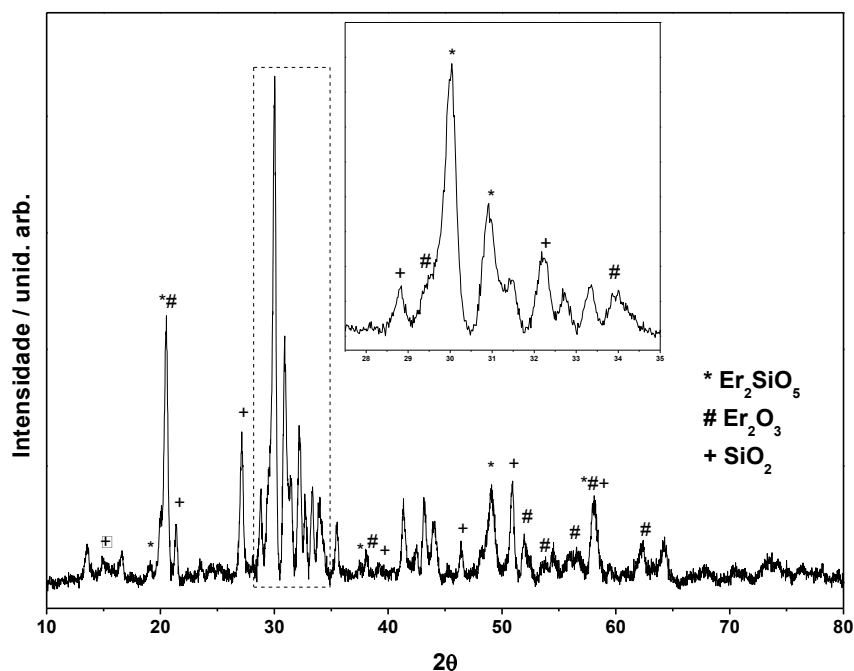


A segunda etapa de decomposição está relacionada à perda da parte orgânica do complexo, como ilustrado para o complexo Er(SalenHSi) na Equação (4).



A fim de se verificar a estequiometria proposta para os complexos, faz-se necessário a determinação da natureza do produto obtido como resíduo do processo de decomposição. Para isso realizou-se medidas de DRX do produto formado após a análise térmica do complexo Er(SalenHSi), sendo que o difratograma obtido pode ser observado na Figura 26.

**Figura 26** – Difratograma de raios X do resíduo obtido após análise térmica do complexo Er(SalenHSi) e atribuição dos picos utilizando o programa de análise cristalográfica *Crystallographica Search Match*.



A partir da indexação realizada com a ajuda do programa de análise cristalográfica *Crystallographica Search Match*, pôde-se determinar a composição do resíduo gerado após as medidas de análise térmica, sendo ela  $\text{Er}_2\text{SiO}_5$  (JCPDS 52-1809),  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (JCPDS 76-159) e  $\text{SiO}_2$  (JCPDS 73-1748 e 79-1911). A sílica apresenta a indexação de duas fichas cristalográficas devido à presença no resíduo de duas fases distintas, no entanto, com mesma estequiometria.

Não foi possível a realização do difratograma de raios X do resíduo gerado após as medidas de análise térmica do complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  devido a pequena massa obtida, no entanto, em função da semelhança do comportamento dos íons lantanídeos e dos complexos obtidos, é de se esperar uma composição semelhante ao determinado para o complexo  $\text{Er}(\text{SalenHSi})$ , ou seja, resíduos de  $\text{Eu}_2\text{SiO}_5$ ,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ .

A verificação da formação de diferentes compostos no resíduo gerado após a análise térmica inviabiliza os cálculos para a determinação da estequiometria dos complexos, sendo necessários outros métodos para tal análise, sendo alternativas a análise elementar e titulação complexométrica dos íons lantanídeos.

Admitindo ser a primeira perda de massa referente a saída de moléculas de água apenas da esfera de coordenação dos íons lantanídeos e os resultados já obtidos por titulação complexométrica de retorno pode-se propor as estequiometrias apresentadas na Tabela 6.

**Tabela 6** – Valores teóricos e determinados pelas curvas termogravimétricas do número de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  na esfera de coordenação dos complexos  $\text{Er}(\text{SalenHSi})$  e  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$ .

Complexo hidrolisado	MM / $\text{gmol}^{-1}$	% $\text{H}_2\text{O}$ teórica	% $\text{H}_2\text{O}$
			Experimental
$\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})$	890,9	2,02	
$\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	908,9	3,96	
$[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$	1076,9	1,67	2,5
$[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$	1094,9	3,29	
$\text{Er}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})$	906,2	1,98	
$\text{Er}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})_2$	924,2	3,97	
$[\text{Er}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$	1092,2	1,65	1,8
$[\text{Er}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$	1110,2	3,25	

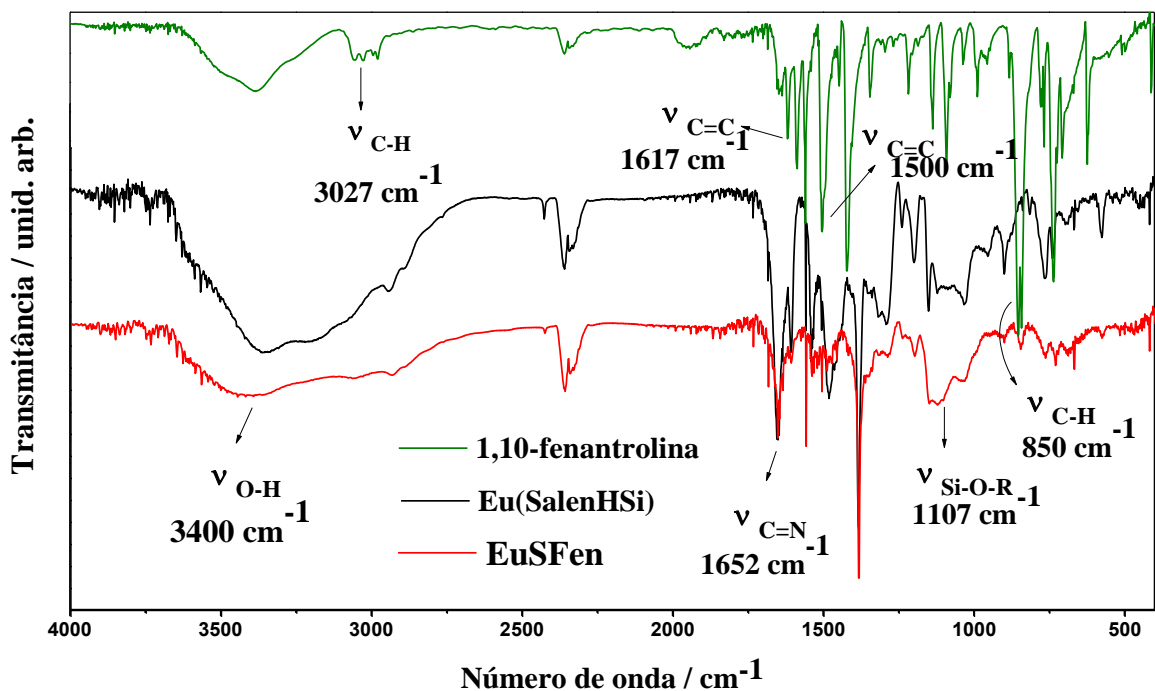
A partir dos dados da Tabela 6, verifica-se a possibilidade da presença de apenas uma molécula de água na esfera de coordenação dos íons  $\text{Er}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , no entanto, essa observação deve ainda ser checada através da substituição dessa possível molécula de água por 1,10-fenantrolina.

As curvas termogravimétricas em função da perda de água também dão indícios das possíveis estequiometrias para os complexos, sendo,  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})$ ,  $[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Er}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})$  e  $[\text{Er}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  as mais prováveis, corroborando com os dados obtidos pela titulação complexométrica de retorno.

### 5.7 Estudo por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho da substituição de moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ por 1,10-fenantrolina.

Com o objetivo de verificar a presença de moléculas de água na esfera de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , realizou-se a síntese de substituição dessas moléculas por 1,10-fenantrolina, obtendo dessa forma a amostra denominada EuSFen. Na Figura 27 estão apresentados os espectros obtidos nesse estudo.

**Figura 27** – Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho da 1,10-fenantrolina, EuSFen e  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$ .



A partir do espectro referente a molécula de 1,10-fenantrolina na Figura 27 percebe-se uma série de modos vibracionais característicos, como por exemplo, estiramentos fora do plano  $\nu(\text{C-H})$  em torno de 3027 e 850  $\text{cm}^{-1}$ , característicos de anéis aromáticos substituídos, e estiramentos  $\nu(\text{C=C})$  de anel aromático em torno de 1617 e 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

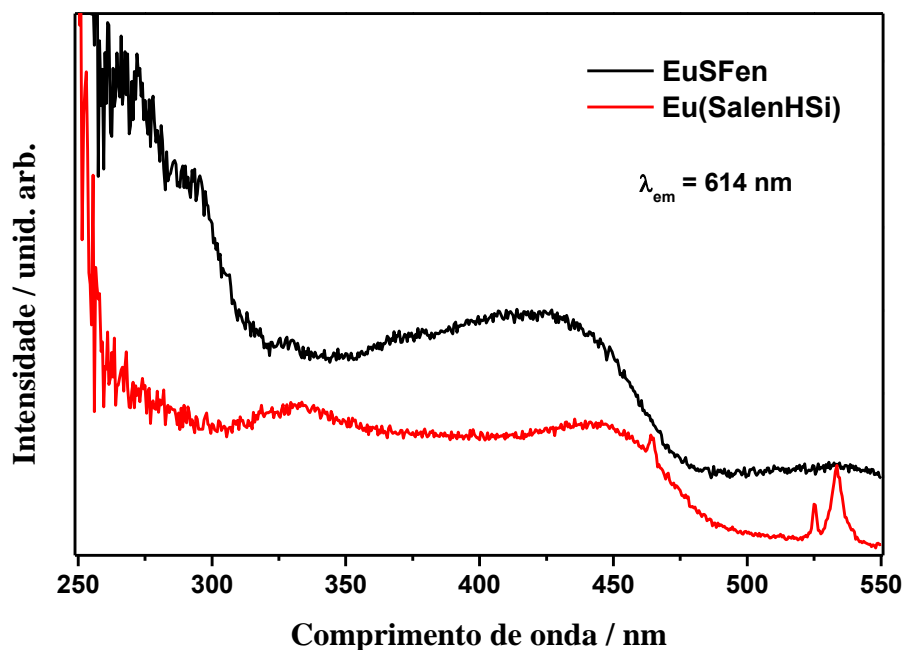
Como se pode notar, o espectro referente à amostra EuSFen na Figura 27 apresenta diminuição da intensidade relativa do modo vibracional  $\nu(\text{O-H})$  em aproximadamente 3400  $\text{cm}^{-1}$ , quando comparado ao espectro do complexo Eu(SalenHSi), indicando possível saída de moléculas de água do sistema, no entanto, esse espectro não apresenta nenhum modo vibracional característico da molécula de 1,10-fenantrolina, sendo muito semelhante apenas ao espectro do complexo.

A ausência de modos vibracionais característicos da molécula de 1,10-fenantrolina no espectro da amostra EuSFen indica que a mesma não deve estar substituindo moléculas de água e dessa forma, não faz parte da esfera de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no complexo. Apesar dessa observação, novos estudos devem ser realizados para a confirmação da substituição de água pelo ligante 1,10-fenantrolina, como por exemplo, modificar a estequiometria de reação, inserir a molécula de 1,10-fenantrolina durante o processo de obtenção do complexo e não apenas depois, já que a formação da rede inorgânica que ocorre após a obtenção do complexo pode dificultar a substituição da 1,10-fenantrolina, entre outros fatores.

## **5.8 Estudo por Espectroscopia de Fotoluminescência da substituição de moléculas de $\text{H}_2\text{O}$ por 1,10-fenantrolina no complexo Eu(SalenHSi)**

Sabendo-se que moléculas de água quando coordenadas a centros metálicos em sistemas complexos são supressoras da luminescência, já que favorecem processos não-radiativos, sua substituição por moléculas como 1,10-fenantrolina leva a um aumento na eficiência quântica do sistema além do aumento da intensidade relativa de emissão. Desta forma tem-se na Figura 28 o espectro de excitação da amostra EuSFen que foi tratada com 1,10-fenantrolina na proporção 1:1 e do complexo Eu(SalenHSi) para comparação.

**Figura 28** – Espectro de excitação do complexo Eu(SalenHSi) e da amostra EuSFen obtido no intervalo de 250 a 550 nm, fixando  $\lambda_{em} = 614$  nm e utilizando fenda de excitação de 1,0 nm e de emissão de 2,0 nm,  $\Delta\lambda = 0,5$  nm e tempo de integração de 0,5 segundos.

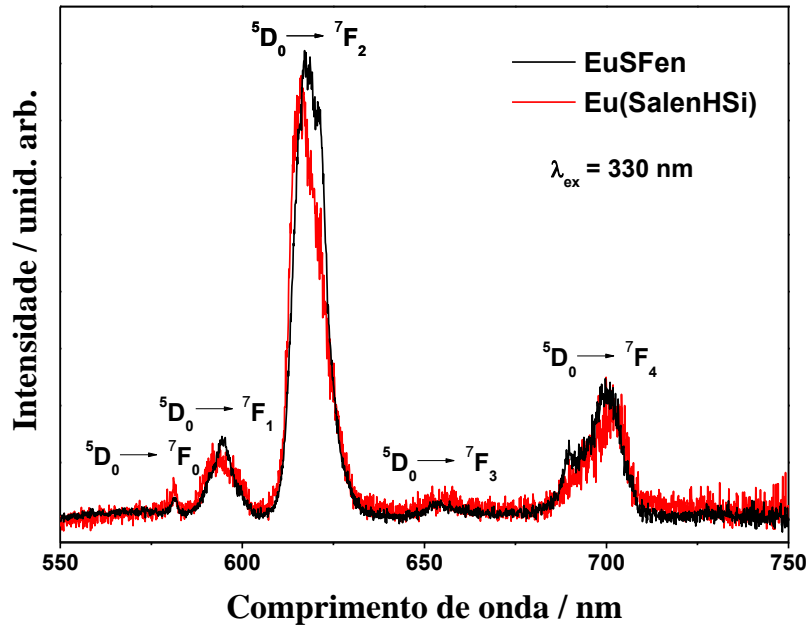


Analisando o espectro da Figura 28 verifica-se um incremento significativo na intensidade e uma mudança no padrão de excitação na amostra de EuSFen em comparação com o espectro do complexo Eu(SalenHSi). Uma banda intensa em aproximadamente 292 nm no espectro da amostra EuSFen que não é visualizada no espectro do complexo precursor, além de deslocamentos nas bandas em aproximadamente 330 e 442 nm no complexo para aproximadamente 328 e 425 nm na amostra EuSFen. Essas modificações são atribuídas a mudanças no processo de excitação, podendo ser relacionados tanto a mudanças estruturais do complexo como a presença da molécula de 1,10-fenantrolina.

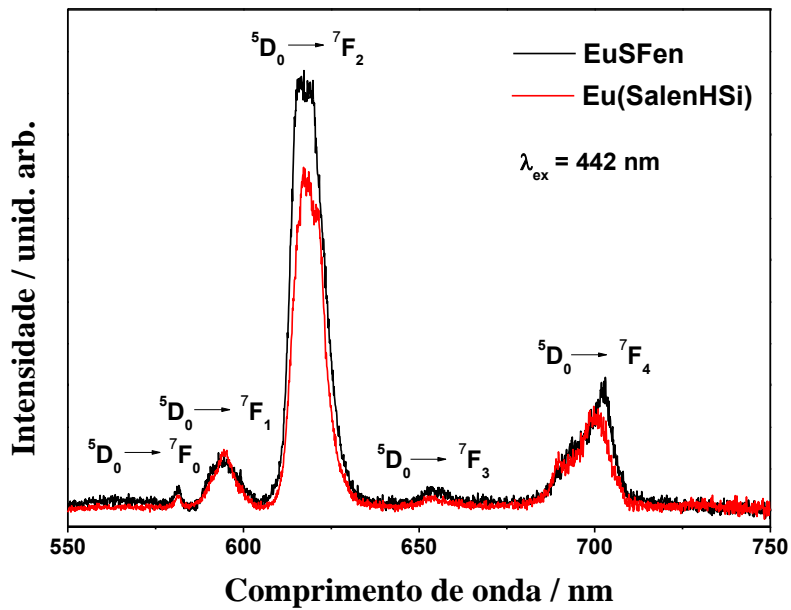
Na Figura 29 tem-se os espectros de emissão do complexo Eu(SalenHSi) e da amostra EuSFen com excitações fixadas nos comprimentos de onda de 330, 442 e 464 nm.



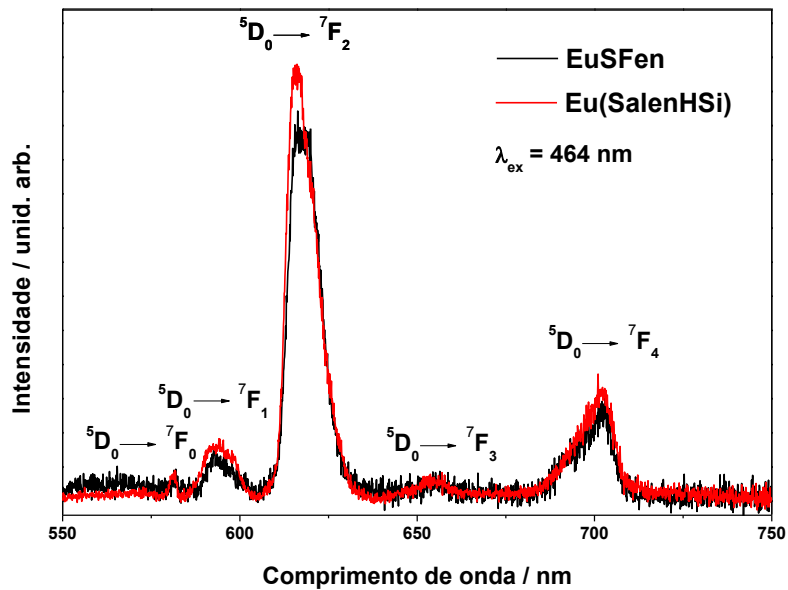
**Figura 29** – Espectros de emissão do complexo Eu(SalenHSi) e da amostra EuSFen com excitações em, (a) 330 nm, (b) 442 nm e (c) 464 nm, obtidos no intervalo de 550 a 750 nm e utilizando fenda de excitação de 2,0 nm e de emissão de 1,0 nm,  $\Delta\lambda = 0,1$  nm e tempo de integração de 0,5 segundos.



(a)



(b)



(c)

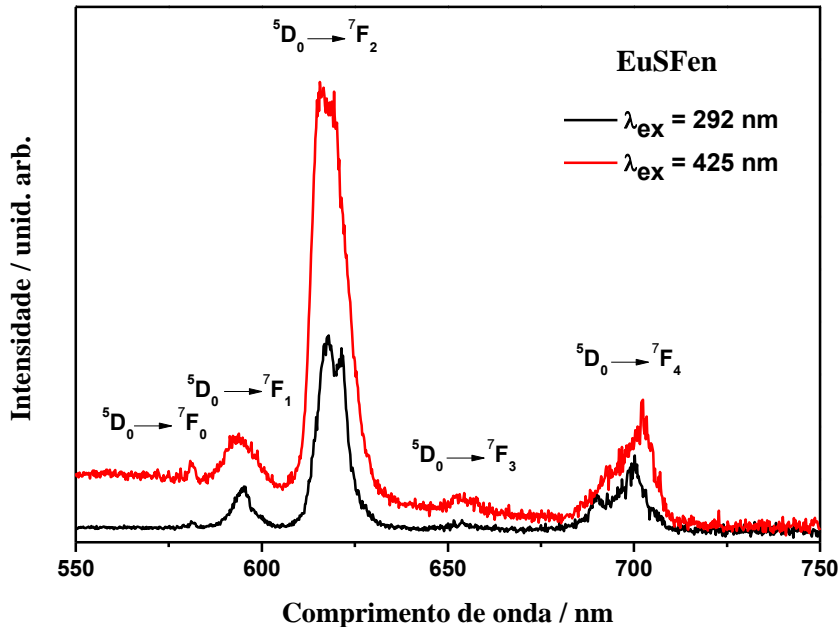
Como pode ser observado na Figura 29, todos os espectros apresentam as transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ ) com a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  sendo sempre a dominante no espectro.

Com relação às intensidades, verifica-se que apenas o espectro com excitação em 442 nm, Figura 29(b) apresenta intensidade relativa maior para a amostra EuSFen, já sob excitação em 330 nm, Figura 29(a), sua emissão é da mesma magnitude do complexo Eu(SalenHSi) e com excitação em 464 nm, Figura 29(c), apresenta menor intensidade relativa que o complexo. Nota-se ainda que os espectros relacionados à amostra EuSFen a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  apresenta-se deslocada para aproximadamente 616 nm, principalmente quando a excitação é fixada em 330 nm, com desdobramentos mais significativos, quando comparados com os espectros de emissão do complexo Eu(SalenHSi), demonstrando mudanças no ambiente químico ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

As bandas que aparecem em 292 e 425 nm no espectro de excitação da amostra EuSFen, que provavelmente estão relacionadas ao ligante 1,10-fenantrolina, também foram estudadas, e os respectivos espectros de emissão estão apresentados na Figura 30

A Figura 30 demonstra que com as excitações em 292 e 425 nm também é possível verificar as cinco transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e mais uma vez são observados nos espectros desdobramentos de linhas mais significativos principalmente da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , quando comparados com os espectros apresentados para o complexo Eu(SalenHSi).

**Figura 30** – Espectros de emissão com excitações em 292 e 425 nm da amostra EuSFen, obtidos no intervalo de 550 a 750 nm e utilizando fenda de excitação de 2,0 nm e de emissão de 1,0 nm,  $\Delta\lambda = 0,2$  nm e tempo de integração de 0,2 segundos.



Com relação as intensidades de emissão, a excitação em 425 nm foi a que apresentou maior intensidade de emissão, comparando a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  dentre os espectros apresentados para as amostras do complexo Eu(SalenHSi) e EuSFen.

Em termos gerais, as modificações observadas nos espectros de excitação e de emissão da amostra EuSFen dão indícios da presença da 1,10-fenantrolina, no entanto, os resultados obtidos pelos espectros de FTIR, demonstraram que a 1,10-fenantrolina provavelmente não compõe a esfera de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , dessa forma mais estudos devem ser realizados, como por exemplo, cálculos de rendimento quântico da amostra EuSFen, e os já citados nas discussões dos espectros de FTIR, para complementar e confirmar as observações até aqui encontradas.

### 5.9 Determinação do diagrama de níveis de energia dos complexos Eu(SalenHSi) e Er(SalenHSi)

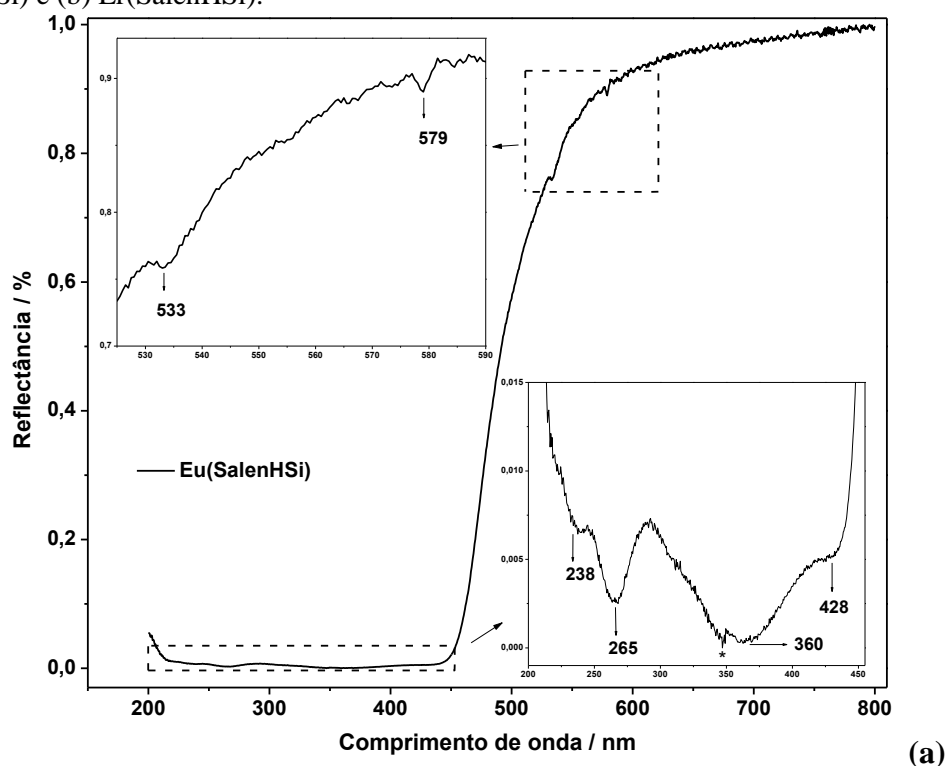
A representação mais comum dos níveis de energia dos íons lantanídeos são aquelas observadas em cristais de  $\text{LaCl}_3$ ; no entanto, esses níveis podem variar de matriz para matriz. Essas variações acontecem, pois, cada matriz gera desdobramentos diferentes causados pelo

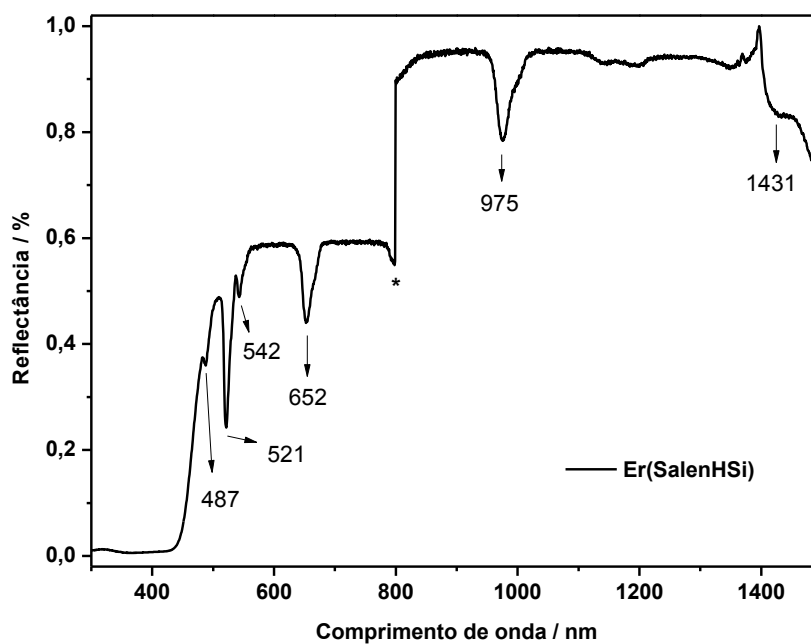
campo ligante. Esses desdobramentos promovidos pelo campo ligante apesar de serem os menores em magnitude ( $\sim 100 \text{ cm}^{-1}$ ) são os responsáveis pela quebra da degenerescência dos termos espectroscópicos gerando os chamados níveis *Stark*.

A construção do diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos nos complexos sólidos de Er(SalenHSi) e Eu(SalenHSi) é importante, então, para se determinar sua posição exata nos sistemas em estudo, que juntamente com a determinação do estado tripleto do ligante SalenHSi serão fundamentais nas discussões sobre a eficiência da transferência de energia do ligante para os íons lantanídeos.

Os espectros de absorção por reflectância difusa dos complexos podem fornecer as posições dos níveis de energia dos íons lantanídeos. Assim, na Figura 31, têm-se os referidos espectros.

**Figura 31** – Espectros de absorção por reflectância difusa normalizado dos complexos (a) Eu(SalenHSi) e (b) Er(SalenHSi).

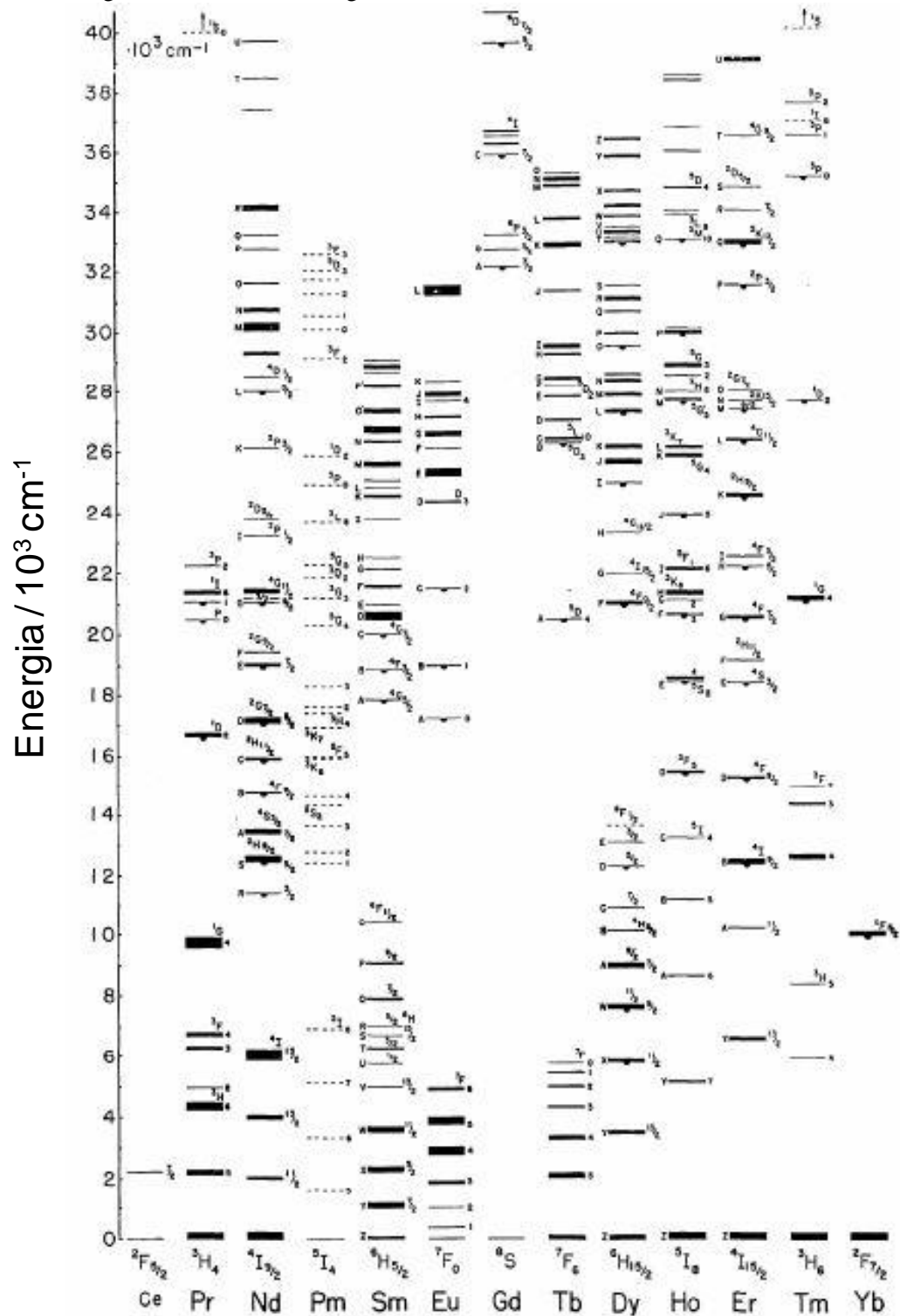




\* troca de lâmpada

Como pode ser observado na Figura 31, os complexos Eu(SalenHSi) e Er(SalenHSi) apresentam espectros característicos, sendo, o intervalo analisado do complexo Eu(SalenHSi), Figura 31(a), apenas de 200 a 800 nm, já que acima de 800 nm até o limite de detecção do equipamento, 1500 nm, o íon európio não apresenta nenhum nível de energia, de acordo com o diagrama apresentado na Figura 32. É importante citar também as pequenas intensidades de absorção observadas para o complexo Eu(SalenHSi), onde, na Figura 31(a), tem-se as devidas ampliações para melhor visualização.

Figura 32 – Diagrama de níveis de energia dos íons lantanídeos trivalentes.



Fonte: Extraído de DIEKE, G. H. (1963)<sup>44</sup>.

Na Tabela 7, estão apresentados os máximos de absorção observados nos espectros de reflectância convertidos para número de onda com as respectivas atribuições das transições de acordo com a literatura<sup>4, 45, 46</sup>.

**Tabela 7** – Máximos de absorção observados nos espectros de reflectância difusa para os complexos Er(SalenHSi) e Eu(SalenHSi) e suas respectivas atribuições.

Er(SalenHSi)		Eu(SalenHSi)	
Numero de onda / cm <sup>-1</sup>	Transição	Numero de onda / cm <sup>-1</sup>	Transição
20533	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>7/2</sub>	17271	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>0</sub>
19193	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> H <sub>11/2</sub>	18761	<sup>7</sup> F <sub>0</sub> → <sup>5</sup> D <sub>1</sub>
18450	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> S <sub>3/2</sub>	23364	-----
15337	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> F <sub>9/2</sub>	27777	-----
10256	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>11/2</sub>	37735	-----
8750	-----	42016	-----
8382	-----	-----	-----
7407	-----	-----	-----
6988	<sup>4</sup> I <sub>15/2</sub> → <sup>4</sup> I <sub>13/2</sub>	-----	-----

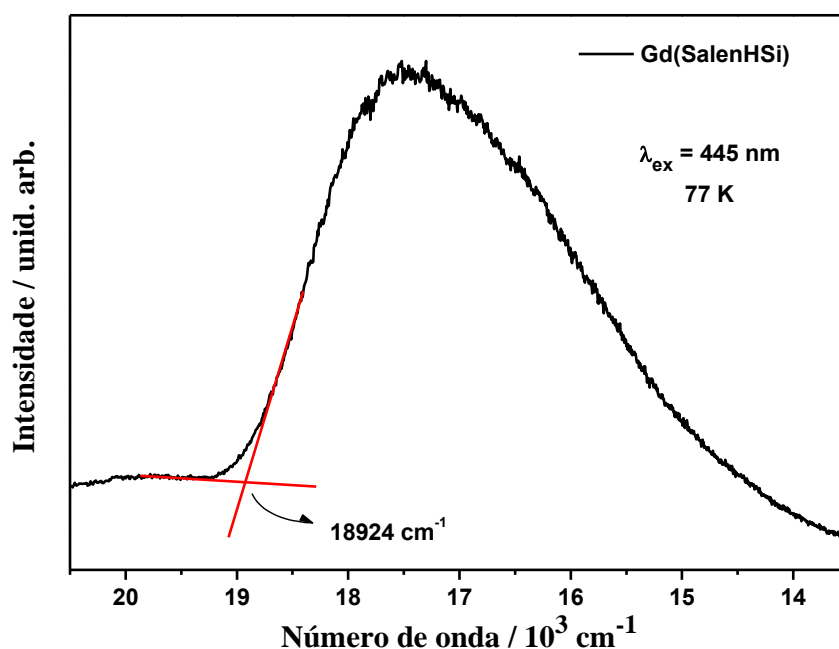
Analisando o diagrama de níveis de energia da Figura 32, e os dados da Tabela 7, é possível verificar que, a quantidade de máximos de absorção observados nos espectros difere da quantidade de níveis de energia atribuída aos íons lantanídeos tanto para o complexo Er(SalenHSi) como para o Eu(SalenHSi). As demais absorções podem então ser associadas ao ligante SalenHSi como também a processos de transferência de carga. Os valores dos níveis de energia determinados pelos espectros de absorção por reflectância difusa para os íons Eu<sup>3+</sup> e Er<sup>3+</sup> estão de acordo com os encontrados na literatura para outros compostos<sup>4, 45, 46</sup>, valendo ressaltar a importância da determinação dos níveis <sup>5</sup>D<sub>0</sub> (17271 cm<sup>-1</sup>) e <sup>4</sup>I<sub>13/2</sub> (6988 cm<sup>-1</sup>), haja visto serem eles os níveis de estado emissores principais dos íons Eu<sup>3+</sup> no visível e Er<sup>3+</sup> no IV, respectivamente.

A determinação do nível tripleto (T<sub>1</sub>) de ligantes pode ser determinada a partir do espectro de emissão resolvido no tempo de complexos de Gd<sup>3+</sup> a 77 K (minimizando efeitos vibracionais), a partir do zero fôn, que é localizado no início da banda, isso porque o primeiro nível excitado do gadolínio (<sup>6</sup>P<sub>7/2</sub>) está localizado em aproximadamente 32000 cm<sup>-1</sup>, posição mais elevada do que o estado T<sub>1</sub> da grande maioria dos ligantes. Por apresentar elevado paramagnetismo (S = 7/2) e efeito de átomo pesado, o Gd<sup>3+</sup> pode induzir um forte cruzamento intersistema singleto/triplete em seus ligantes e, conseqüentemente, maior taxa de população do estado tripleto, resultando em intensificação da fosforescência<sup>47</sup>. Entretanto, o cálculo dessa energia também pode ser estimado a partir de espectros de emissão a baixa

temperatura de complexos de  $Gd^{3+}$  sem resolução temporal,<sup>48</sup> obtendo resultados satisfatórios. Devido a problemas de ordem técnica durante as medidas não foi possível a obtenção dos espectros a baixa temperatura resolvidos no tempo do complexo  $Gd(SalenHSi)$ , sendo a segunda alternativa utilizada para a estimativa da energia do nível tripleto do ligante  $SalenHSi$ , que está apresentado na Figura 33, porém, quando possível o primeiro método será aplicado para confirmação do valor encontrado.

Como evidenciado na Figura 33, a energia do estado tripleto do ligante  $SalenHSi$  se encontra em aproximadamente  $18924\text{ cm}^{-1}$ .

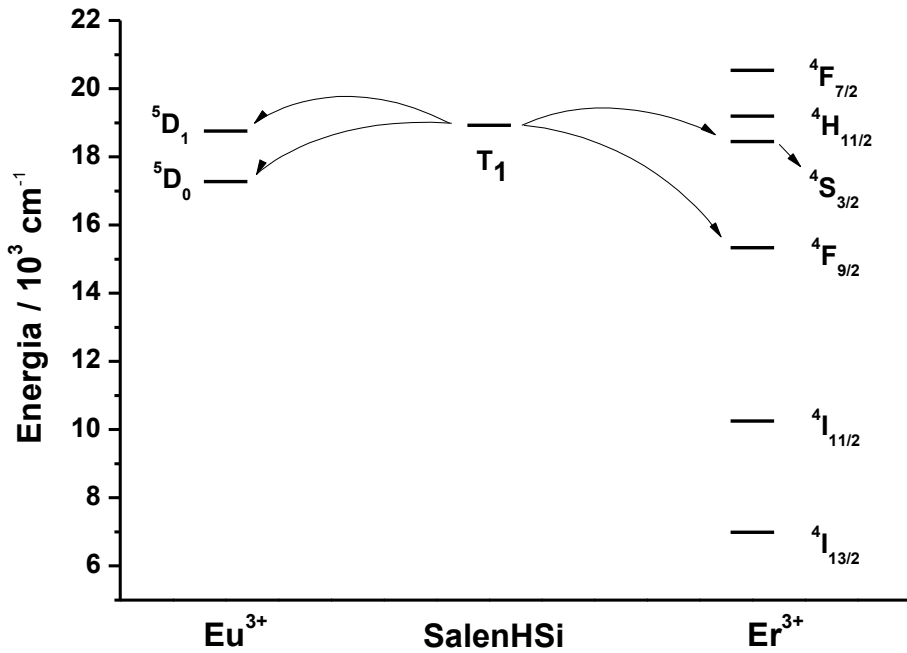
**Figura 33** – Espectro de emissão ( $\lambda_{ex} = 445\text{ nm}$ ) a  $77\text{ K}$  do complexo  $Gd(SalenHSi)$ .



Na Figura 34 se tem o diagrama de níveis de energia dos complexos  $Eu(SalenHSi)$  e  $Er(SalenHSi)$  e a energia do estado tripleto do ligante  $SalenHSi$  construído a partir dos dados de reflectância difusa e do espectro de emissão a baixa temperatura do complexo  $Gd(SalenHSi)$ .



**Figura 34** – Diagrama de níveis de energia calculados para os íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$  e energia do estado tripleto para o ligante SalenHSi.



O diagrama apresentado na Figura 34 demonstra que a energia absorvida pelo ligante SalenHSi pode ser transferida por processos de transferência de energia intermolecular para os níveis excitados  ${}^5\text{D}_1$  e  ${}^5\text{D}_0$ , no caso do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$  e  ${}^4\text{F}_{9/2}$ , no caso do íon  $\text{Er}^{3+}$ . Vale ressaltar que as transferências que apresentam maior eficiência energética são as que ocorrem para os níveis  ${}^5\text{D}_0$  e  ${}^4\text{F}_{9/2}$ , já que esses níveis se encontram um pouco abaixo do estado tripleto do ligante, posições essas privilegiadas por estarem abaixo, mas não muito próximas em energia ao nível tripleto. Já no caso dos níveis  ${}^5\text{D}_1$  e  ${}^4\text{S}_{3/2}$ , há o favorecimento de retrotransferência de energia diminuindo dessa forma a eficiência, pois se encontram muito próximas em energia ao estado tripleto. Esses resultados comprovam que o ligante SalenHSi deve atuar como “antena” na sensibilização da luminescência dos íons em estudo.

### 5.10 Estudo por Espectroscopia de Fotoluminescência das propriedades ópticas do complexo $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$

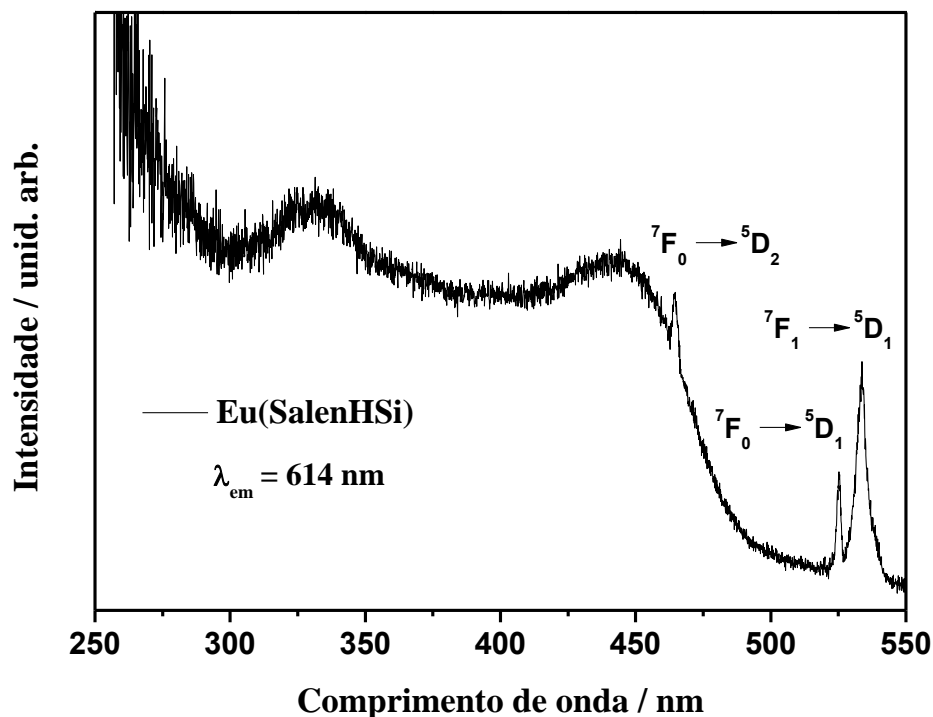
As amostras que continham o íon  $\text{Eu}^{3+}$  foram analisadas através da técnica de Espectroscopia de Fotoluminescência, tendo como objetivos, verificar as linhas de emissão, investigar o sítio de simetria e a possível presença de moléculas de água na esfera de

coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , determinar o tempo de vida de estado excitado e também os parâmetros de intensidade do complexo. Os estudos de fotoluminescência não foram realizados para o complexo  $\text{Er}(\text{SalenHSi})$  devido sua inviabilidade como emissor no visível, e também a problemas com detectores em medidas de emissão no infravermelho.

### 5.10.1 Espectros de excitação e de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$

Para a determinação das bandas de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no complexo é necessário previamente realizar o espectro de excitação, Figura 35, que foi registrado entre o intervalo de 250 a 550 nm com incremento de 0,1 nm e tempo de integração 0,5 segundos. A emissão foi fixada na transição hipersensível do íon európio trivalente,  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , aproximadamente 614 nm, com fendas de excitação e emissão de 1,0 nm e 2,0 nm, respectivamente.

**Figura 35** – Espectro de excitação do complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$ , obtido no intervalo de 250 a 550 nm, utilizando  $\lambda_{\text{em}} = 614$  nm, fenda de excitação de 1,0 nm e de emissão de 2,0 nm,  $\Delta\lambda = 0,1$  nm e tempo de integração de 0,5 segundos.

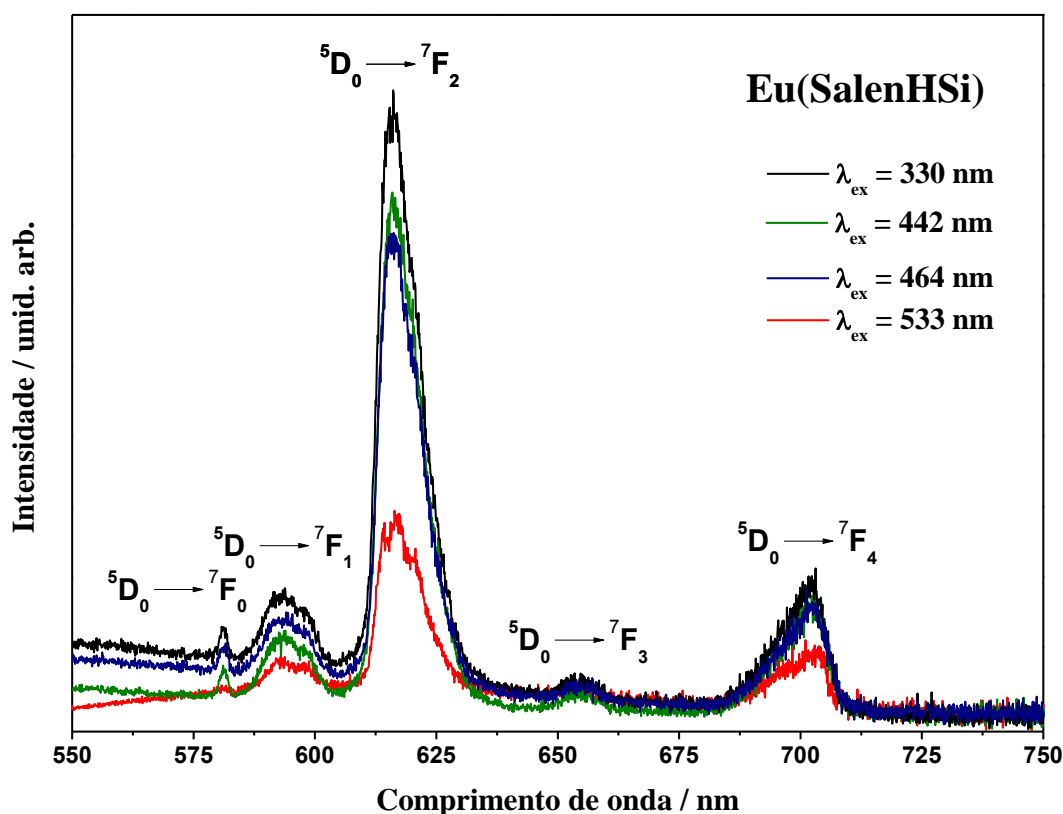


Observa-se na Figura 35, que o espectro de excitação do complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  exhibe bandas referentes às transições intraconfiguracionais  $f-f$  do íon európio em

aproximadamente 525 e 533 nm, atribuídas à transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  e  ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ , respectivamente, e em aproximadamente 464 nm, atribuída à transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ , além de bandas largas em aproximadamente 330 e 442 nm atribuídas às absorções do ligante SalenHSi; a presença dessas bandas indica que o ligante atua como potencial “antena” no processo de transferência de energia entre o ligante e o íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

A partir das posições relacionadas às excitações encontradas no espectro da Figura 35, realizou-se a aquisição dos espectros de emissão do complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$ , Figura 36, nos comprimentos de onda citados acima, exceto naquele referente a transição  ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , isso porque esta apresentou baixa intensidade de emissão prejudicando assim a relação sinal ruído.

**Figura 36** – Espectros de emissão do complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$ , obtidos no intervalo de 550 a 750 nm, utilizando fenda de excitação de 2,0 nm, fenda de emissão de 1,0 nm,  $\Delta\lambda = 0,1$  nm e tempo de integração de 0,5 segundos, com excitações em 330, 442, 464 e 533 nm.



Nota-se que independentemente do comprimento de onda de excitação é possível observar as transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ , com  $J = 0, 1, 2, 3$  e  $4$ . A

observação de linhas de emissões alargadas sugere a existência de sítios não homogêneos, característicos de sistemas amorfos<sup>49</sup>.

A emissão de maior intensidade relativa comparada com a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (transição independente do campo) é atribuída à transição hipersensível  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , indicando que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  se encontra em um ambiente de baixa simetria<sup>50</sup> e não-centrossimétrico<sup>3</sup>. Além disso, a baixa intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  sugere uma forte mistura do orbital  $f$  com o orbital  $d$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Essa mistura permite o aumento do número de linhas das transições  $f-f$  observadas, que são proibidas no caso do íon  $\text{Eu}^{3+}$  livre, devido à regra de seleção de paridade. Este resultado pode ser atribuído à forte ligação entre o íon central e o ligante<sup>51</sup>.

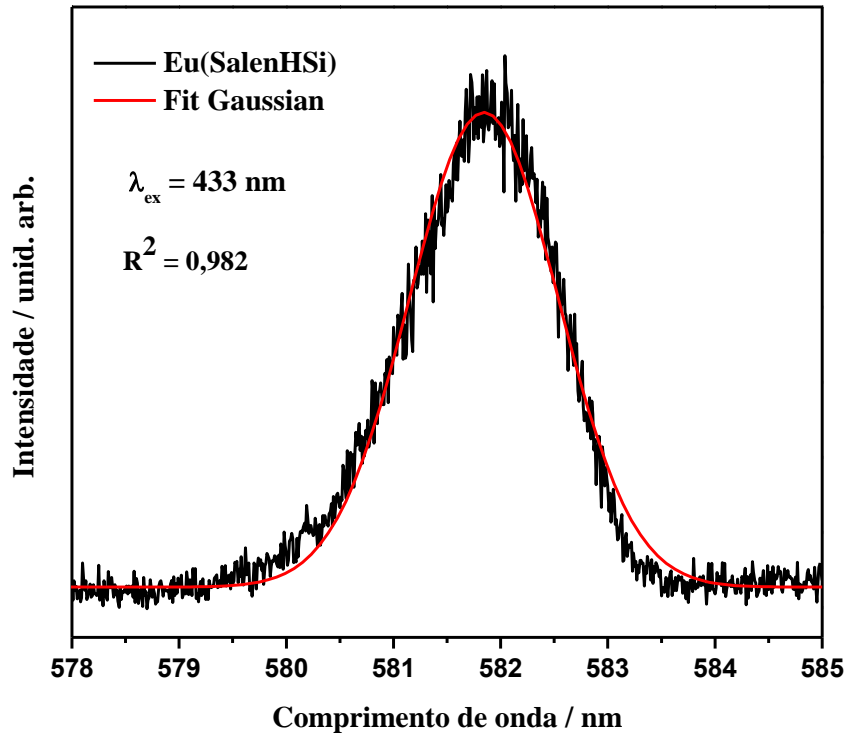
Intensidades elevadas da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  podem ser associadas à formação de estruturas na forma de dímeros, trímeros ou polímeros<sup>4</sup>, desta forma a alta intensidade relativa dessa transição no espectro do complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  demonstra que o mesmo está inserido numa rede polimérica, evidenciando que os processos de hidrólise e condensação ocorrem durante a síntese do complexo.

O espectro obtido a partir da excitação em 330 nm, atribuída a excitação via ligante  $\text{SalenHSi}$ , é o que apresenta maior intensidade de emissão, demonstrando que o mesmo está atuando de forma eficiente como “antena” no sistema  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$ , ou seja, ocorre a transferência de energia do ligante para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  como previsto pela posição do estado tripleto. Os espectros obtidos com excitações em 442 e 464 nm, apresentam intensidades de emissão semelhantes, isso porque essas posições estão sobrepostas como mostra o espectro de excitação da Figura 35, sendo a excitação em 442 nm via ligante e a 464 nm via ligante e excitação direta do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

A transição intraconfiguracional  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , por não apresentar separações eletrônicas relacionadas aos componentes Stark  $2J+1$  dos níveis de energia devido à presença do campo cristalino, pode ser utilizada na identificação do número de sítios de simetria sem centro de inversão<sup>4, 52</sup>. Para esses casos, condições especiais de aquisição dos espectros fazem-se necessário, como por exemplo, baixas temperaturas e aumento nos tempos de integração.

Desta forma, na Figura 37 tem-se o espectro de emissão a baixa temperatura da região entre 575 e 585 nm, com excitação em 433 nm, fenda de emissão de 0,5 nm e de excitação 2,0 nm, incremento de 0,01 nm e tempo de integração de 1 s.

**Figura 37** – Espectro de emissão a 77 K do complexo Eu(SalenHSi) da região entre 575 e 585 nm, com excitação em 433 nm, fenda de emissão de 0,5 nm e de excitação 2,0 nm, incremento de 0,01 nm e tempo de integração de 1 s.



O perfil composto por uma única banda observado para a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  na Figura 37, demonstra que possivelmente há no complexo Eu(SalenHSi) pelo menos um sítio de simetria sem centro de inversão ao redor do íon európio<sup>4, 52, 53</sup>. Na literatura, em geral, sistemas com apenas um sítio de simetria apresentam a única transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  com largura a meia altura (FWHM) em torno de  $10 \text{ cm}^{-1}$ <sup>4</sup>. No caso do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no complexo sintetizado, o valor de FWHM foi estimado como sendo 1,64 nm, ou seja,  $48,4 \text{ cm}^{-1}$ . Desta forma, apesar da largura exceder o valor relativo a um único sítio, este alargamento pode ser uma consequência da natureza polimérica do composto, visto que os processos de hidrólise e de condensação da sílica ocorrem durante a síntese do complexo, o que está de acordo com dados referentes a silicatos híbridos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$ <sup>54</sup>.

#### 5.10.2 Tempo de vida do estado excitado do complexo Eu(SalenHSi)

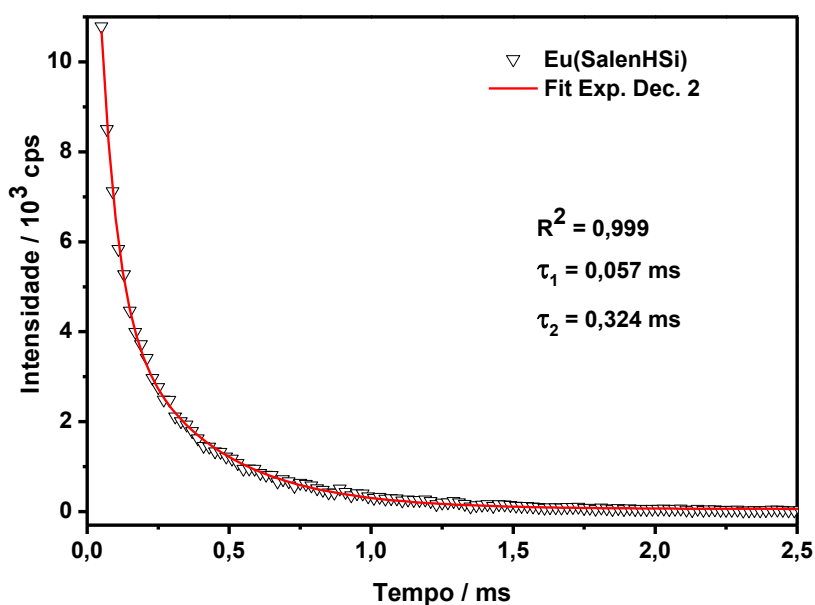
O tempo de vida do estado emissor é dado pela equação (5)<sup>4</sup>.

$$I = I_0 \cdot e^{-t/\tau} \quad (5)$$

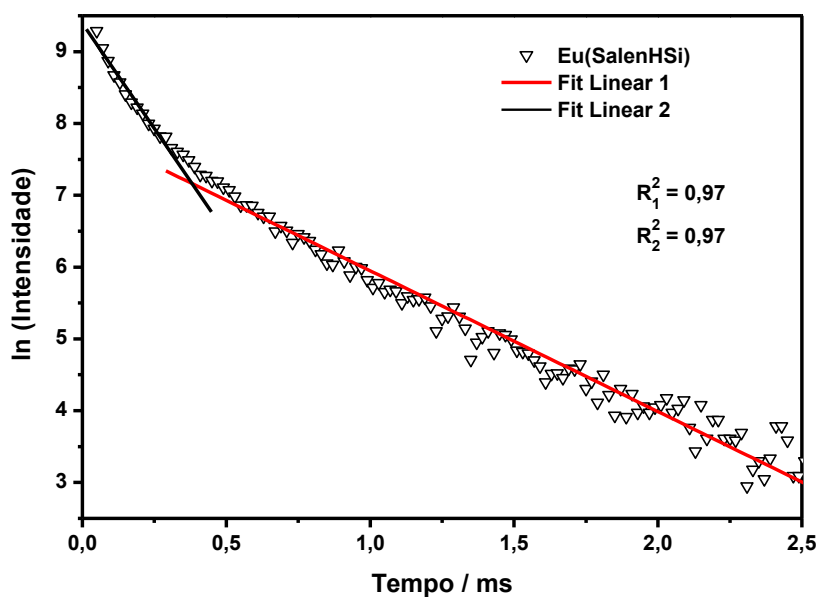
Desta forma a intensidade de emissão decai exponencialmente, e o tempo de vida do estado excitado pode ser representado como o tempo necessário para que a população de um estado emissor decaia 1/e da população inicial.

O tempo de vida de estado emissor  $^5D_0$  para o complexo Eu(SalenHSi) foi obtido a temperatura ambiente com  $\lambda_{ex} = 464$  nm e  $\lambda_{em} = 614$  nm a partir da curva de decaimento apresentada na Figura 38.

**Figura 38** - Tempo de vida do estado emissor  $^5D_0$  do complexo Eu(SalenHSi) com  $\lambda_{ex} = 464$  nm e  $\lambda_{em} = 614$  nm. (a) Curva de decaimento exponencial e (b) linearização.



(a)



(b)

A curva da Figura 38(a) apresentou um ajuste de 0,999 para decaimento exponencial de segunda ordem, fornecendo tempos de vida iguais a 0,057 e 0,324 ms. A linearização, Figura 38(b), apresentou ajuste de 0,97 para ambas as inclinações.

O decaimento exponencial de segunda ordem pode indicar a presença de pelo menos dois sítios de simetria para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  no seu respectivo complexo, no entanto, o primeiro decaimento apresentou um tempo de vida muito curto, 0,057 ms, devendo ser portanto atribuído a uma contribuição de emissão do ligante, demonstrando haver no complexo apenas um sítio emissor para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

As medidas de tempo de vida de decaimento de estados excitados fornecem também informações sobre a população do estado excitado, bem como sobre os processos competitivos de decaimento radiativo e não-radiativo. O valor de  $\tau$  de um estado excitado é constituído de componentes radiativas e não-radiativas, sendo dado pela equação (6)<sup>3, 48</sup>.

$$\tau^{-1} = A_T = A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}} \quad (6)$$

onde  $A_T$  é a taxa total de decaimento, e  $A_{\text{rad}}$  e  $A_{\text{nrad}}$  são as taxas de decaimento radiativo e não-radiativo, respectivamente. No caso do complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$ , levando apenas em consideração o maior tempo de vida (0,324 ms) tem-se um valor de taxa total de decaimento de  $3086,4 \text{ s}^{-1}$ .

### 5.10.3 Parâmetros de intensidade do complexo $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$

A intensidade de luminescência ( $I$ ) do nível emissor  ${}^5\text{D}_0$  para os níveis  ${}^7\text{F}_j$  com  $J = 0, 1, 2, 3, 4$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  pode ser expressa pela equação (7).

$$I_{0j} = \hbar\omega_{0j}A_{0j}N_0 \quad (7)$$

sendo  $A_{0j}$  o coeficiente de emissão espontânea de Einstein,  $N_0$  a população do nível emissor e  $\hbar\omega$  a energia da transição ( $\sigma_{ij}$  em  $\text{cm}^{-1}$ ) e  $I_{0j}$  proporcional a superfície sobre a curva da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ <sup>3, 4, 48, 52, 53</sup>.

A partir do espectro de emissão do complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  apresentado na Figura 36(c), determinou-se experimentalmente os parâmetros de intensidade  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , também

conhecidos como parâmetros de Judd-Ofelt, usando as transições intraconfiguracionais  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  respectivamente, a partir das equações (8) e (10).

$$A_{0J} = A_{01} \left( \frac{I_{0J}}{I_{01}} \right) \left( \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{0J}} \right) \quad (8)$$

onde  $A_{01}$  é o coeficiente de emissão espontânea de Einstein da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  que assume valor em torno de  $50 \text{ s}^{-1}$ ,  $I_{0J}$  corresponde a intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $J = 2$  e  $4$ ),  $I_{01}$  a intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ,  $\sigma_{0J}$  corresponde ao baricentro da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $J = 2$  e  $4$ ) e  $\sigma_{01}$  ao baricentro da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ .

O valor do coeficiente de emissão espontânea de Einstein  $A_{01}$  é utilizado como referência por ser uma transição permitida por dipolo magnético, conseqüentemente, a intensidade referente a essa transição é praticamente independente do campo ligante, podendo ser calculada pela equação (9).

$$A_{01} = 0,31 \cdot 10^{-11} (\eta)^3 (\sigma_{01})^3 \quad (9)$$

sendo o índice de refração do composto  $\eta = 1,5$ .

Com os valores de  $A_{0J}$  é possível calcular os parâmetros de intensidade, equação (10).

$$\Omega_J = \frac{3\hbar c^3 A_{0J}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_j \| U^{(J)} \| {}^5D_0 \rangle^2} \quad (10)$$

sendo  $\chi$  o fator de correção de Lorentz para o campo local, o qual é dado por  $\chi = \eta(\eta^2 + 2)^2/9$  com  $\eta = 1,5$  e  $\langle {}^7F_j \| U^{(J)} \| {}^5D_0 \rangle^2$  são os quadrados dos elementos reduzidos cujos valores são 0,0032 e 0,0023 para  $J = 2$  e  $4$ , respectivamente<sup>3, 4, 52, 53</sup>.

O parâmetro  $R_{02}$  pode ser calculado utilizando a equação (11).

$$R_{02} = \frac{I_{00}}{I_{02}} \quad (11)$$



sendo  $I_{00}$  e  $I_{02}$  a área integrada das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , respectivamente. Esse parâmetro fornece informações sobre o efeito da mistura de J, conhecido também como *J mixing effect*<sup>3, 4, 53</sup>.

Com o valor da taxa total de decaimento ( $A_t$ ) determinado através da medida do tempo de vida do estado  ${}^5D_0$ , pode-se determinar agora a contribuição da taxa de decaimento não-radiativa ( $A_{\text{nrad}}$ ) pela equação (6) e ainda calcular a eficiência quântica ( $\eta$  / %) da emissão do nível  ${}^5D_0$  do complexo através da equação (12)<sup>3, 4, 48, 52, 53</sup>.

$$\eta = \frac{A_{\text{rad}}}{A_{\text{rad}} + A_{\text{nrad}}} \quad (12)$$

Na Tabela 8 estão apresentados os valores experimentais das áreas integradas e baricentros das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $J = 2$  e  $4$ ) obtidos do espectro de emissão com excitação fixada em 464 nm, e na Tabela 9 os valores calculados dos parâmetros de intensidade  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  e  $R_{02}$  juntamente com as taxas de decaimento total, radiativa, não-radiativa e eficiência quântica.

**Tabela 8** – Valores experimentais das área integrada (I) e baricentro ( $\sigma$ ) das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$  ( $J = 1, 2$  e  $4$ ) para o complexo Eu(SalenHSi).

Área integrada / $10^7 \text{ cm}^2$			Baricentro / $10^4 \text{ cm}^{-1}$		
0-1	0-2	0-4	0-1	0-2	0-4
1,29	4,89	10,6	1,69	1,62	1,43

**Tabela 9** - Valores dos parâmetros de intensidade, taxas de decaimento total, radiativa e não-radiativa e eficiência quântica para o complexo Eu(SalenHSi).

$\Omega_2 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$\Omega_4 / 10^{-20} \text{ cm}^2$	$A_{\text{tot}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$R_{02}$	$\eta$ / %
6,61	3,28	3086,4	2789,6	296,8	0,078	9,62

Pela Tabela 9 verifica-se que o complexo Eu(SalenHSi) apresenta um baixo valor de  $\Omega_2$  e um valor médio de  $\Omega_4$ . O parâmetro de intensidade  $\Omega_2$  está correlacionado com o grau de covalência entre o ligante e o metal e também associado com a simetria ao redor do íon<sup>4, 53</sup>. O

baixo valor de  $\Omega_2$  nesse caso, sugere então que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está em um ambiente químico não muito polarizável quando comparado com valores obtidos para alguns complexos sintetizados com beta-dicetonas<sup>55</sup>, entretanto, ambiente comparável ao gerado por derivados de ácidos dicarboxílicos<sup>48</sup>.

O parâmetro  $\Omega_4$  está relacionado com efeitos a longo alcance e também com a simetria ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .<sup>4</sup> Nesse caso o valor médio calculado indica uma interação do complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  com moléculas vizinhas, devido possivelmente a formação da rede inorgânica durante a síntese do complexo.

O autovalor determinado para o parâmetro  $R_{02}$ , 0,078, demonstra que o campo produzido pelo ligante  $\text{SalenHSi}$  proporciona uma grande mistura nas funções de onda do estado  ${}^7F_2$  com o estado  ${}^7F_0$ .

Os valores calculados para o complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  podem ser comparados com os valores encontrados para o mesmo complexo por CHEN, Y. et. al. (2010)<sup>23</sup>, como pode ser observado na Tabela 10.

**Tabela 10** - Tempos de vida ( $\tau$ ), eficiência quântica ( $\eta$ ), taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ), taxa total de decaimento radiativo ( $A_{\text{tot}}$ ), e parâmetros experimentais de intensidade ( $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ ), em unidades de  $10^{-20} \text{ cm}^2$  determinados por CHEN, Y. et. al.(2010)<sup>23</sup> e entre parênteses os determinados em nosso trabalho para comparação.

$\Omega_2$	$\Omega_4$	$A_{\text{tot}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{nrad}} / \text{s}^{-1}$	$A_{\text{rad}} / \text{s}^{-1}$	$\tau / \text{ms}$	$\eta / \%$
9,31(6,61)	5,40(3,28)	7575 (3086,4)	7119(2789,6)	457(296,8)	0,132(0,324)	6,35(9,62)

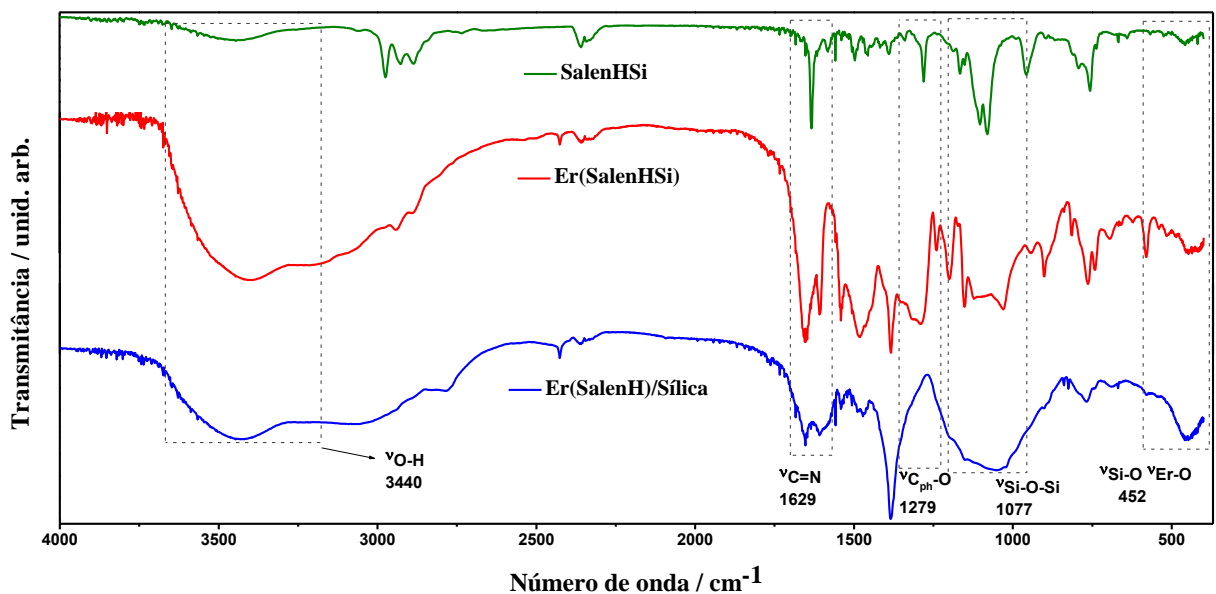
**Fonte:** Extraído de CHEN, Y. et. al.(2010)<sup>23</sup>.

Comparando os dados da Tabela 10, verificam-se valores maiores, no entanto, seguindo certa proporção com os encontrados no trabalho de CHEN, Y. et. al (2010)<sup>23</sup>, exceto nos casos do tempo de vida de estado excitado ( $\tau$ ) e eficiência quântica ( $\eta$ ), demonstrando que o complexo sintetizado no nosso trabalho apresenta maior eficiência quântica, devido principalmente a menor taxa de decaimento de forma não-radiativa. Esse fato pode ser relacionado a presença de apenas uma molécula de água na esfera de coordenação no complexo sintetizado em nosso trabalho ao invés das quatro determinadas por análise termogravimétrica no trabalho de CHEN, Y. et. al. (2010)<sup>23</sup>.

### 5.11 Estudo por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho da formação do híbrido Er(SalenH)/sílica obtido pelo Método Sol-Gel modificado

Após a obtenção do híbrido Er(SalenH)/sílica, o mesmo foi caracterizado por espectroscopia no IV. Na Figura 39, tem-se o espectro obtido juntamente com o espectro do ligante SalenHSi e do complexo Er(SalenHSi) para comparação.

**Figura 39** - Espectros vibracionais de absorção na região do IV do ligante SalenHSi do complexo Er(SalenHSi) e do híbrido Er(SalenH)/sílica.



Na Figura 39 são destacadas cinco regiões, sendo duas regiões de maior interesse, a primeira de 1800 a 1520  $\text{cm}^{-1}$  e a segunda de 1270 a 840  $\text{cm}^{-1}$ .

A primeira região de interesse apresenta modos vibracionais de estiramento do grupo C=N nos complexos, mas também é região que caracteriza deformação angular do grupo Si-OH, região alargada no espectro do híbrido quando comparado aos espectros do ligante e do complexo; essa modificação pode ser atribuída a formação de sílica que apresenta grupos silanóis em sua superfície. A menor intensidade relativa apresentada por esse modo vibracional no híbrido está relacionada com a pequena massa utilizada do complexo na síntese.

Na segunda região de interesse são destacados os modos vibracionais de estiramento do grupo Si-O-R, com R sendo um grupo etil, é observado um pronunciado alargamento desse modo vibracional no espectro do híbrido, como discutido anteriormente, devido à formação

de sílica (Si-O-Si). Esse alargamento e a presença do estiramento C=N, característico do complexo caracterizam, portanto, a formação do híbrido Er(SalenH)/sílica.

Nas demais regiões são observados os estiramentos  $\nu(\text{OH})$ ,  $\nu(\text{C}_{\text{ph}}\text{-O})$  que é sobreposta pelo estiramento  $\nu(\text{Si-O-Si})$ , e também  $\nu(\text{Si-O})$  e  $\nu(\text{Er-O})$ . No espectro do híbrido também pode ser observado o modo vibracional atribuído aos grupos nitrato e/ou metil, no entanto, neste caso ocorre um aumento pronunciado de sua intensidade; como o híbrido é obtido através da adição de TEOS que possui em sua estrutura grupos metil, esse aumento de intensidade pode ser relacionado a presença de vestígios desse reagente contaminando o híbrido obtido que não foram eliminados nos processos de lavagem e centrifugação.

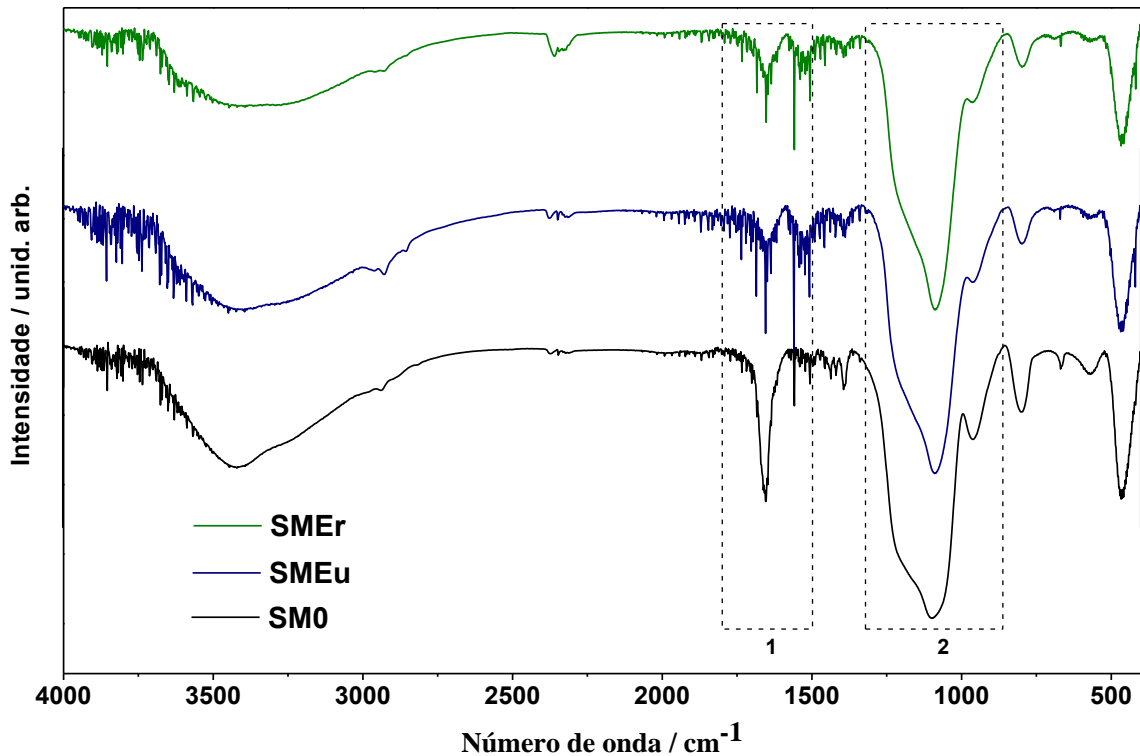
Não foi preparado por esse método híbridos com o complexo de Eu(SalenHSi) devido ao longo tempo que esta síntese demanda somado ao fato de que este apresentou resultados semelhantes aos obtidos pela metodologia de incorporação de complexos pelo Método Stöber Modificado, sendo então este último o escolhido para ser o método padrão para todas as outras sínteses dos híbridos deste trabalho.

## **5.12 Estudo por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho da formação dos híbridos SM<sub>Er</sub> e SM<sub>Eu</sub>**

Assim como efetuado para o híbrido Er(SalenH)/sílica, os híbridos SM<sub>Eu</sub> e SM<sub>Er</sub> obtidos pela modificação do Método Stöber, também foram caracterizados por espectroscopia no IV. Por essa síntese também foi preparada amostra denominada SM<sub>0</sub>, que foi obtida a partir das mesmas condições dos híbridos, no entanto, sem a incorporação de complexo. Na Figura 40, estão os espectros dos híbridos e da amostra SM<sub>0</sub>.

Os espectros da Figura 40, referentes aos híbridos SM<sub>Eu</sub> e SM<sub>Er</sub>, apresentam uma diminuição do número de modos vibracionais quando comparados com seus respectivos complexos, apresentados na Figura 21. Essa observação, associada ao fato do espectro da amostra SM<sub>0</sub>, que não possui complexos incorporados, também apresentar pequeno número de modos vibracionais indica baixa concentração relativa dos complexos nos híbridos formados. Desta forma, variações no procedimento de síntese devem ser realizadas com o objetivo de aperfeiçoar a relação entre a parte orgânica e inorgânica nos híbridos, lembrando que também deve ser levada em consideração a eficiência da luminescência.

**Figura 40** - Espectros vibracionais de absorção na região do IV dos híbridos SMEu, SMER e da amostra SM0.



Na Figura 40 são destacadas duas regiões de interesse, a primeira de 1800 a 1520  $\text{cm}^{-1}$  e a segunda de 1320 a 860  $\text{cm}^{-1}$ .

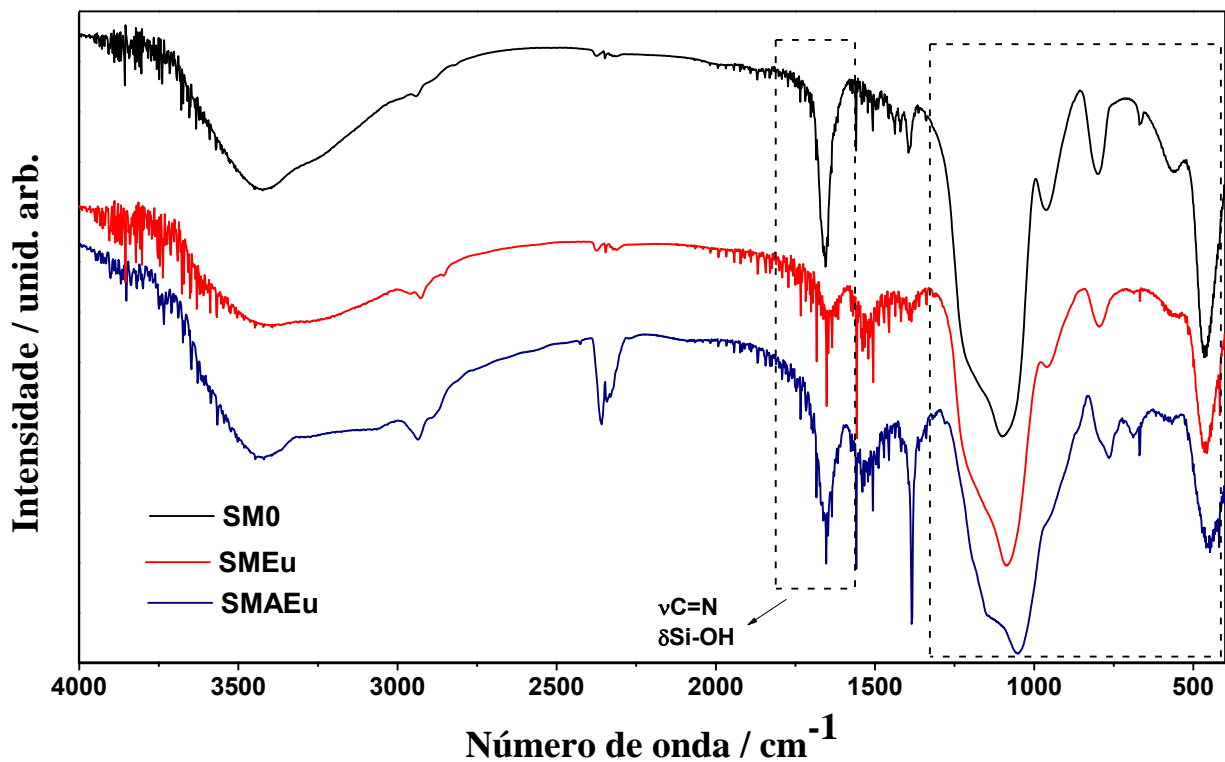
A primeira região apresenta modos vibracionais de estiramento do grupo C=N e deformação angular do grupo Si-OH; assim como observado no híbrido Er(SalenHSi)/sílica, neste caso também se evidencia uma mudança no perfil vibracional ocasionado pela formação de sílica, no entanto, menos pronunciado que no híbrido Er(SalenHSi)/sílica devido provavelmente a concentração dos complexos e ao ruído das medidas, dificultando assim a atribuição da formação dos híbrido por essa região.

Na segunda região são destacados os modos vibracionais de estiramento do grupo Si-O-R, e observa-se nessa região, quando comparada aos respectivos complexos, Figura 21, pronunciado alargamento desse modo vibracional, gerando banda consideravelmente larga similar à observada no espectro da amostra SM0, como discutido anteriormente; esse alargamento é característico quando se promove a mudança dos grupos Si-O-R para grupos Si-O-Si, caracterizando, portanto, a formação dos híbridos SMEu e SMER.

### 5.13 Estudo por Espectroscopia Vibracional de Absorção na Região do Infravermelho da formação do híbrido aminofuncionalizado SMAEu.

Para a aplicação dos híbridos em testes de conjugação é necessário sua funcionalização com grupos amino, desta forma, a amostra SMAEu foi sintetizada e o espectro no IV está apresentado na Figura 41 juntamente com os espectros das amostras SM0 (sem complexo) e SMEu (híbrido sem a funcionalização de grupos amino).

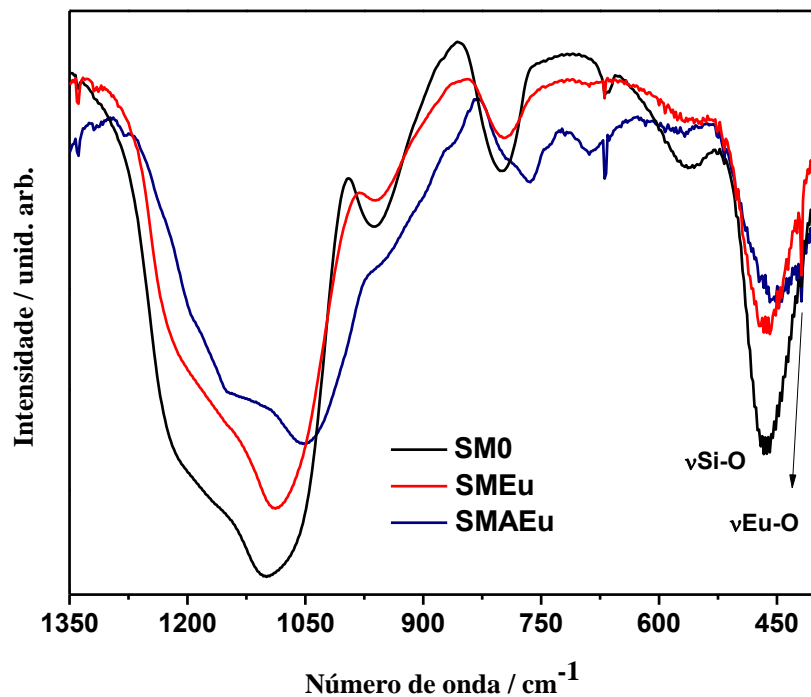
**Figura 41** – Espectros vibracionais de absorção na região do IV das amostras SM0, SMEu e SMAEu.



Como pode ser observada novamente na Figura 41, a região do espectro entre 1557-1785  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao estiramento C=N e deformação angular Si-OH apresenta modificações nas amostras SMEu e SMAEu em relação a amostra sem complexo SM0, indicando a presença dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  nos híbridos obtidos; no entanto, essa banda no espectro da amostra SMAEu apresenta maior intensidade relativa, o que já era esperado visto a maior concentração de complexo utilizada na síntese dessa amostra. Assim como para as outras amostras analisadas nesta região também se observa a presença de bastante ruído.

A segunda região destacada na Figura 41 e ampliada na Figura 42 compreendida entre 1350-400  $\text{cm}^{-1}$  está relacionada a presença de vários grupos funcionais, tais como, Si-O-C (850-800  $\text{cm}^{-1}$ ), Si-OH (950-830  $\text{cm}^{-1}$ ), amins alifáticas primárias (900-770  $\text{cm}^{-1}$ ), Si-O-Si em sílica (1130-1000, 800 e 475  $\text{cm}^{-1}$ ) e Eu-O (200-800  $\text{cm}^{-1}$ ). Desta forma, mudanças observadas nesta região são de difícil atribuição; no entanto, o estiramento observado em 418  $\text{cm}^{-1}$  referente a  $\nu(\text{Eu-O})$  que aparece somente nas amostras SMEu e SMAEu, dá indícios da presença dos complexos nessas amostras e a modificação do perfil vibracional observada na Figura 42, principalmente da banda em 764  $\text{cm}^{-1}$  da amostra SMAEu, indica a presença de amins alifáticas primárias comprovando a efetiva aminofuncionalização do híbrido.

**Figura 42** – Ampliação da região entre 1350-400  $\text{cm}^{-1}$  do espectro das amostras SM0, SMEu e SMAEu.

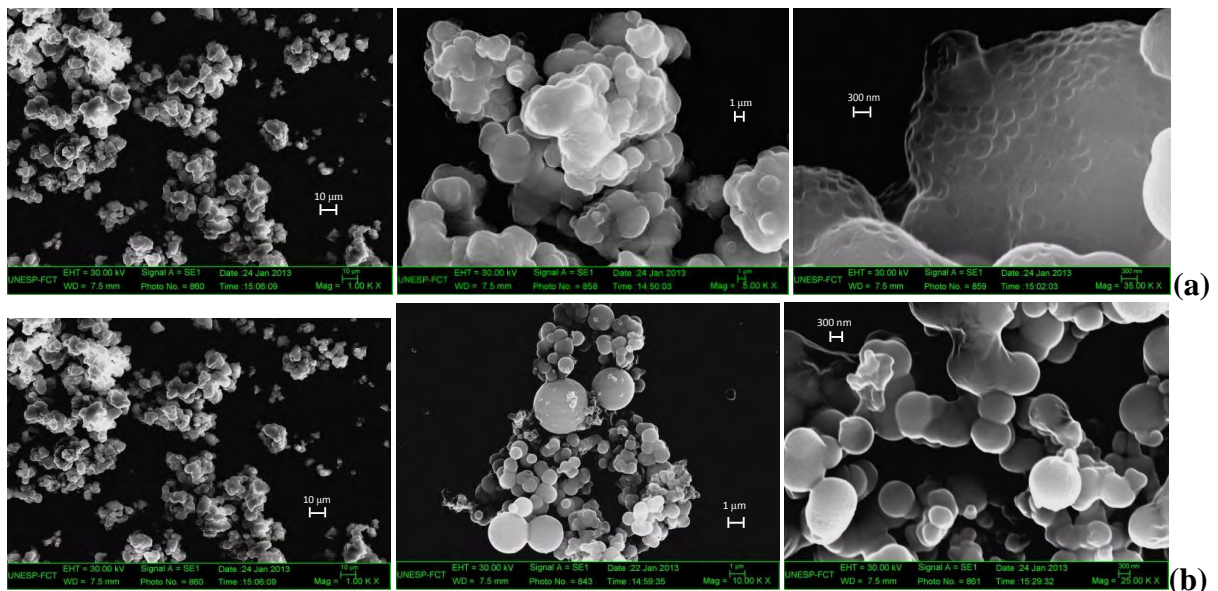


Uma segunda observação a ser pautada para a confirmação da presença dos grupos  $\text{NH}_2$  no híbrido SMAEu é a diminuição da intensidade relativa da banda em aproximadamente 950  $\text{cm}^{-1}$ , relacionada ao modo vibracional  $\nu(\text{Si-OH})$ , como esse grupo está presente na superfície do material, a diminuição de intensidade que é observado é devido a presença de grupos  $\text{Si-O}-(\text{CH}_2)_3\text{-NH}_2$  também presentes na superfície, evidenciando assim a aminofuncionalização do híbrido.

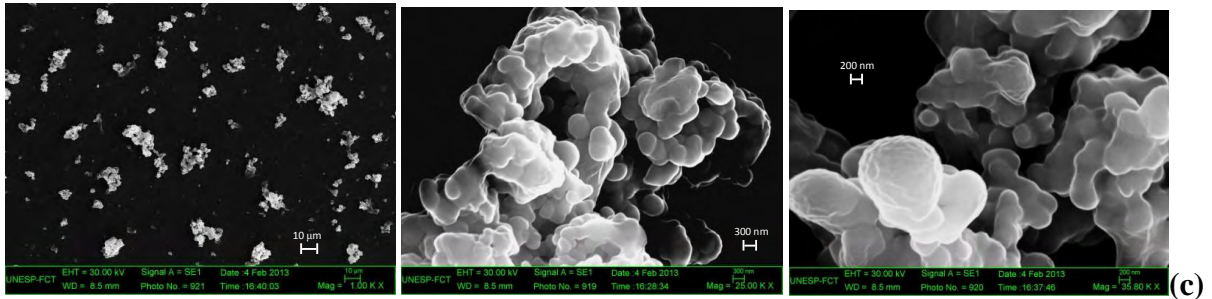
### 5.14 Estudo da morfologia do complexo Eu(SalenHSi) e do híbrido orgânico-inorgânico aminofuncionalizado SMAEu.

Para a realização de diversas medidas e testes uma quantidade significativa de amostra do complexo Eu(SalenHSi) foi necessária; desta forma, sua síntese foi repetida três vezes mas não tiveram as mesmas condições de armazenamento durante o desenvolvimento do trabalho. A primeira amostra após ser purificada foi acondicionada em “*ependorf*” onde permaneceu sem maiores cuidados; já a segunda e terceira amostras, após purificação, também foram acondicionadas em “*ependorfs*”, no entanto, permaneceram todo o tempo em dessecador sob vácuo (aproximadamente 400 mmHg), sendo a terceira amostra analisada imediatamente após sua obtenção. Assim, para se verificar a reprodutibilidade da síntese e a influência da forma de armazenamento, tanto na morfologia quanto na natureza do material, análises por microscopia eletrônica de varredura (MEV), Figura 43, e espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho, Figura 44, foram realizadas.

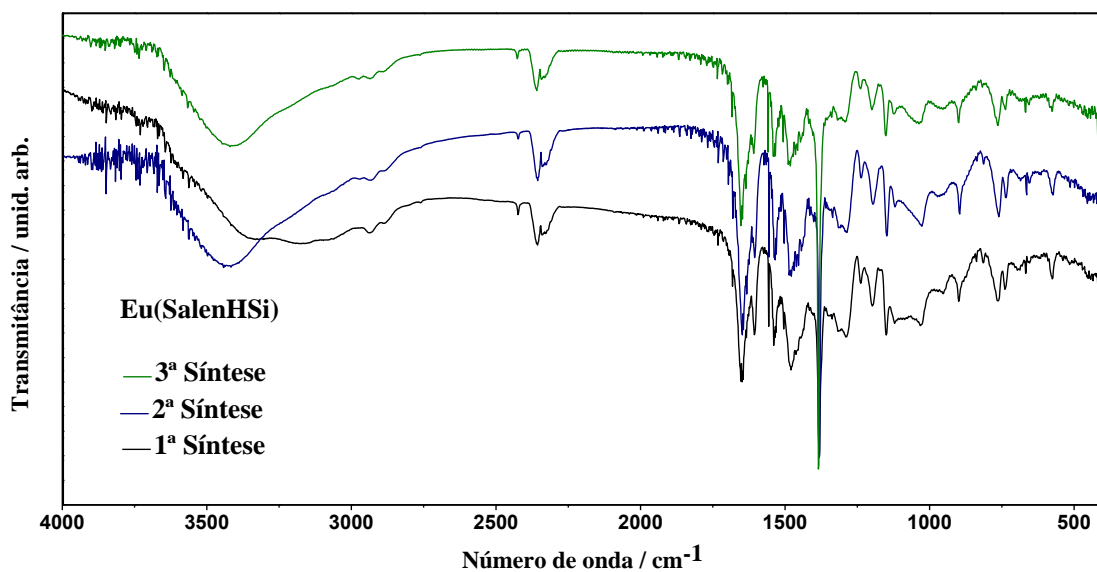
**Figura 43** – Microscopia eletrônica de varredura do complexo Eu(SalenHSi) purificado (a) 1ª síntese: após período de armazenamento sem maiores cuidados, (b) 2ª síntese: após período de armazenamento em dessecador sob vácuo e (c) 3ª síntese: logo após o processo de purificação.







**Figura 44** – Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho dos complexos obtidos nas sínteses com diferentes condições de armazenamento.



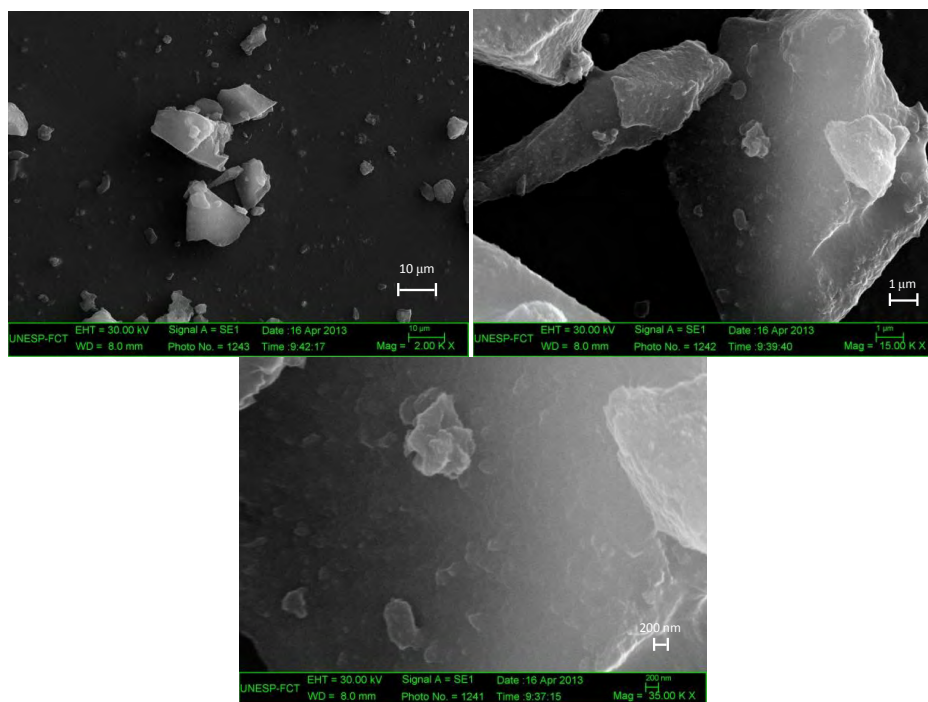
Como pode ser observado na Figura 43, a morfologia das partículas apresentam modificações significativas, sendo, na Figura 43(a) e (c) predominante a presença de partículas arredondadas e irregulares com alto grau de aglomeração enquanto que na Figura 43(b) se observa a presença de partículas esféricas mais bem definidas, com ampla distribuição de diâmetro que varia de aproximadamente 0,5 à 3000  $\mu\text{m}$ , mas também bastante aglomeradas, principalmente em regiões com partículas esféricas de menor diâmetro.

A morfologia e a homogeneidade dos compostos são fatores importantes para diversas aplicações, no caso dos ensaios biológicos isso não é diferente, partículas com distribuição uniforme de tamanho e desaglomeradas promovem testes com maior grau de confiabilidade, desta forma, como se verificou modificações nas partículas obtidas nas diferentes sínteses e modos de armazenamento, devem-se realizar mais estudos buscando uma metodologia que melhor se adeque aos testes biológicos.

Apesar das diferenças com relação a morfologia e aglomeração das partículas observadas nas imagens da Figura 43, os espectros da Figura 44 demonstram que a estrutura dos complexos é rigorosamente a mesma, visto que os perfis vibracionais não apresentaram modificações.

A amostra do híbrido orgânico-inorgânico aminofuncionalizado também foi analisada por MEV, as imagens obtidas estão apresentadas na Figura 45.

**Figura 45** – Microscopia eletrônica de varredura do híbrido orgânico-inorgânico aminofuncionalizado SMAEu.

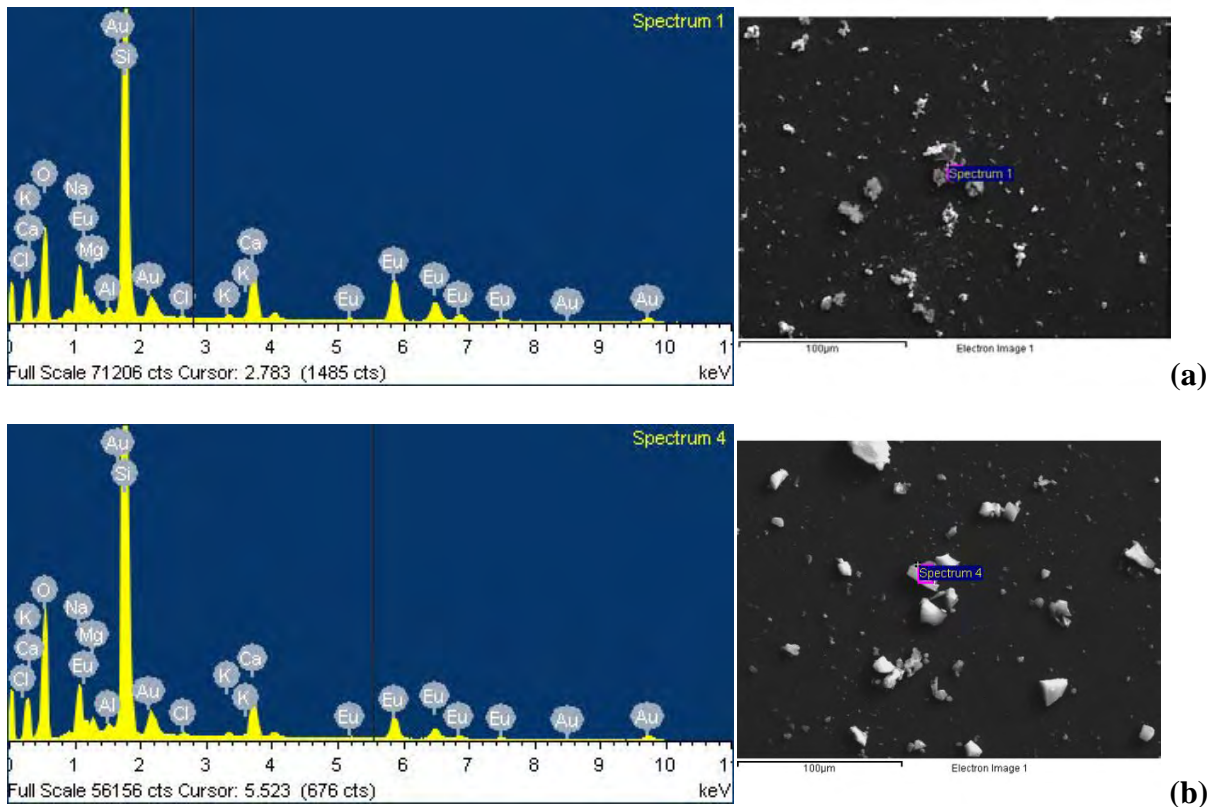


As imagens da Figura 45 demonstram que o híbrido orgânico-inorgânico aminofuncionalizado se apresenta na forma de grandes aglomerados. Algumas alternativas podem ser testadas para se estudar a viabilidade de uma possível desaglomeração dessas partículas que podem melhorar as futuras conjugações, como por exemplo, maceração da amostra e suspensão em tampão adequado com agitação em ultrassom.

### 5.15 Análise por Energia Dispersiva de Raios X da composição do complexo Eu(SalenHSi) e do híbrido orgânico-inorgânico aminofuncionalizado SMAEu.

Durante as obtenções das imagens de MEV também realizou-se análises por energia dispersiva de raios X (EDS) no complexo Eu(SalenHSi) e no híbrido orgânico-inorgânico aminofuncionalizado SMAEu. Os espectros e imagens dos pontos onde foram realizadas as análises estão apresentados na Figura 46.

**Figura 46** – Espectros de EDS das amostras (a) Eu(SalenHSi) e (b) SMAEu.



As imagens de microscopia eletrônica de varredura da Figura 46 (a) e (b) que mostram a região onde foram realizadas as análises de EDS apresentam pouca ampliação devido ao posicionamento do detector, que no aparelho utilizado exige uma distância de trabalho (WD) dessa magnitude, no entanto, a posição exata da medida é escolhida com ampliação maior, sendo as coordenadas salvas no aparelho.

Com relação aos espectros de EDS da Figura 46 (a) e (b), verifica-se a presença de picos referentes a átomos de ouro, que é utilizado na metalização da amostra, alumínio

referente ao porta amostra, além de átomos de cloro, magnésio, potássio, sódio e cálcio, que provavelmente aparecem devido a utilização da lamínula de vidro para suportar as amostras.

Além dos picos referentes aos materiais utilizados como suporte e metalização das amostras, verifica-se também a presença de picos intensos referentes aos átomos de silício em aproximadamente 1,8 keV ( $K\alpha$  e  $K\beta$ ) e oxigênio em aproximadamente 0,5 keV ( $K\alpha$ ), demonstrando serem estes os elementos em maior abundância no material, e também a presença de vários picos com menor intensidade atribuídos aos átomos de európio em aproximadamente 1,2, 5,18, 5,82 ( $L\alpha$ ), 6,5 ( $L\beta$ ), 6,9 e 7,5 keV.

Mesmo sem utilizar um padrão para uma possível quantificação dos elementos na amostra, podemos realizar algumas considerações com relação as quantidades dos elementos através das intensidades relativas dos picos observados, verificando que, a relação de intensidade dos picos oxigênio/európio é menor no espectro do complexo Eu(SalenHSi) do que no espectro do híbrido SMAEu, demonstrando que há uma menor concentração de európio no híbrido do que no complexo, o que já era esperado, já que o complexo é incorporado numa rede inorgânica.

A ausência de picos referentes aos átomos de nitrogênio e carbono é devido a limitação do equipamento na detecção desses átomos, já que estes são elementos relativamente leves.

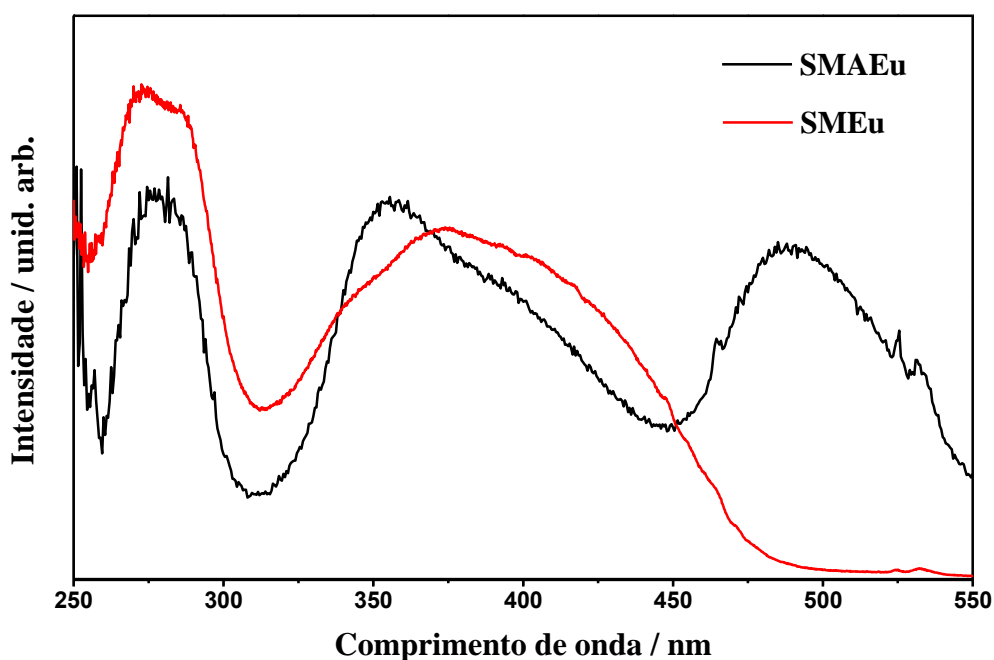
### **5.16 Estudo por Espectroscopia de Fotoluminescência das propriedades ópticas do híbrido SMEu e do híbrido aminofuncionalizado SMAEu.**

Para a determinação das linhas de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  nos híbridos é necessário previamente registrar espectros de excitação, Figura 47, os quais foram medidos no intervalo de 250 a 550 nm com emissão fixada na transição hipersensível do íon  $\text{Eu}^{3+}$  ( $\lambda_{\text{em}} = 614 \text{ nm}$ ).

Verifica-se na Figura 47 que, os perfis de excitação para as amostras SMEu e SMAEu apresentaram diferenças significativas entre si, sendo o espectro do híbrido SMEu semelhante ao do complexo Eu(SalenHSi), com duas bandas intensas referentes a absorções do ligante e/ou rede inorgânica; no entanto, nesse caso elas são relativamente mais intensas, o que pode ter ocasionado a sobreposição da linha de excitação do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em 464 nm, sendo possível a visualização apenas das linhas de baixa intensidade referentes às transições intraconfiguracionais  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  e  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em aproximadamente 525 e 533 nm, respectivamente. As bandas referentes ao ligante apresentaram também mudanças nos perfis e

deslocamentos quando comparadas as observadas no complexo, variando de aproximadamente 330 e 442 nm no complexo para aproximadamente 278 e 373 nm no híbrido SMEu.

**Figura 47** – Espectro de excitação no intervalo de 250 a 550 nm fixando emissão  $\lambda_{em} = 614$  nm do híbrido SMEu com  $f_{ex}$ : 2,5 nm,  $f_{em}$ : 2,5 nm,  $\Delta\lambda = 0,2$  nm e tempo de integração de 0,2 segundos e do híbrido aminofuncionalizado com  $f_{ex}$ : 1,0 nm,  $f_{em}$ : 2,0 nm,  $\Delta\lambda = 0,5$  nm e tempo de integração de 0,5 segundos.



O espectro referente ao híbrido aminofuncionalizado (SMAEu) apresenta mudanças do perfil de excitação significativas dos espectros apresentados até aqui, ou seja, três bandas de alta intensidade relacionadas a absorções do ligante e/ou rede inorgânica em aproximadamente 278, 358 e 490 nm, além das linhas de excitação características do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em 464, 525 e 533 nm. Na Tabela 11 tem-se as posições de excitação do complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$ , do híbrido SMEu e do híbrido aminofuncionalizado SMAEu para facilitar a comparação.

**Tabela 11** – Comparação das posições de excitação das amostras Eu(SalenHSi), SMEu e SMAEu.

<b>Amostra</b>	<b>Bandas/Linhas de excitação / nm</b>					
<b>Eu(SalenHSi)</b>	330	442	464	----	525	533
<b>SMEu</b>	278	373/393	----	----	525	533
<b>SMAEu</b>	278	358	464	490	525	532

As mudanças nos perfis de excitação das amostras SMEu e SMAEu, em comparação com o complexo Eu(SalenHSi), estão relacionadas com a formação da rede inorgânica, que além de também poder ser absorvedora de energia, ocasiona mudanças na estrutura e no ambiente químico do ligante. A modificação é maior para o híbrido aminofuncionalizado, por que, além da presença dos grupos NH<sub>2</sub> na superfície do material, estes podem estar no interior da rede inorgânica, modificando sua estrutura.

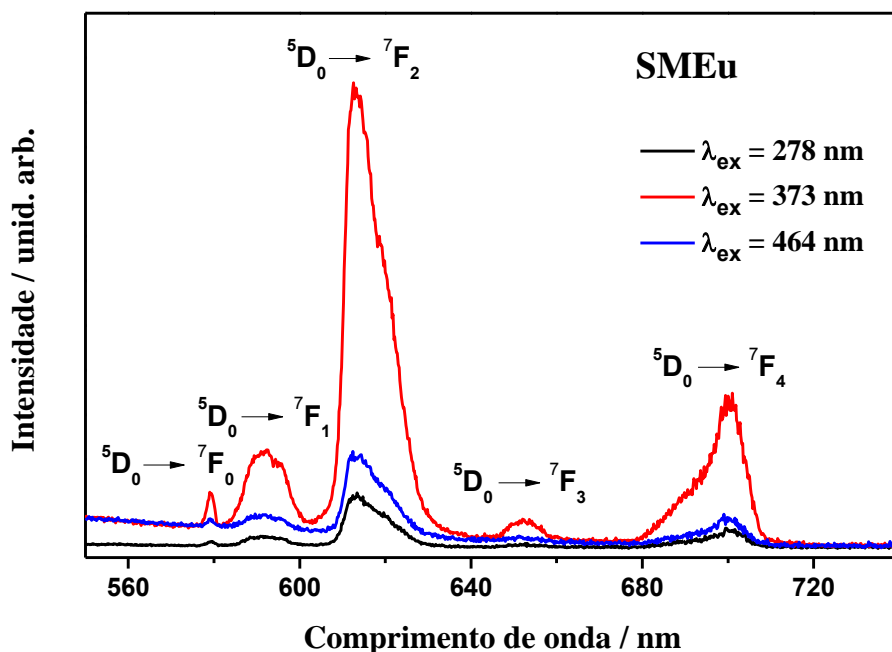
A partir dos espectros de excitação realizou-se a aquisição dos espectros de emissão do híbrido SMEu, Figura 48, em 278 e 373 nm referente as excitações via ligante e também em 464 nm, as demais excitações não apresentaram espectros bem definidos com os parâmetros utilizados nas medidas, e na Figura 49 tem-se o espectro de emissão do híbrido aminofuncionalizado SMAEu com excitações em 278, 358 e 490 nm via ligante/rede inorgânica e em 464 nm, referente a excitação direta do íon Eu<sup>3+</sup>.

Nos espectros da Figura 48, verifica-se que assim como para o complexo Eu(SalenHSi), os espectros de luminescência do híbrido SMEu também apresentam as cinco transições características do íon Eu<sup>3+</sup> independentemente do comprimento de onda utilizado na excitação.

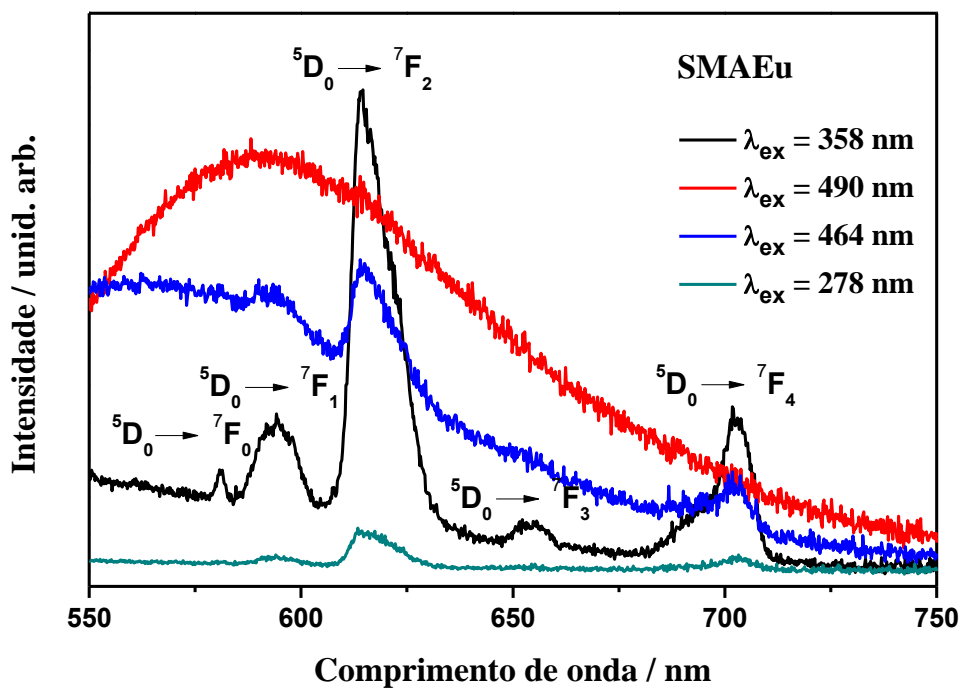
A emissão de maior intensidade relativa, que aparece em aproximadamente 614 nm, é atribuída à transição hipersensível  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , indicando que o íon Eu<sup>3+</sup> se encontra em um ambiente de baixa simetria<sup>50</sup> e não-centrossimétrico<sup>3</sup>, demonstrando que a formação do híbrido não altera de forma significativa os sítios de coordenação do íon Eu<sup>3+</sup>.

Como não foram realizadas medidas a baixa temperatura o estudo da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ , para verificar a presença de diferentes sítios sem centro de inversão não pôde ser realizado.

**Figura 48** – Espectros de emissão do híbrido SMEu, obtidos no intervalo de 550 a 740 nm, utilizando fenda de excitação: 2,0 nm, fenda de emissão: 1,0 nm,  $\Delta\lambda = 0,2$  nm e tempo de integração de 0,2 segundos, com excitações em 278, 373 e 464 nm.



**Figura 49** - Espectros de emissão do híbrido aminofuncionalizado SMAEu, obtidos no intervalo de 550 a 750 nm, utilizando fenda de excitação: 2,0 nm, fenda de emissão: 1,0 nm,  $\Delta\lambda = 0,2$  nm e tempo de integração de 0,2 segundos, com excitações em 278, 358, 464 e 490 nm.



Com relação à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  o que se observa é um aumento na intensidade relativa, quando comparado com os espectros do complexo, Figura 36, evidenciando a formação do híbrido orgânico-inorgânico.

Na Figura 49, onde se tem os espectros de emissão do híbrido aminofuncionalizado SMAEu, o que se observa é a fluorescência da rede inorgânica sobrepondo as linhas de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  quando se excita em 490 e 464 nm. Com excitação em 278 nm a intensidade de emissão do íon  $\text{Eu}^{3+}$  é praticamente zero, demonstrando não ser eficiente na transferência de energia.

A excitação em 358 nm foi a única que apresentou de forma bem definida as cinco transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , além de ser a que apresentou maior intensidade de emissão, desta forma, essa excitação se mostra como sendo a mais promissora para a realização de testes de emissão após as conjugações.

As observações feitas sobre as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ,  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  no híbrido SMEu também são aplicadas para o híbrido aminofuncionalizado SMAEu.

Por motivos diversos ainda não foram possíveis as realizações das medidas de tempo de vida de estado excitado e os cálculos dos parâmetros de intensidade para os híbridos SMEu e SMAEu. A partir dessas informações poderemos comparar o complexo e os híbridos verificando por exemplo, se ocorre aumento ou não da eficiência quântica após os processos de obtenção dos respectivos híbridos. Entretanto, as relações entre as intensidades das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  podem fornecer informações sobre mudanças que ocorrem no ambiente químico ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , nos diferentes sistemas estudados, isso porque as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  são do tipo dipolo-elétrico, para as quais as intensidades são fortemente dependentes da simetria do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , enquanto que a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  de dipolo-magnético é pouco afetada por essas mudanças, servindo como um padrão para medir as intensidades relativas das outras bandas no espectro de emissão<sup>49, 50</sup>.

Na Tabela 12 se tem as relações das intensidades para as amostras Eu(SalenHSi), EuSFen, SMEu e SMAEu, calculadas a partir da área sobre as bandas dos espectros de emissão que apresentaram maior intensidade.

A determinação de valores similares para as relações em diferentes comprimentos de onda de excitação nas amostras Eu(SalenHSi) e SMEu indicam que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa um único sítio de simetria no composto<sup>49</sup>. Esse estudo não pôde ser realizado para a amostra SMAEu pois como visto na Figura 49 somente a excitação em 358 nm apresentou de forma bem definida as transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Tabela 12** – Valores calculados para as relações de intensidade  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  dos espectros de emissão das amostras Eu(SalenHSi), EuSFen, SMEu e SMAEu.

Amostra	Excitação / nm	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$
Eu(SalenHSi)	330	0,098	7,92
	464	0,138	7,28
EuSFen	330	0,111	7,38
	292	0,077	6,36
SMEu	373	0,126	6,19
	464	0,139	6,12
SMAEu	358	0,092	5,41

Os valores de 7,38 e 6,36 encontrados para a amostra EuSFen demonstram a possibilidade da presença de sítios distintos; como os dados de FTIR e de luminescência indicaram que a 1,10-fenantrolina pode não ter entrado na esfera de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , a diferença nos valores e consequente diferença nos ambientes químicos ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$  pode estar relacionada ao procedimento de síntese com a 1,10-fenantrolina, que possivelmente promoveu processos de hidrólise e condensação da sílica levando a formação de um híbrido. Como esses processos possivelmente não foram de grande extensão, criou-se na amostra EuSFen sítios distintos, alguns mais parecidos com o complexo Eu(SalenHSi), devido ao valor 7,38, e outros mais parecidos com os do híbrido SMEu, pelo valor de 6,36.

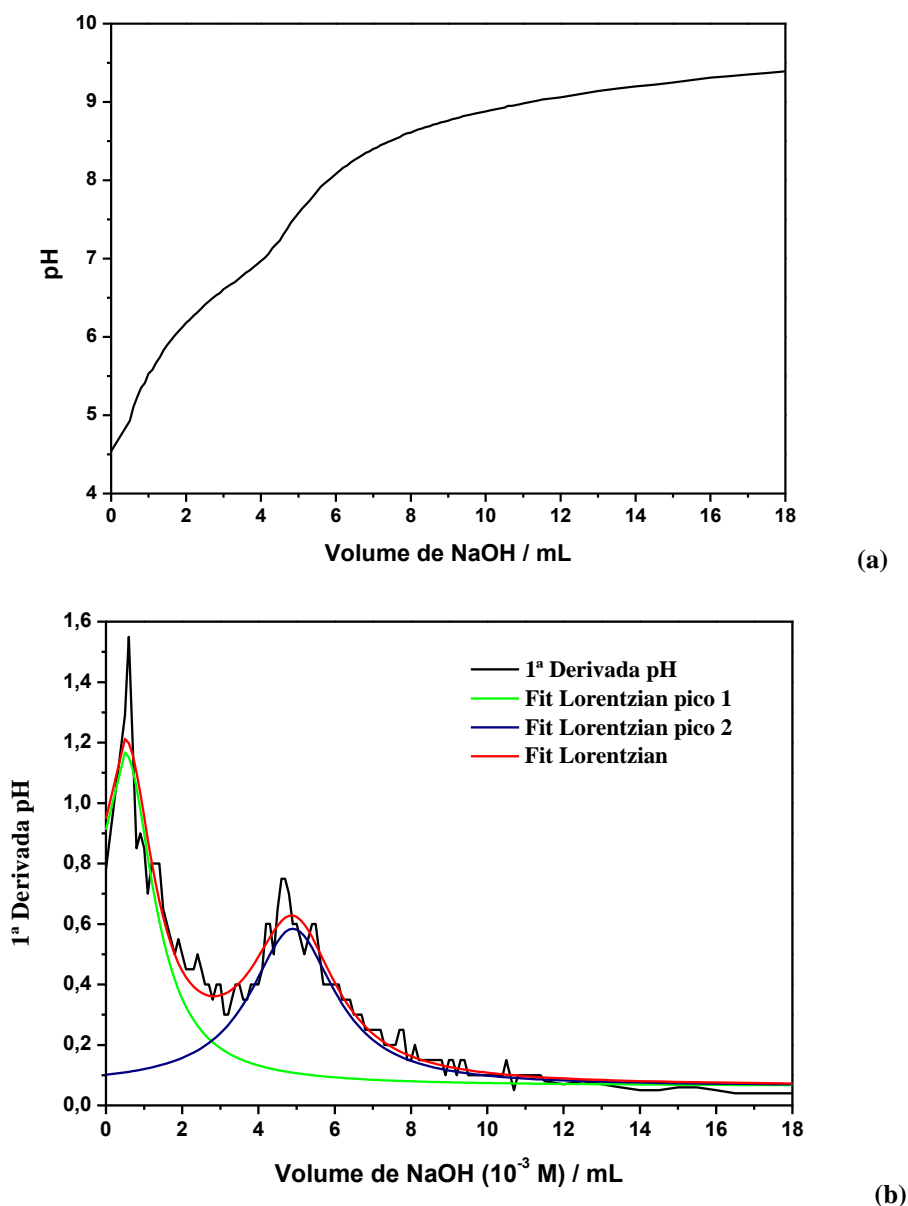
A diminuição da relação  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  nos híbridos SMEu e SMAEu quando comparado com o complexo Eu(SalenHSi) indica que a incorporação do complexo na matriz de sílica está causando um aumento da simetria ao redor do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , sendo esse aumento mais evidente para o híbrido aminofuncionalizado SMAEu que apresentou o menor valor para essa relação, 5,41.

Os valores encontrados para a relação  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 / {}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  não apresentaram modificações significativas para nenhuma amostra; visto que a sensibilidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  deve estar relacionada à presença e número de sítios sem centro de inversão, verificando desse modo que não ocorrem mudanças nesse sentido nas amostras analisadas.

### 5.17 Quantificação dos grupos $\text{NH}_2$ no híbrido aminofuncionalizado SMAEu.

Para se prosseguir nas etapas de conjugação é necessário uma quantificação prévia da concentração dos grupos  $\text{NH}_2$  do híbrido aminofuncionalizado. Para isso se realizou a titulação potenciométrica desses grupos com  $\text{NaOH}$  ( $10^{-3}$  mol  $\text{L}^{-1}$ ). Na Figura 50 (a) tem-se a curva potenciométrica obtida e Figura 50 (b) a primeira derivada com os ajustes de curva Lorentziana para melhor se observar as inflexões referentes às neutralizações dos hidrogênios do grupo  $\text{NH}_2$ .

**Figura 50** – Titulação potenciométrica dos grupos  $\text{NH}_2$  do híbrido SMAEu (a) e primeira derivada (b).



A partir dos valores gerados pelo ajuste Lorentziano aplicado aos dados da primeira derivado, Tabela 13, pôde-se estimar a concentração dos grupos NH<sub>2</sub>.

**Tabela 13** – Dados obtidos da titulação potenciométrica relativos aos grupos NH<sub>2</sub>.

Amostra	Massa utilizada / mg	Volume / mL		Pico 2 – Pico 1 / mL	Concentração de NH <sub>2</sub> / mol/g de amostra
		Pico 1	Pico 2		
SMAEu	3,4	0,49	4,9	4,41	1,30 x 10 <sup>-3</sup>

O valor da concentração dos grupos amino encontrado pela titulação potenciométrica de 1,3x10<sup>-3</sup> mol/g de amostra está compatível com as concentrações determinadas em sistemas semelhantes estudados pelo nosso grupo de pesquisa<sup>31</sup>.

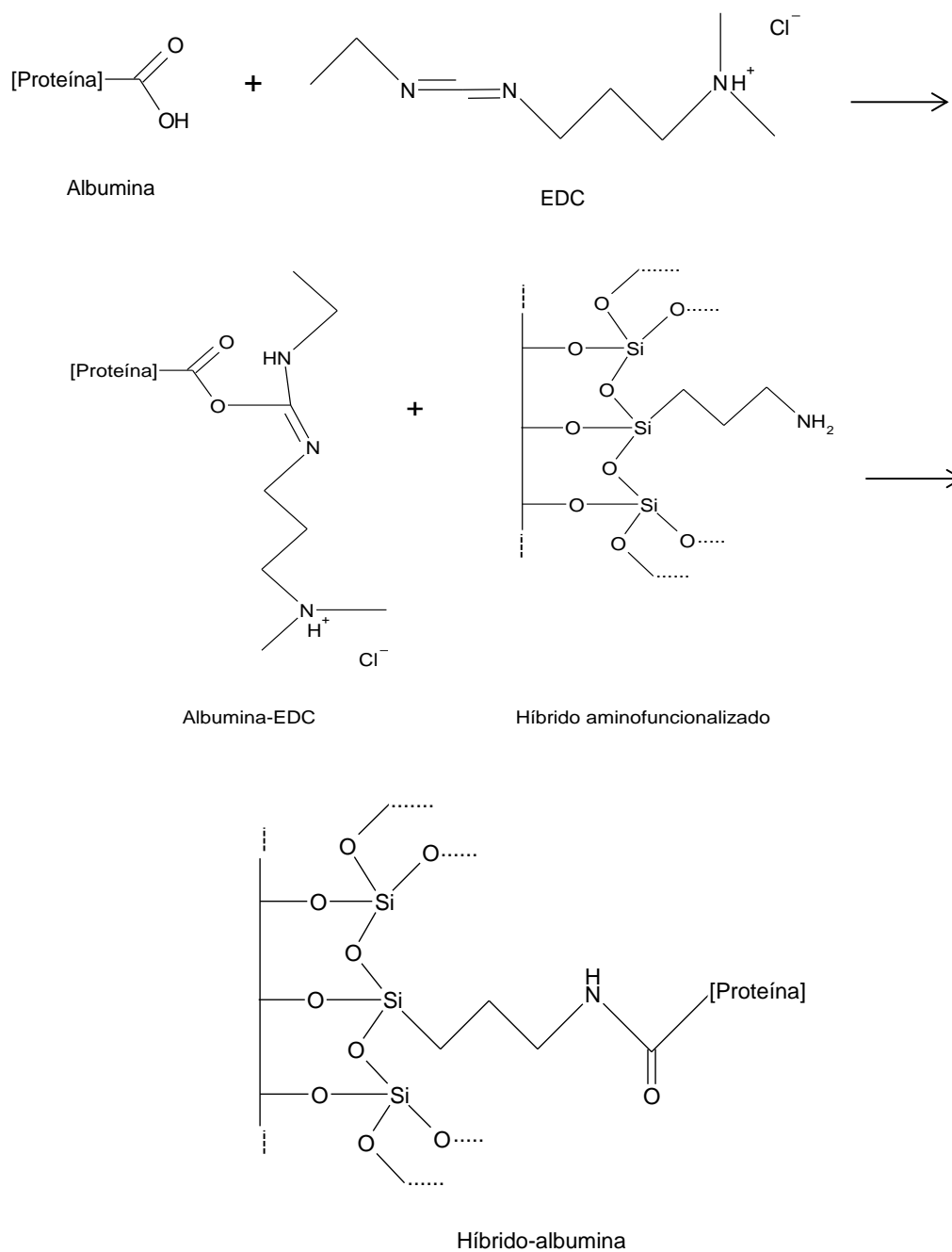
### 5.18 Teste de conjugação entre o híbrido orgânico-inorgânico aminofuncionalizado SMAEu e a proteína albumina utilizando o crosslinker EDC.

Para aplicação em imunoenaios é necessário que o híbrido orgânico-inorgânico aminofuncionalizado seja conjugado com moléculas de autoreconhecimento, como o sistema avidina-biotina, no entanto, devido ao alto custo destes compostos, testes preliminares são realizados com a proteína albumina, para se verificar a viabilidade da conjugação.

Desta forma, realizou-se a conjugação do híbrido aminofuncionalizado com a proteína albumina utilizando o *crosslinker* do tipo *zero-length* N-(3-dimetilaminopropil)-N'-etilcarbodiimida (EDC), seguindo um protocolo de conjugação já estudado pelo nosso grupo de pesquisa<sup>31, 34</sup>.

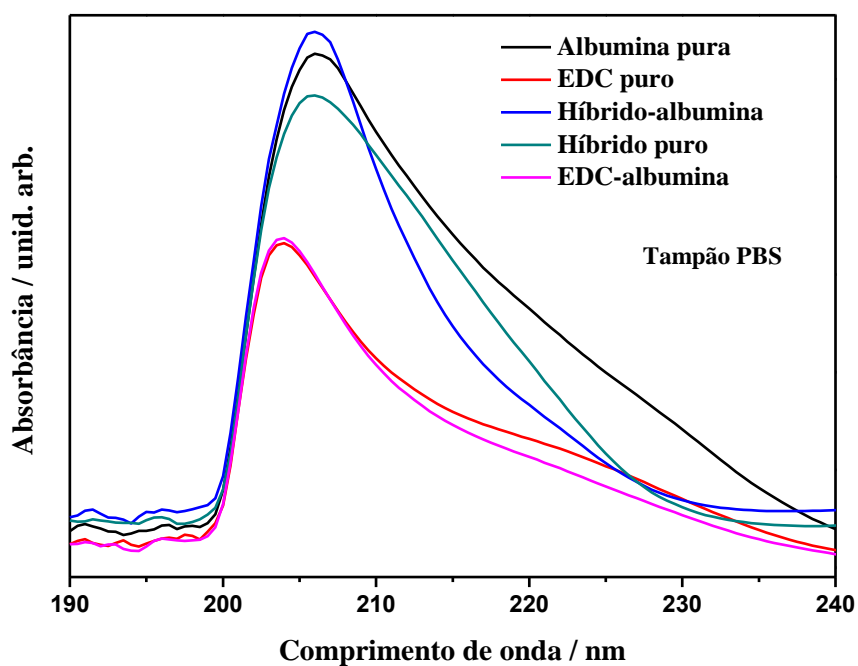
Na Figura 51 se tem as reações esquemáticas propostas para este teste de conjugação e na Figura 52 os espectros de absorção na região do UV-Vis dos reagentes puros e dos conjugados obtidos, todos em solução de tampão PBS (pH 7,3-7,6).

**Figura 51** – Reações esquemáticas para o teste de conjugação entre o híbrido aminofuncionalizado e a proteína albumina utilizando o crosslinker EDC.

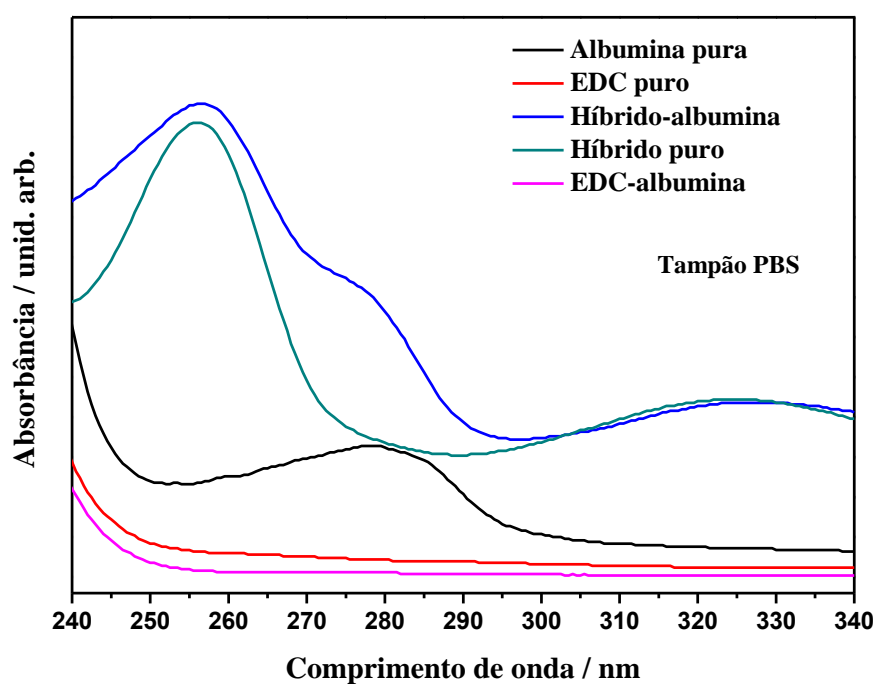


**Fonte:** Adaptado de GELAMOS, J. P. (2011)<sup>34</sup>.

**Figura 52** – Espectros de absorção na região do UV-Vis dos reagentes puros e conjugados em tampão PBS, (a) região de 190-240 e (b) 240-340.



(a)



(b)

Podemos observar pelos espectros da Figura 52(a), que apresentam bandas referentes às transições do tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , uma grande semelhança entre os espectros do EDC puro e do conjugado EDC-albumina, estando as bandas mais intensas dos dois centradas em

aproximadamente 204 nm, enquanto que a albumina apresenta banda centrada em aproximadamente 206 nm. A única modificação que é observada nessa região é a atenuação da banda do EDC em aproximadamente 225 nm, possivelmente devido a “quebra” de uma das duplas ligações entre carbono e nitrogênio, como mostra a reação esquemática da Figura 51. Na Figura 52(b), onde ocorre predominância de transições do tipo  $n \rightarrow \pi^*$ , tanto EDC puro quanto conjugado EDC-albumina não apresentam nenhuma absorção significativa, este último nem mesmo apresentando a banda em 281 nm característica da proteína albumina. Essa semelhança do espectro do conjugado EDC-albumina somente com o espectro do EDC é condizente com o fato de que na reação de conjugação dessas duas moléculas é utilizada uma proporção de 1/100 (albumina/EDC); desta forma, o conjugado obtido apresenta 100 vezes mais EDC que albumina, o que minimiza qualquer contribuição da albumina no espectro do conjugado EDC-albumina.

Quando se compara os espectros dos conjugados EDC-albumina e híbrido-albumina, na Figura 52(a), o que se observa é a semelhança do conjugado híbrido-albumina com os espectros obtidos para o híbrido e albumina puros, todos eles centrados em aproximadamente 206 nm. A mesma comparação, só que agora na Figura 52(b), evidencia mais uma vez a semelhança do espectro referente ao conjugado híbrido-albumina com os espectros obtidos para o híbrido e albumina puros. O espectro do conjugado híbrido-albumina apresenta bandas em aproximadamente 256,6, 277 e 329 nm, enquanto que a albumina pura apresenta uma banda em 281 nm e o híbrido puro bandas em aproximadamente 256,2 e 329 nm. Os deslocamentos observados nas bandas em 256,2 e 281 nm no híbrido e albumina puros para 256,6 nm e 277 nm no conjugado híbrido-albumina demonstram mudanças no ambiente químico que são atribuídas a conjugação entre os dois sistemas.

O fato do espectro do conjugado híbrido-albumina apresentar semelhança somente com a albumina e híbrido puros na Figura 52(a) demonstra que no conjugado híbrido-albumina não há a presença do *crosslinker* EDC, o que já era esperado visto ele ser um *crosslinker* do tipo *zero-length*.

## 6. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos por Espectroscopia de Absorção na Região do UV-Vis e no Infravermelho foi possível comprovar a formação do ligante SalenHSi, dos complexos Er(SalenHSi), Eu(SalenHSi) e Gd(SalenHSi) e dos híbridos Er(SalenH)/Sílica, SMEu e SMAEu, indicando assim que a rota de síntese proposta é viável.

A observação da banda em  $1629\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento  $\nu(\text{C}=\text{N})$  da Base de Schiff mostrou que o ligante SalenHSi foi formado com sucesso e seu alargamento e desdobramento nos complexos indicam que a coordenação do íon lantanídeo ocorre pelo átomo de nitrogênio desse grupo. O alargamento, desdobramento e deslocamento da banda referente ao estiramento  $\nu(\text{C}_{\text{ph}}-\text{O})$  de  $1285\text{ cm}^{-1}$  no ligante para aproximadamente  $1293\text{ cm}^{-1}$  nos complexos também indica que o oxigênio desse grupo participa da coordenação dos íons lantanídeos e confirma que o ligante sintetizado é do tipo bidentado. O alargamento da banda referente ao estiramento  $\nu(\text{Si}-\text{O}-\text{R})$ , em torno de  $1090\text{ cm}^{-1}$ , evidencia a formação de sílica, grupos Si-O-Si, e conseqüentemente a formação dos híbridos orgânico-inorgânicos, o estiramento observado em aproximadamente  $418\text{ cm}^{-1}$  referente a  $\nu(\text{Eu}-\text{O})$  que aparece somente nas amostras Er(SalenHSi)/sílica, SMEu e SMAEu, demonstram a presença dos complexos nessas amostras e a modificação do perfil vibracional observada na Figura 42, principalmente da banda em  $764\text{ cm}^{-1}$  da amostra SMAEu, indica a presença de amins alifáticas primária comprovando a efetiva aminofuncionalização do híbrido.

A análise de titulação complexométrica de retorno do complexo Eu(SalenHSi) indicou estequiometria 3:1 (ligante:metal), no entanto, a estrutura geral do complexo ainda não pode ser determinada, sendo as possibilidades mais prováveis  $[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3](\text{NO}_3)_3$ ,  $[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})](\text{NO}_3)_3$  e  $[\text{Eu}(\text{SalenHSi})_3(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_3$ , porém, uma estrutura sem a presença do íon nitrato não pode ser descartada.

Devido à presença de diversos compostos no resíduo gerado após as medidas de análise térmica, não foi possível determinar a estequiometria dos complexos, no entanto, admitindo-se estequiometria 3:1 (ligante-metal) e que a primeira perda de massa é referente apenas a saída de água da esfera de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , determinou-se por cálculos a possibilidade da presença de apenas uma molécula de água na esfera de coordenação. As modificações observadas nos espectros de excitação e de emissão da amostra EuSFen, obtida pela reação entre o complexo Eu(SalenHSi) com 1,10-fenantrolina, realizada com o intuito de verificar a presença de moléculas de água na esfera de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , dão indícios

da presença da molécula de 1,10-fenantrolina, no entanto, os resultados obtidos por FTIR, demonstraram que a 1,10-fenantrolina provavelmente não compõe a esfera de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , dessa forma mais estudos devem ser realizados, como por exemplo, cálculos de rendimento quântico da amostra  $\text{EuSFen}$ , e a adição de 1,10-fenantrolina durante a síntese do complexo e não somente após a obtenção do mesmo, para complementar e confirmar as observações até aqui encontradas.

A partir da análise dos espectros de absorção por reflectância difusa dos complexos  $\text{Er}(\text{SalenHSi})$  e  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  e do espectro de emissão a baixa temperatura do complexo  $\text{Gd}(\text{SalenHSi})$  pôde-se construir o diagrama de níveis de energia para os sistemas estudados, onde se verificou que a posição do estado tripleto do ligante  $\text{SalenHSi}$  ( $18924 \text{ cm}^{-1}$ ) se encontra acima dos níveis emissores principais dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Er}^{3+}$ , comprovando ser viável a transferência de energia do ligante para os íons. O valor encontrado para o estado tripleto do ligante é uma estimativa já que a metodologia ideal para a determinação desse estado ainda não pôde ser realizada.

O espectro de excitação obtido para o complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  além de apresentar as transições intraconfiguracionais  $f-f$  do íon európio  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ ,  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$  e  ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_1$ , também apresentou bandas largas atribuídas as absorções do ligante  $\text{SalenHSi}$ . Essa observação juntamente com a estimativa da posição do estado tripleto do ligante e o espectro obtido a partir da excitação via ligante  $\text{SalenHSi}$  em 330 nm ter sido o de maior intensidade relativa de emissão, indica que o ligante atua como “antena” no processo de transferência de energia para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Todos os comprimentos de onda de excitação utilizados para a obtenção dos espectros de emissão resultaram nos grupos de transições características do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .

A maior intensidade relativa de emissão é atribuída a transição hipersensível  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  indicando que o íon európio se encontra em um ambiente de baixa simetria e não-centrossimétrico. Intensidades elevadas da transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$  podem ser associadas à formação de estruturas na forma de dímeros, trímeros ou polímeros, desta forma a alta intensidade relativa dessa transição no espectro do complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  demonstra que o mesmo está inserido numa rede polimérica, evidenciando que os processos de hidrólise e condensação ocorrem durante a síntese do complexo.

O perfil composto por uma única linha observado para a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$  no espectro obtido a baixa temperatura, demonstra que possivelmente há no complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  pelo menos um sítio de simetria sem centro de inversão ao redor do íon európio; no entanto, a largura a meia altura (FWHM) apresentando um valor de 1,64 nm (48,4



$\text{cm}^{-1}$ ) indica a presença de um único sítio de coordenação sem centro de inversão característico de materiais de natureza polimérica.

A curva do tempo de vida do estado emissor do complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  apresentou um ajuste de 0,999 para decaimento exponencial de segunda ordem, fornecendo tempos de vida iguais a 0,057 e 0,324 ms. A observação de decaimento exponencial de segunda pode indicar a presença de pelo menos dois sítios de simetria para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  no seu respectivo complexo, no entanto, o primeiro decaimento apresentou um tempo de vida muito curto, 0,057 ms, devido possivelmente a formação da rede inorgânica durante a síntese do complexo. O valor determinado para o parâmetro  $R_{02}$  de 0,078, demonstra que o campo produzido pelo ligante  $\text{SalenHSi}$  proporciona uma grande mistura nas funções de onda do estado  ${}^7F_2$  com o estado  ${}^7F_0$ .

Uma comparação realizada com os dados reportados por CHEN, Y. et. al (2010), que também sintetizou o complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$ , demonstrou que o complexo obtido no nosso trabalho apresentou maior rendimento quântico (9,62%) devido a uma menor taxa de decaimento não-radiativo. Esse fato pode ser relacionado com a possibilidade da presença de apenas uma molécula de água de coordenação no complexo do nosso trabalho ao invés das quatro que foram determinadas por análise termogravimétrica no trabalho de CHEN, Y. et. al. (2010).

Os espectros de emissão dos híbridos  $\text{SMEu}$  e  $\text{SMAEu}$ , com excitações em 373 e 358 nm, respectivamente, foram os que apresentaram as maiores intensidade de emissão, no caso do híbrido aminofuncionalizado  $\text{SMAEu}$  a excitação em 358 nm deverá ser utilizada futuramente então para a realização de teste de emissão após as conjugações.

A quantificação dos grupos  $\text{NH}_2$  realizada por titulação potenciométrica determinou uma concentração de  $1,3 \times 10^{-3}$  mol/g de amostra estando compatível com as concentrações estimadas em sistemas semelhantes estudados pelo nosso grupo de pesquisa.

O estudo realizado por MEV deu indícios de que a forma de armazenamento pode influenciar na morfologia do complexo obtido; no entanto, a estrutura molecular do material não é comprometida, como se verificou pelos espectros FTIR. O híbrido aminofuncionalizado se apresenta na forma de grandes aglomerados, sendo que algumas alternativas podem ser testadas para se estudar a viabilidade de uma possível desaglomeração dessas partículas, na tentativa de melhorar futuras conjugações.

Através dos espectros de EDS foi possível verificar a presença dos átomos de silício, oxigênio e európio, nas amostras do complexo  $\text{Eu}(\text{SalenHSi})$  e do híbrido aminofuncionalizado  $\text{SMAEu}$ . Realizando estudos comparativos das intensidades dos

espectros foi possível verificar uma menor concentração de átomos de európio no híbrido aminofuncionalizado, o que já era esperado visto que o complexo é incorporado na rede inorgânica. Não foi possível visualizar a presença de picos referentes aos átomos de nitrogênio e carbono devido uma dificuldade intrínseca do aparelho utilizado em determinar esses átomos.

O acompanhamento do teste de conjugação com medidas de absorção na região do UV-Vis demonstraram efetiva conjugação entre o híbrido aminofuncionalizado e a proteína albumina utilizando o *crosslinker* EDC, viabilizando posteriores testes de conjugação com o sistema de autorreconhecimento avidina-biotina.

O sistema estudado em nosso trabalho, apesar de se mostrar como um promissor marcador para ensaios biológicos, não tem recebido atenção necessária por parte da comunidade científica, sendo escassos os trabalhos na literatura que o estudam. Desta forma, nosso trabalho vem contribuir com os seus resultados e metodologias propostas para melhorar o entendimento a cerca desse sistema, e assim, servir como parâmetro para trabalhos futuros. Foi desenvolvida em nosso trabalho uma nova metodologia de obtenção do híbrido, muito mais rápida e simples, com resultados semelhantes aos até então apresentados, além, da proposta de obtenção de um híbrido aminofuncionalizado, que não possuía nenhuma descrição na literatura. Os valores dos parâmetros de intensidade determinados em nosso trabalho passam a somar com os determinados por CHEN, Y. et. al. (2010), complementando a base de dados para o sistema. A estimativa da energia do estado tripleto para o ligante SalenHSi, vem preencher uma lacuna observada na literatura, já que nenhum trabalho apresentou estudo sobre tal energia. Enfim, muitas são as contribuições desse trabalho, que, apesar de buscar uma aplicação teve como principal objetivo a pesquisa de base.

## 7. PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas possibilidades de estudos futuros surgiram durante a elaboração deste trabalho, todas elas com o objetivo de melhorar o entendimento das propriedades do material sintetizado e contribuir com os resultados já obtidos.

A caracterização por RMN poderá contribuir com as análises de FTIR na elucidação da estrutura do ligante, complexos e híbridos formados; estudo mais aprofundado da estequiometria do complexo e da energia do estado tripleto do ligante SalenHSi, já que nenhum trabalho da literatura reportou esses aspectos com profundidade; continuar o estudo da inserção de 1,10-fenantrolina no lugar das possíveis águas de coordenação, buscando uma melhoria na eficiência de luminescência. Visto a viabilidade apresentada pelos testes de conjugação com a proteína albumina, iniciar estudos utilizando o sistema de autorreconhecimento avidina-biotina e posteriormente buscar a aplicação do material em análises biológicas, dentre outras.

Enfim, existe uma gama de possibilidades de estudos e também de aplicações envolvendo este sistema, sendo o nosso trabalho apenas uma pequena contribuição para a sociedade e comunidade científica, que, caso não seja com resultados acabados certamente será com a incitação para a busca de respostas.

## **8. AGRADECIMENTOS**

Tanto Orientando quanto Orientadora e Co-orientador agradecem às agências de fomento FAPESP e CNPq, pelo apoio financeiro, e aos Grupos de Pesquisa da FCT-UNESP, assim como aos grupos externos: Laboratório de Terras Raras, FFCLRP-USP, Materiais Luminescentes, IQ-UNESP e Laboratórios Integrados de Química Inorgânica, IQ-UNICAMP pelo apoio e colaboração.

## 9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 
- <sup>1</sup> GUEDES, M. A. **Comportamento fotoluminescente dos ânions complexos tetrakis ( $\beta$ -dicetonatos) de íons terras raras-  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Tm}^{3+}$ .** 2007. 161f. Tese (Doutorado em Química, área de concentração em Química Inorgânica) – Instituto de Química, USP, São Paulo.
- <sup>2</sup> PIRES, A. M.; **Obtenção, caracterização e estudo espectroscópico de ortossilicato de bário e zinco dopado com európio e manganês.** 1995. 147f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, Araraquara.
- <sup>3</sup> ADATI, R. D. **Complexos aniônicos contendo európio ou gadolínio e  $\beta$ -dicetonas aplicados aos estudos foto e/ou eletroluminescentes de sólidos e filmes.** 2010. 139f. Tese (Doutorado em Química, área de concentração em Química Inorgânica) – Instituto de Química, UNESP, Araraquara.
- <sup>4</sup> MONTEIRO, J. H. S. K., **Foto e eletroluminescência de complexos de samário, európio e gadolínio trivalentes com a beta-dicetona tta e o fosfinóxido quelante dppmo.** 2010. 107f. Dissertação (Mestrado em Química) Instituto de Química - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. Araraquara.
- <sup>5</sup> PIRES, A. M.; **Luminóforos de terras-raras com conversão ascendente e controle morfológico com potencial aplicação em sistemas biológicos.** Tese de Pós-Doutorado em Química Inorgânica defendida junto ao Departamento de Química de Ribeirão Preto, USP, Ribeirão Preto, 2001.
- <sup>6</sup> NIYAMA, E., ALENCAR, A. C., VILA, L. D., STUCCHI, E. B., DAVOLOS, M. R. **Química Nova**, v.27, p. 183-187, 2004.
- <sup>7</sup> WANG, F., TAN, W. B., ZHANG, Y., FAN, X., WANG, M. **Nanotechnology**, v. 17, p. R1–R13, 2006.
- <sup>8</sup> STEINKAMP, T., KARST, U. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 380, p. 24-30, 2004.

- 
- <sup>9</sup> ENRICH, F., TRAVE, E., BERSANI, M. **Journal of Fluorescence**, v. 18, p. 507-511, 2008.
- <sup>10</sup> HEMMILÄ, I., LAITALA, V. **Journal of Fluorescence**, v. 15, n.4, p. 529-542, 2005.
- <sup>11</sup> JIN, T., INOUE, S., MACHIDA, K., ADACHI, G. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 265, p. 234–239, 1998.
- <sup>12</sup> LEHN, J. M. **Angew. Chem., Int. Ed.**, v.29, p.1304, 1990.
- <sup>13</sup> ZHANG, X. **Journal of Luminescence**, v. 130, p. 1060–1066, 2010.
- <sup>14</sup> BHOWMIK, P., DREW, M. G. B., CHATTOPADHYAY, S. **Inorganica Chimica Acta**, v. 366, p. 62–67, 2011.
- <sup>15</sup> COZZI, P. G. **Chemical Society Reviews**, v. 33, p. 410–421, 2004.
- <sup>16</sup> SOLOMONS, T.W.G. **Química Orgânica**, LTC-Livros Técnicos e Científicos Editora S/A, 8<sup>a</sup>. ed., Rio de Janeiro, 2006.
- <sup>17</sup> LUO, Y., HAN, Y., LIN, J. **Journal of Luminescence**, v. 122–123, p. 83-86, 2007.
- <sup>18</sup> LI, H. R., LIN, J., ZHANG, H. J., FU, L. S., MENG, Q. G., WANG, S. B. **Chemical Materials**, v. 14, p. 3651-3655, 2002.
- <sup>19</sup> BINNEMANS, K. **Chemical Reviews**, v. 109, n. 9, p. 4283-4374, 2009.
- <sup>20</sup> SUI, Y., YAN, B. **Inorganic Materials**, v. 42, n. 2, p. 144–150, 2006.
- <sup>21</sup> BENVENUTTI, E. V., MORO, C. C., COSTA, T. M. H., GALLAS, M. R. **Química Nova**, v. 32, n. 7, p. 1926-1933, 2009.
- <sup>22</sup> RIBEIRO, L. R. A., **Preparação e caracterização de materiais híbridos à base de sílica e de caulinita para diferentes aplicações**. 2010. 142f. Tese (Doutorado em Ciências – Área de concentração: Química) Universidade de Franca, Franca.
- <sup>23</sup> CHEN, Y.; CHEN, Q.; SONG, L.; LI, H.; HOU, F. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 490, p. 265-269. 2010.

- 
- <sup>24</sup> STÖBER, W., FINK, A., BOHN, E. **Journal of Colloidal and Interface Science**, v. 26, p. 62–69, 1968.
- <sup>25</sup> SADASIVAN, S., DUBEY, A. D., LI, Y., RASMUSSEN, D. H. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 12, p. 5–14, 1998.
- <sup>26</sup> ROSA, I. L. V., OLIVEIRA, L. H., LONGO, E., VARELA, J. A. **Journal of Fluorescence**, p. 1-7, 2010.
- <sup>27</sup> BRINKER, C.J.; SCHERER, G. W., **Sol-Gel science**, Academic Press, San Diego, 1990.
- <sup>28</sup> MORAES, S. V. M. de, **Síntese e Caracterização de Híbridos a Base de Sílica Contendo Aminas Alifáticas e Aromáticas**. 2006. 74f. Tese (Doutorado em Química), UFRGS, Porto Alegre.
- <sup>29</sup> KONG, D., QUAN, Z., YANG, J., YANG, P., LI, C., LIN, J. **Journal of Nanoparticles Research**, v. 11, p. 821-829, 2009.
- <sup>30</sup> PRADO, A. G. S., FARIA, E. A., PADILHA, P. M. **Química Nova**, v. 28, nº 3, p. 544-547, 2005.
- <sup>31</sup> GELAMOS, J. P.; LARANJA, M. L.; LOMBARDI, K. C.; CAMACHO, S. A.; PIRES, A. M. **Journal of Luminescence**, v.129, p.1726-1730, 2009.
- <sup>32</sup> RONDA, C. R.; JÜSTEL, T.; NIKOL, J. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 669, p. 275-277, 1998.
- <sup>33</sup> BEVERLOO, H. B.; VANSCHADEWIJK, A.; TANKE, H. J. **Cytometry**, v. 11, p. 784-792, 1990.
- <sup>34</sup> GELAMOS, J. P., **Desenvolvimento e aperfeiçoamento de protocolos de conjugação de nanomarcadores luminescentes com sistemas biológicos para aplicação em imunoensaios**. 2011. 91f. Dissertação (Mestrado em Química – Área de Concentração: Química Ambiental) Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas - Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. São José do Rio Preto.
- <sup>35</sup> WONG, S. S. *Chemistry of Protein Conjugation and Cross-linking*. CRC Press, Inc. 2000.

- 
- <sup>36</sup> HUN, X.; ZHANG, Z. **Food Chemistry**, v. 105, p. 1623-1629. 2007.
- <sup>37</sup> RUDENKO, N. V.; et. al. **Journal Biochemical and Biophysical Methods**, v. 70, p. 605-611. 2007.
- <sup>38</sup> WEI, B. et al. **Biomedicine & Pharmacotherapy**, v. 63, p. 313-318, 2009.
- <sup>39</sup> ZHAO, D.; et. al. **Journal Of Rare Earths**, v. 22, p. 49-52 . 2004.
- <sup>40</sup> KOSTER, H. A.; JONGH, H. H. J. **Analitical Chemistry**, v. 75, p. 2512-2516. 2003.
- <sup>41</sup> HAN, Y. LIN, J. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 171, p. 396-400. 2003.
- <sup>42</sup> COLTHUP, N. B.; DALY, L. H.; WIBERLEY, S. E. **Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy**. 3. ed. USA: Academic press, 2010.
- <sup>43</sup> BO, S.; LIU, X.; ZHEN, Z. **Journal of Luminescence**, v. 128, p. 1725–1730. 2008.
- <sup>44</sup> DIEKE, G. H., CROSSWHITE, H. M. **Applied Optics**, v. 2, n. 7, p. 675-686. 1963.
- <sup>45</sup> SALEH, M. I.; KUSRINI, N.; SAAD, B.; ADNAN, R.; MOHAMED, A. S.; YAMIN, B. M. **Journal of Luminescence**, v. 126, p. 871-880. 2007.
- <sup>46</sup> MATEOS, X.; SOLÉ, R.; GAVALDÀ, J.; AGUILÓ, M.; DÍAZ, F.; MASSONS, J. **Journal of Luminescence**, v. 115, p. 131-137. 2005.
- <sup>47</sup> MARTINS, R. F., NERI, C. R., FILHO, P. C. S., SERRA, O. A. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2118-2123. 2010.
- <sup>48</sup> LIMA, P. P.; MALTA, O. L.; ALVES JR, S.; **Química Nova**, v. 28, n. 5, p. 805-808. 2005.
- <sup>49</sup> AZEVEDO, C. B. et. al.; **Journal of Luminescence**, v. 134, p. 551-557. 2013.
- <sup>50</sup> MARÇAL, A. L.; et. al.; **Thin Solid Films**, v. 520, p. 6541-6546. 2012.



- 
- <sup>51</sup> QUIRINO, W. G., **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos  $\beta$ -dicetonatos de Terras-Raras**. 2007. 256 f. Tese (Doutorado em Física) Pontifícia Universidade Católica, Departamento de Física. Rio de Janeiro.
- <sup>52</sup> ADATI, R.D.; LIMA, S.A.M.; DAVOLOS, M.R.; JAFELICCI JR., M. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 418, n. 1-2, p. 222-225. 2006.
- <sup>53</sup> MONTEIRO, J. H. S. K.; ADATI, R. D.; DAVOLOS, M. R.; VICENTI, J. R. M.; BURROW, R. A. **New Journal Chemistry**, v. 35, p. 1234-1241. 2011.
- <sup>54</sup> CALEFI, P. S., **Síntese pelo processo Sol-Gel, caracterização e estudo espectroscópico de silicatos híbridos de  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$** . 2003. Tese (Doutorado em Ciência – Área: Química) Faculdade de filosofia Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Departamento de Química, Ribeirão Preto.
- <sup>55</sup> MALTA, O. L.; BRITO, H. F.; MENEZES, J. F.; SILVA, F. R. G.; ALVES-JR, S.; FARIAS JR., F. S.; DE ANDRADE, A. V. M.; **Journal of Luminescence**, v. 75, n. 3, p. 255-268. 1997.

Autorizo a reprodução xerográfica para fins de pesquisa.

São José do Rio Preto, 28 de junho de 2013

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'maria lanny karanja', is written above a horizontal line.

---

Assinatura