



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS MOLECULARES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**FASES SÓLIDAS LUMINESCENTES CONTENDO ÍONS
LANTANÍDEOS: UMA PROPOSTA PARA DETERMINAÇÃO DE
ÁCIDO SIÁLICO**

RECIFE
2012

ALINE DE ANDRADE ALVES

**FASES SÓLIDAS LUMINESCENTES CONTENDO ÍONS
LANTANÍDEOS: UMA PROPOSTA PARA DETERMINAÇÃO DE
ÁCIDO SIÁLICO**

Dissertação apresentada à Coordenação da Pós Graduação de Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Química.

Orientadora:

Prof.^a Dr.^a Mônica Freire Belian

Co-Orientador:

Prof. Dr. André Fernando Lavorante

**RECIFE
2012**

ALINE DE ANDRADE ALVES

**FASES SÓLIDAS LUMINESCENTES CONTENDO ÍONS
LANTANÍDEOS: UMA PROPOSTA PARA DETERMINAÇÃO DE
ÁCIDO SIÁLICO**

Dissertação apresentada à Coordenação da Pós Graduação de Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco, como requisito necessário à obtenção do grau de Mestre em Química.

Aprovada em 27 de Fevereiro de 2012

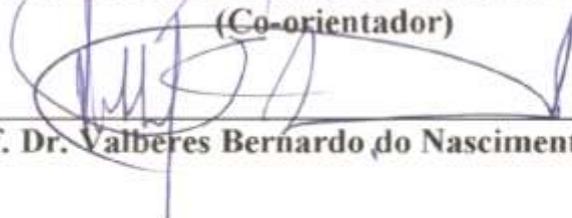
Banca examinadora:



**Prof. Dr^a. Mônica Freire Belian - UFRPE
(Orientadora)**



**Prof. Dr. André Fernando Lavorante - UFRPE
(Co-orientador)**



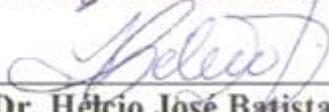
Prof. Dr. Valberes Bernardo do Nascimento - UFRPE



Prof. Dr^a. Ana Paula de Souza Freitas - UFPE



Dr. Wagner Eduardo da Silva - UFRPE



Prof. Dr. Hélcio José Batista - UFRPE-Suplente

AGRADECIMENTOS

A DEUS por permitir que eu esteja sempre sob sua graça, provando sempre do seu infinito amor e da sua grande misericórdia. A ti SENHOR muito obrigada!

Aos meus pais e minhas irmãs pelo carinho, esforço, zelo que me foi concedido durante toda a minha vida. Em especial, a minha mãe, meu grande exemplo, sem o seu carinho e sua força eu não teria conseguido.

Ao meu esposo Júnior que com todo amor sempre me incentivou, acreditou e cuidou muito de mim. Agradeço por compreender a minha ausência e a minha dedicação para a realização deste trabalho.

A minha orientadora e amiga Prof.^a Dr.^a Mônica Belian pela paciência, por todas as valiosas discussões durante a realização deste trabalho, pelo carinho e confiança durante todo este tempo.

Ao meu co-orientador Prof. Dr. André Lavorante pelas palavras sábias e pela dedicação sincera.

A todos os meus amigos do grupo RUAH pelas orações e carinho constante.

Aos meus mestres e colegas de turma pela contribuição na vida acadêmica.

A todos do LAQIS pela ajuda e amizade, em especial a Rômulo, Thiago, Ricardo, Raphael, Wagner, Renê, Carlos, Nayara, Lidiane, Catarine e Elaine pela amizade.

Ao DQF, em especial ao BSTR e a Central Analítica que sempre foram solícitos as nossas necessidades.

*Dedico este trabalho a minha mãe (Amparo)
E ao meu esposo (Junior) que me ensinaram
Com muito amor a lutar pelos meus sonhos.*

*“O homem mais pobre não é o
homem sem dinheiro é o homem
sem sonhos.”*

(Max L. Forman)

*“Suba o primeiro degrau com fé.
Não é Necessário que você veja toda a escada.
Apenas dê o primeiro passo.”*

(Martin Luther King)

LISTA DE FIGURAS

Figura 01	Estrutura do ácido N-acetilneuramínico.	17
Figura 02	Efeito de blindagem causada pelas camadas 5s e 5p sobre a camada 4f.	20
Figura 03	Representação do efeito antena.	22
Figura 04	Mecanismo de transferência de energia ligante-metal de $T_1 \rightarrow Em2$.	23
Figura 05	Mecanismo de transferência de energia ligante-metal de $S_1 \rightarrow Em2$.	24
Figura 06	Mecanismo de transferência de energia ligante-metal de $S_1 \rightarrow Em1 \rightarrow T_1 \rightarrow Em2$.	24
Figura 07	Representação dos tetraedros de SiO_4 .	25
Figura 08	Representação da superfície da sílica.	26
Figura 09	Imagem de MEV de uma sílica Microporosa e Mesoporosa.	31
Figura 10	Espectros na região do infravermelho do ácido siálico livre e complexado ao íon $Eu(III)$.	43
Figura 11	Espectro de excitação do complexo de európio com ácido siálico.	43
Figura 12	Espectro de emissão do complexo de európio com ácido siálico ($\lambda_{exc} = 339$ nm).	44
Figura 13	Espectro na região do infravermelho do TTA e do TTA-Na.	45
Figura 14	Espectro na região do infravermelho da sílica funcionalizada.	46
Figura 15	Estrutura proposta para a sílica funcionalizada.	48
Figura 16	Espectro na região do infravermelho da sílica funcionalizada ligada ao TTA.	49
Figura 17	Espectro na região do infravermelho da sílica Funcionalizada e coordenada ao európio (III).	50
Figura 18	Sílica funcionalizada com TTA e coordenada ao íon $Eu(III)$, antes (A) e depois (B) de irradiada.	51
Figura 19	Espectro de excitação da sílica funcionalizada ligada ao TTA e coordenada ao íon $Eu(III)$.	52
Figura 20	Espectro de emissão da sílica funcionalizada com TTA e coordenada ao íon európio (III) ($\lambda = 350$ nm).	52
Figura 21	Espectro na região do infravermelho da sílica modificada com TTA segundo a Rota II.	54
Figura 22	Termograma da sílica ligada ao TTA e do TTA livre.	55
Figura 23	Espectro na região do infravermelho do TTA-Eu e TTA-NA.	56
Figura 24	Estrutura proposta para o complexo de európio com TTA.	57
Figura 25	Espectro de excitação do complexo de európio com TTA.	58

Figura 26	Espectro de emissão do complexo de európio com TTA.	58
Figura 27	Espectro na região do infravermelho da sílica funcionalizada com TTA coordenada ao complexo de európio com TTA.	59
Figura 28	Espectro de excitação da sílica funcionalizada com TTA coordenada ao complexo de európio com TTA.	61
Figura 29	Espectro de emissão da sílica funcionalizada com TTA coordenada ao complexo de európio com TTA.	61
Figura 30	Sílica Rota II.	62
Figura 31	Sílica Rota I.	62
Figura 32	Espectro de emissão da sílica funcionalizada com TTA coordenada ao complexo de európio com TTA da Rota I e II.	62
Figura 33	Espectro de emissão da matriz luminescente Rota I após a reação com o ácido siálico.	63
Figura 34	Espectro de emissão da matriz luminescente Rota II após a reação com o ácido siálico.	64

LISTA DE QUADROS

Quadro 01	Reagentes e solventes utilizados.	34
Quadro 02	Análise elementar do TTANa.	46
Quadro 03	Análise elementar da sílica funcionalizada.	47
Quadro 04	Análise elementar da sílica funcionalizada com o TTA.	49
Quadro 05	Análise elementar da sílica funcionalizada com TTA segundo a Rota II.	55
Quadro 06	Análise elementar do complexo de európio com TTA.	57
Quadro 07	Análise elementar da sílica funcionalizada com TTA coordenada ao complexo de európio com TTA.	59

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 01	Reação de hidrólise em meio ácido.	29
Esquema 02	Reação de condensação em meio ácido.	29
Esquema 03	Reação de hidrólise em meio básico.	30
Esquema 04	Reação de condensação em meio básico.	30
Esquema 05	Metodologia para a síntese da sílica Rota I.	36
Esquema 06	Metodologia para a síntese da sílica Rota II.	37
Esquema 07	Síntese do sal de sódio do TTA.	45
Esquema 08	Mecanismo proposto para a síntese da sílica funcionalizada.	47
Esquema 09	Mecanismo proposto para a reação da sílica funcionalizada com o TTANa.	48
Esquema 10	Reação da sílica funcionalizada ligada ao TTA e coordenada ao Eu (III).	50
Esquema 11	Mecanismo proposto para a reação entre o TTA-Na e a sílica funcionalizada com iodopropil.	53
Esquema 12	Reação do processo sol-gel entre o sililante modificado e o TEOS.	54
Esquema 13	Reação da sílica funcionalizada com TTA coordenada ao complexo de európio com TTA.	60

LISTA DE ABREVIACOES

CETENE	Centro de Tecnologia do Nordeste
CLAE	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
GMP	Glicomacropéptido
IPTMS	Iodopropiltrimetoxilano
IUPAC	<i>Internation Union of Pure and Applied Chemistry</i>
EDTA	cido etilenodiaminotetraacético
Eu-NANA	Complexo de Európio com cido N-acetilneuramínico
Eu-TTA	Complexo de Európio com TTA
TEOS	Tetraetilortossilicato
TMOS	Tetrametilortossilicato
TTA	Tenoiltrifluoracetato
TTANa	Tenoiltrifluoracetato de sódio
SITTA	Sílica Funcionalizada com TTA
SITTAEu	Sílica Funcionalizada com TTA e Coordenada ao Eu (III)
SITTAEuNANA	Sílica Funcionalizada com TTA Coordenada ao Eu (III) e ao cido Siálico
SiTTA-TTA-Eu	Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA e Coordenada ao Complexo Eu-TTA
SiTTA-TTAEuNANA	Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA e Coordenada ao Complexo Eu-TTA e ao cido N-acetilneuramínico

RESUMO

A utilização da sílica organofuncionalizada como suporte sólido no estudo das propriedades fotofísicas dos íons lantanídeos em especial o íon Eu (III) que funciona como sonda estrutural, tem sido bastante discutido visando novas aplicações tecnológicas. Neste trabalho, foram sintetizadas duas matrizes inéditas de sílica organofuncionalizadas e novos complexos de lantanídeo contendo como ligante o ácido siálico. Esses compostos foram caracterizados via espectroscopia eletrônica de luminescência, espectroscopia na região do infravermelho, análise térmica e análise elementar. Foram utilizadas duas Rotas para obtenção da sílica funcionalizada com tenoiltrifluoroacetato. Os dados de análise elementar e espectroscopia na região de infravermelho sugerem as estruturas mínimas propostas. Os complexos de európio com o ácido siálico apresentaram fraca intensidade de luminescência, o que já era esperado devido ao mesmo ter baixo coeficiente de extinção molar. A fase sólida sintetizada, constituída por sílica funcionalizada e coordenada a um complexo de tenoiltrifluoroacetato e európio é sensível ao ácido siálico.

Palavras-Chave: espectroscopia de luminescência, sílica organofuncionalizada, processo sol-gel, ácido siálico.

ABSTRACT

The organofunctionalized silica was used as the solid support in the study of photophysical properties of lanthanides, in particular the Eu (III) ions, which functions as structural probe has been thoroughly discussed seeking new technological applications. In this study, were synthesized two novel organofunctionalized silica matrices and new lanthanide complexes containing sialic acid as ligand. These compounds were characterized via luminescence spectroscopy, infrared spectroscopy, thermal analysis and elemental analysis. Two routes were used to obtain functionalized silica with thenoyltrifluoroacetate. The elemental analysis and infrared spectroscopy data suggest the minimum structures proposed. The europium complex with sialic acid showed weak luminescence, which was expected due to even have low molar extinction coefficient. The solid phase synthesized consisting of silica coordinated to europium complex with thenoyltrifluoroacetate was sensitive to sialic acid.

Keywords: luminescence spectroscopy, organofunctionalized silica, sol-gel process, sialic acid.

SUMÁRIO

<i>CAPÍTULO I</i>		
1	INTRODUÇÃO	17
1.1	Ácido Siálico	17
1.2	Terras Raras	18
1.2.1	Propriedades Fotofísicas	19
1.2.2	Efeito Antena	22
1.3	SÍLICA	25
1.3.1	Sílica Funcionalizada	26
1.3.2	Processo Sol-Gel	27
2	OBJETIVOS	32
<i>CAPÍTULO II</i>		
3	PARTE EXPERIMENTAL	34
3.1	Reagentes e Solventes Utilizados	34
3.2	Síntese do Cloreto de Európio	35
3.3	Síntese do Complexo com Ácido N-acetilneuramínico	35
3.4	Síntese do Sal de Sódio do Tenioltrifluoracetato (TTA)	35
3.5	Rota I	35
3.5.1	Síntese da Sílica Funcionalizada com Iodopropiltrimetoxilano (IPTMS)	35
3.5.2	Reação da Sílica Funcionalizada com TTANa	36
3.5.3	Reação da Sílica Funcionalizada e Ligada ao TTA com Cloreto de Európio (III)	36
3.5.4	Efeito da Coordenação do Ácido Siálico a Matriz Inorgânica de Sílica Funcionalizada com o íon Eu (III)	36
3.6	Rota II	37
3.6.1	Síntese da Sílica organofuncionalizada Ligada ao TTA	37
3.6.2	Síntese do Complexo Eu-TTA	37
3.6.3	Coordenação do Complexo Eu-TTA a Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA	38
3.6.4	Efeito da Coordenação do Ácido Siálico à Matriz Inorgânica de Sílica Funcionalizada com o complexo Eu-TTA.	38
3.7	Procedimentos para cálculo dos Rendimentos	38
3.7.1	Rendimentos das Reações com TTA	38
3.7.2	Rendimentos da Coordenação do íon Eu (III)	38
4	CARACTERIZAÇÃO	39
4.1	Análise Elementar	39

4.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho	39
4.3	Espectroscopia Eletrônica de Luminescência	39
4.3.1	Espectroscopia de Excitação	40
4.3.2	Espectroscopia de Emissão	40
4.4	Análise Termogravimétrica	40
4.4	Espectrofotometria UV-Vis	40
	<i>Capítulo III</i>	
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	42
5.1	Complexos com Ácido Siálico	42
5.2	Sal de Sódio do TTA	44
5.3	Sílica Funcionalizada Rota I	46
5.3.1	Reação da Sílica Funcionalizada com TTANa	48
5.3.2	Sílica Funcionalizada com TTANa Coordenada ao Európio	49
5.3.3	Espectroscopia Eletrônica de Luminescência da Sílica Organofuncionalizada Coordenada ao íon Eu (III)	51
5.4	Síntese da Sílica organofuncionalizada Ligada ao TTA Rota II	53
5.4.1	Síntese do Complexo de Eu-TTA	56
5.4.2	Espectroscopia Eletrônica de Luminescência do Eu-TTA	57
5.4.3	Sílica Ligada ao TTA e Coordenada ao Complexo Eu-TTA	59
5.4.4	Espectroscopia Eletrônica de Luminescência da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA e Coordenada ao Complexo Eu-TTA	60
5.5	Efeito da Coordenação do Ácido Siálico à Matriz Inorgânica de Sílica Funcionalizada com o íon Eu (III)	63
5.6	Efeito da Coordenação do Ácido Siálico à Matriz Inorgânica de Sílica Funcionalizada com o complexo Eu-TTA	63
	<i>Capítulo IV</i>	
6	CONCLUSÕES	66
7	PERSPECTIVAS	67
8	REFERÊNCIAS	68
	APÊNDICE-A	74
	APÊNDICE-B	81
	APÊNDICE-C	84

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

1.1 Ácido Siálico

Ácido N-acetilneuramínico conhecido também como **Ácido Siálico** ou **NANA** é o nome genérico dado a família de derivados de monossacarídeos acilados que possuem nove carbonos (TIAN *et al.*, 2008) (LAMARI e KARAMANOS, 2002). Este açúcar é uma das moléculas mais importantes encontradas em animais superiores e encontra-se também em alguns microrganismos incluindo vírus, bactérias e alguns protozoários. Estima-se que já foram identificados mais de 50 tipos de ácidos siálicos. O ácido N-acetilneuramínico foi isolado pela primeira vez por Gottschalk (FÁTIMA *et al.*, 2005). A **Figura 01** mostra a estrutura desse ácido, os hidrogênios foram retirados da figura para facilitar o entendimento da estrutura.

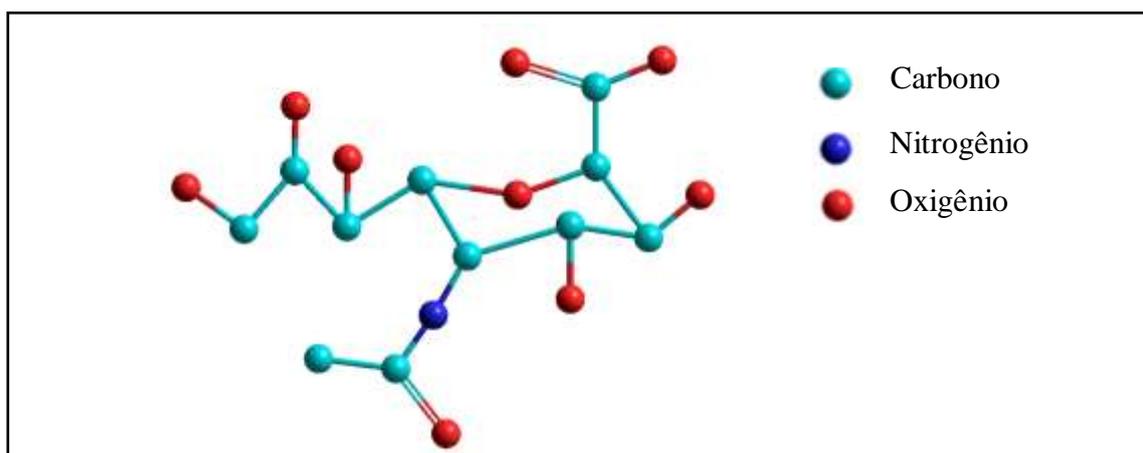


Figura 01- Estrutura do ácido N-acetilneuramínico.

O ácido N-acetilneuramínico encontra-se ligado a glicoconjugados em sistemas biológicos, e por este motivo possui grande importância para o funcionamento do organismo. São atribuídos a esses carboidratos funções importantes tais como: mediadores na adesão célula-célula, mediadores na comunicação intercelular, renovadores celulares, receptores para bactérias e vírus, participam também no diagnóstico de doenças inflamatórias, metástase de câncer e infecção viral (FÁTIMA, *et al.*, 2005, HONG *et al.*, 2006).

Além de desempenhar todas estas funções, o ácido siálico é utilizado atualmente como indicador da fraude de adição de soro de queijo ao leite. Após a clivagem dos aminoácidos 105-106 da K-caseína durante a produção de queijo por coagulação

enzimática, o GMP (glicomacropéptido), o qual possui ácido siálico ligado a sua estrutura, é liberado em grande quantidade no soro de queijo. Como a quantidade de ácido siálico no leite é praticamente inexistente na ordem de microgramas por litro, uma vez detectado, há um grande indicativo desse tipo de fraude muito comum entre os produtores de queijo (SILVA, 2007) (FUKUDA, 1994). Estima-se que no soro de queijo doce, oriundo da produção de queijo por coagulação enzimática, há cerca de 15 a 20% de GMP, este por sua vez quando encontra-se altamente glicosilado podendo conter de 7 a 8% de ácido siálico (SILVA, 2007), (TULLIO, 2007) (MAGALHÃES, 2008) (CARVALHO *et al.* 2007).

A legislação brasileira proíbe a adição de soro de queijo ao leite através do decreto Nº 30691 de 1952 que proíbe a venda de um leite por outro de tipo superior (BRASIL, 1952). Atualmente a Instrução Normativa Nº 68 de 12 de dezembro de 2006, oficializa os métodos analíticos para o controle do leite. A metodologia oficial além da CLAE (Cromatografia Líquida de Alta Eficiência) utiliza também o método da ninidrina ácida adaptado por FUKUDA (1994). Este método consiste na determinação quantitativa de ácido siálico espectrofotometricamente (monitorando em 470 nm), utilizando a ninidrina ácida como cromóforo. Esta metodologia foi homologada como oficial no Brasil, através da Instrução Normativa nº 22 de 14 de abril de 2003 (BRASIL, 2003). Muitas outras metodologias têm sido propostas pelos pesquisadores para a determinação de ácido siálico tais como: determinação de ácido siálico por eletroforese capilar, determinação do teor de fosfatídeos, determinação do teor de aminoácidos sulfurados, entre outras, mas não fazem parte do escopo deste trabalho.

1.2 Terras Raras

De acordo com a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) por definição, os lantanídeos compreendem os elementos localizados no grupo III e sexto período da tabela periódica que vai do lantânio ($Z=57$) ao lutécio ($Z=71$). A adição do ítrio ($Z=39$) e do escândio ($Z=21$) a esta série de elementos recebe a denominação de terras raras (TR). As primeiras TR foram descobertas a partir do século XVIII, quando *Johan Gadolin* investigava a Iterbita, minério encontrado em Yterby na Suécia (BELIAN, 2008). No entanto, a terminologia “Terras Raras” remete a uma falsa idéia de escassez. O túlio, por exemplo, é uma das TR mais escassas, e é encontrado com mais facilidade do que o bismuto, o arsênio e o cádmio. A terminologia “Terras”

está associada ao fato de que estes compostos foram inicialmente encontrados na forma de seus óxidos. O processo de descoberta destes elementos foi sempre marcado pela dificuldade na obtenção das espécies puras. Este fato deve-se a grande semelhança das propriedades químicas deste grupo de elementos que passou a ser realmente explorada apenas após 1907 (ROSENTAL, 2008), (MARTINS e ISOLANI, 2004), (WERTS, 2000).

A utilização das Terras Raras em aplicações industriais teve início em 1891, quando *Carl Auer Von Welsbach* propôs a fabricação de camisas para lampiões a base de óxido de tório (99%) e óxido de cério (1%). Em 1935, a companhia fundada por *Carl Auer* investiu na produção de “mischmetal” (BUNZLI, *et al* 2007) material utilizado outrora na produção de pedras para isqueiros, composto por aproximadamente 25% de La, 50% de Ce, 6% de Pr, 15% de Nb, 3% de Fe e 1% de impurezas como silício e chumbo (SILVA, 2006).

Em decorrência de suas propriedades espectroscópicas, atualmente os íons lantanídeos são vastamente aplicados na fabricação de laser, como marcadores biológicos, agentes de contraste para (RMI), na fabricação de lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelho de televisão, em fluoroimunoensaios dentre outras aplicações (Bunzli *et al*, 2007).

1.2.1 Propriedades Fotofísicas

A luminescência foi primeiramente definida por *Eilhardt Wiedemann*, em 1888, como “todos os fenômenos de luz que não são exclusivamente condicionados ao aumento da temperatura.” Atualmente esse fenômeno é definido como um processo de emissão radiativa que ocorre em espécies eletronicamente excitadas ao retornarem para o estado fundamental (VALEUR, 2001). Os primeiros estudos a cerca da luminescência dos complexos com íons lantanídeos foi descrito por Weissman em 1942, utilizando ligantes como as β -dicetonas e os salicilatos. Ele assegurava que as linhas finas observadas nos espectros de emissão eram oriundas da transferência de energia interna do ligante para o metal, conhecido como efeito antena. Atualmente muitos estudos espectroscópicos têm sido realizados com vários outros ligantes orgânicos (MARTINS e ISOLANE 2004).

A luminescência dos íons lantanídeos ocorre em decorrência das transições intraconfiguracionais do tipo $4f-4f$. Os elétrons desta camada são fracamente afetados

pelo campo dos ligantes, em decorrência da blindagem das subcamadas 5s 5p, como consequência disso, o espectro de emissão obtido apresenta linhas finas e bem definidas, semelhantes ao íon livre. Estas transições intraconfiguracionais são proibidas pela regra de seleção de Laporte. De acordo com Laporte em moléculas centrossimétricas não pode ocorrer transições eletrônicas de mesma paridade (f-f, d-d, s-s). Mesmo assim, essas transições são observadas, uma vez que há uma relaxação desta regra para complexos que não possuem centro de inversão, ou por vibrações assimétricas na molécula que momentaneamente removem o centro de inversão. Essas transições são observadas porque neste caso a paridade não é bem definida (IMBUSCH e HENDERSON, 1989).

A **Figura 02** mostra o efeito de blindagem causado pelas subcamadas 5s e 5p sob a subcamada 4f, nos íons lantanídeos.

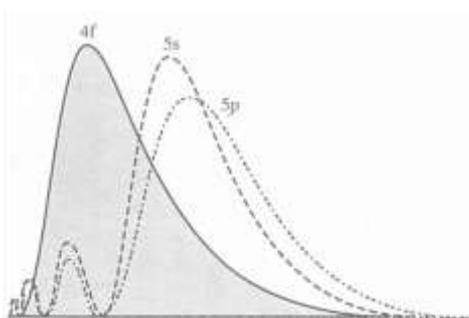


Figura 02- Efeito de blindagem causada pelas subcamadas 5s e 5p sobre a subcamada 4f.

As principais emissões do Eu (III) são provenientes do estado excitado 5D_0 para os níveis de menor energia 7F_J ($J= 0, 1, 2, 3, 4, 5$ e 6), porém podem ser observadas transições do tipo $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ e $^5D_1 \rightarrow ^7F_J$. Cada transição ocorre em uma região específica do espectro ($^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é observado aproximadamente em 580 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ em 590 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 620 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ em 650 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ em 690 nm, $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ em 745 nm e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ em 810 nm).

O número máximo de bandas observada no espectro de emissão está relacionado com a regra do $2J+1$ estados. Como o nível 5D_0 (estado emissor) e o 7F_0 (estado fundamental) são não degenerados para o íon Eu (III) a transição eletrônica entre esses níveis apresenta-se na forma de uma única linha, sem desdobramentos. Quando desdobramentos são observados nessa transição indica a presença de diferentes sítios ao redor do íon Eu(III). Por causa da facilidade de interpretação dos seus espectros e

principalmente, a não degenerescência do nível 5D_0 , o íon Eu (III) é o mais utilizado como sonda luminescente dentre os lantanídeos (SILVA, 2010) (KODAIRA, 2003) (CARREIRA, *et al.* 1995) (ARRUDA, 2009), (BRITO *et al.*, 2000).

Através da interpretação dos espectros eletrônicos dos íons lantanídeos é possível obter informações importantes a cerca do campo dos ligantes, e por este motivo, esses íons são amplamente utilizados para investigar o ambiente químico no qual estão inseridos. Dentre os inúmeros artigos publicados que tratam da utilização de lantanídeos como sondas, pode-se citar um trabalho de Carreira *et al.* (1995), que descreve a utilização do Európio como sonda luminescente na detecção de diclofenaco de sódio em formulações farmacêuticas.

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é uma das mais importantes e fornece informações úteis sobre o ambiente químico no qual íon se encontra. A presença dessa transição é um indicativo de que o íon ocupa provavelmente sítios de baixa simetria (C_{nv} , C_n ou C_s). (SILVA, 2010).

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ é pouco afetada pelo campo ligante e por isso é independente da sua vizinhança, podendo ser considerada como um padrão para medir as intensidades relativas das outras bandas no espectro (NASSAR *et al.*, 2007). Quando no espectro de emissão a intensidade desta transição é maior do que $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ pode-se inferir que o íon encontra-se em um ambiente de alta simetria.

A presença de um pico em aproximadamente 620 nm é o indicativo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do íon Eu (III), a qual é extremamente sensível ao ambiente ao redor do íon (hipersensível) e a sua intensidade varia dependendo da simetria a qual o íon está inserido.

As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$, são pouco intensas e não são observadas comumente. No entanto a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ é sensível ao ambiente químico e, portanto, a sua intensidade é dependente da simetria ao redor do íon (FERREIRA, 2009). Os espectros de emissão do Eu (III) podem ainda prever a cristalinidade do composto, uma vez que a presença de bandas largas no espectro indica a existência de sítios não homogêneos comuns em sistemas amorfos (SILVA, 2010).

1.2.2 Efeito Antena

Os íons lantanídeos isolados possuem pequena absorvidade molar (ϵ), por este motivo são coordenados a ligantes orgânicos formando os compostos de coordenação.

Estes ligantes possuem maiores valores de ϵ e atuam como sensibilizadores (também chamados de “antenas”), aumentando assim a eficiência da luminescência. Este processo, denominado de “efeito antena” é bastante discutido na literatura e envolve basicamente três processos: absorção da radiação ultravioleta pelos ligantes, a transferência de energia do estado excitado do ligante para o íon lantanídeo e a emissão da radiação na região visível característica de cada íon (Lima *et al.*, 2005), (HANDL e GILLIES, 2005), (LI, *et al.*, 1990). As β - dicetonas são ligantes bastante estudados e de acordo com Ribeiro (2004) transferem energia eficientemente para o íon lantanídeo potencializando a sua luminescência. A **Figura 03** representa o processo de transferência de energia ligante metal.

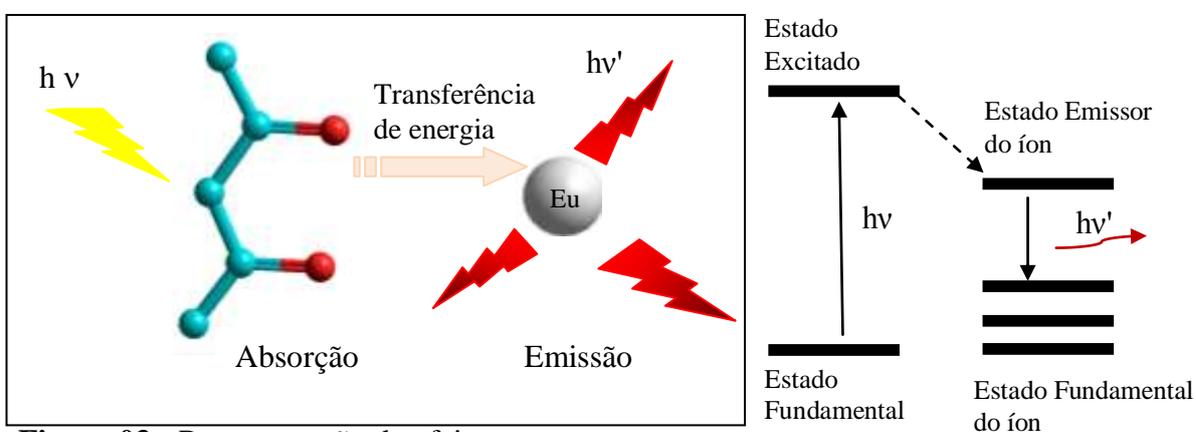


Figura 03 - Representação do efeito antena.

A extinção da intensidade da luminescência ocorre em decorrência dos processos de relaxação não-radiativos (conversão interna, cruzamento intersistema), que competem com os processos radiativos. Outro problema que contribui para a extinção da luminescência desses íons é a utilização de soluções aquosas. Isto ocorre porque há transferência de energia para os harmônicos das vibrações da ligação O-H das moléculas de água, disponibilizando um caminho de relaxação não-radiativo para o estado excitado do íon.

Na tentativa de contornar este fato muitos pesquisadores têm utilizados solventes apróticos e ligantes que possam substituir a água da primeira esfera de coordenação (JONES, 2002).

A transferência de energia ligante-metal ocorre por vários mecanismos que serão discutidos brevemente. Primeiramente, há a absorção de energia na região do UV por parte do ligante excitando os elétrons do estado fundamental (S_0) para o estado excitado

(S_1). A partir daí alguns processos pode ocorrer para popular o estado emissor do íon e três mecanismos têm sido propostos (LI *et al.*, 1990).

Estão representados nas **Figuras 04, 05 e 06** três mecanismos de transferência de energia, nas quais as setas pontilhadas representam decaimento não radiativo e as setas cheias em vermelho representam decaimento radiativo.

- (i) **Mecanismo I** - após a absorção de energia por parte dos ligantes, há uma excitação do singlete no estado fundamental (S_0) para o estado singlete excitado (S_1). Em seguida observa-se um cruzamento intersistema do singlete para o tripleto (S_1-T_1), processo intramolecular não radiativo (**Figura 04**). O Tripleto (T_1) do ligante transfere energia para o estado emissor do íon (Em 2) e posteriormente há um decaimento radiativo desse estado para o fundamental. Este mecanismo é o mais observado e aceito para os íons Eu (III) e Tb (III) de acordo com a literatura (LIMA, 2003), (LI *et al.*, 1990).

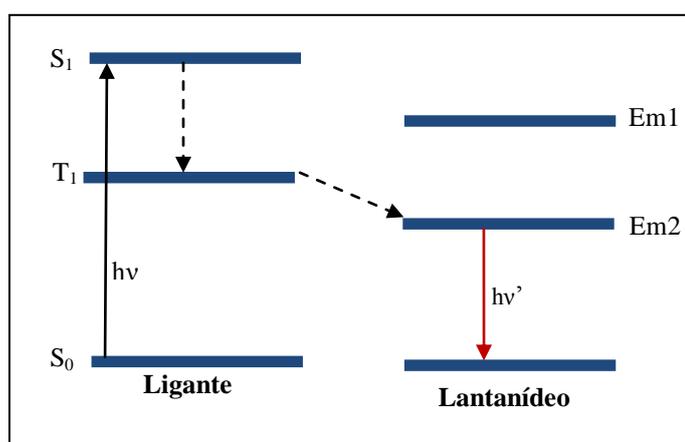


Figura 04 – Mecanismo de transferência de energia ligante-metal de $T_1 \rightarrow Em2$.

- (ii) **Mecanismo II** - Neste mecanismo há absorção de energia na região do UV por parte dos ligantes, passando do estado fundamental S_0 para o estado excitado S_1 (**Figura 05**). Observa-se então que há uma transferência de energia direta entre o estado S_1 para o nível emissor do íon, onde há um decaimento radiativo para o estado fundamental do íon.

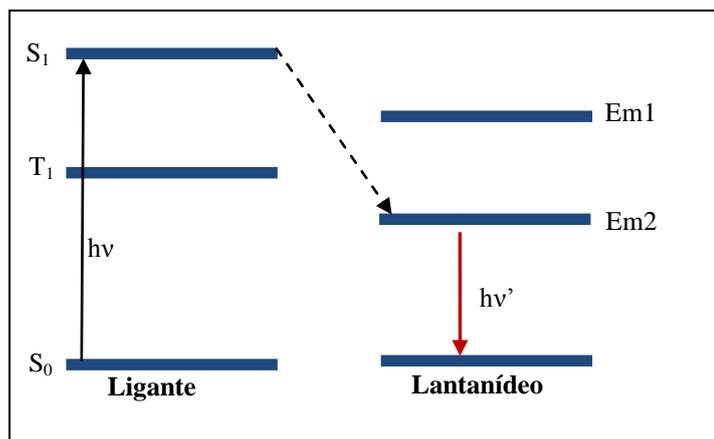


Figura 05 – Mecanismo de transferência de energia ligante-metal de $S_1 \rightarrow Em2$.

- (iii) **Mecanismo III** - após a absorção na região do UV por parte dos ligantes, a energia é transferida do estado excitado S_1 para o mais alto estado excitado $Em1$ localizado no íon lantanídeo, que por sua vez transfere para o T_1 . Logo em seguida, também de forma não radiativa, há transferência de energia para o estado emissor $Em2$ do íon e posteriormente decaimento radiativo para o estado fundamental (**Figura 06**).

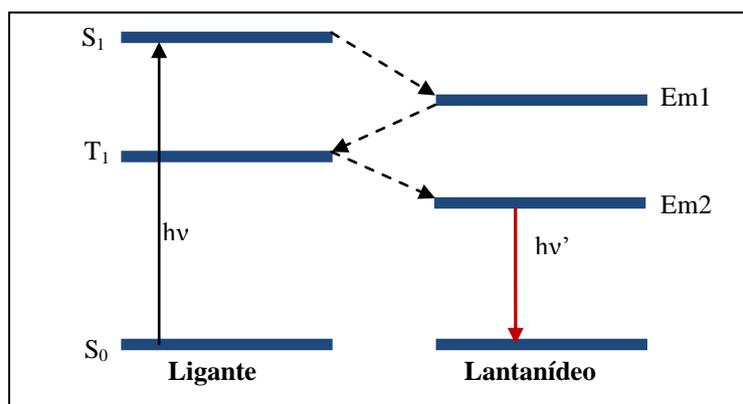


Figura 06 – Mecanismo de transferência de energia ligante-metal de $S_1 \rightarrow Em1 \rightarrow T_1 \rightarrow Em2$.

Para que a transferência de energia do ligante para o metal seja eficiente é necessário que o estado tripleto T_1 do ligante esteja energeticamente próximo e localizado acima ou abaixo do estado emissor do íon, caso contrário, pode haver favorecimento de decaimentos não-radiativos ou retrotransferência de energia para o ligante (LI *et al.*, 1990).

1.3. SÍLICA

A denominação sílica refere-se à classe de compostos constituídos por dióxido de silício (SiO_2). Estes compostos apresentam uma estrutura formada por silício tetraedricamente ligado a quatro átomos de oxigênio (SiO_4) como ilustrado na **Figura 07**. Depois do oxigênio, o silício é o elemento mais abundante da terra, e está presente na constituição de materiais de grande interesse para a sociedade como: argilas, cimentos, cerâmicas, vidros, sendo encontrado ainda em nível de traços, em alguns tecidos animais e vegetais. Na natureza, os silicatos apresentam-se nas formas cristalinas, tais como quartzo e cristobalita, e amorfa como a sílica gel, juntas constituem cerca de 60% em massa de toda crosta terrestre (FARIAS e AIROLDI, 2000), (PRADO *et al.*, 2005).



Figura 07 - Representação dos tetraedros de SiO_4 .

A sílica é um polímero inorgânico resistente, amorfo ou cristalino que possui alta porosidade e várias aplicações tais como: fase estacionária para cromatografia, extração de cátions de solventes aquosos ou não aquosos, em reações catalíticas, imobilização de íons, etc.(FERREIRA, 2009). Na forma vítrea é utilizada como matéria-prima essencial para a indústria de vidros e componentes ópticos. É conferida a sílica outras propriedades tais como: rigidez, estabilidade mecânica e térmica, grande área superficial e a capacidade de interagir com compostos polares e apolares, possuindo assim propriedade anfifílica, onde a parte hidrofílica é constituída pelos grupos silanóis, e a parte hidrofóbica são as unidades siloxano (SILVA, 1998).

Atualmente, o grande interesse em suportes sólidos a base de sílica deve-se à presença de grupos silanóis encontrados em sua superfície (sítios reativos) que favorece reações de modificação química, além de serem responsáveis pelo processo de adsorção em fases estacionárias para cromatografia. A descoberta destes grupos ocorreu em 1936 por Kiselev, quando estudava a superfície de sílica, abrindo caminho para uma grande

revolução no ramo da ciência dos materiais. Entre os métodos utilizados para a determinação dos grupos silanóis destacam-se a espectroscopia na região do infravermelho (incluindo FT-IR) e a Ressonância Magnética nuclear de ^{29}Si . A importância da determinação de tais grupos está diretamente relacionada ao estudo da reatividade química da superfície da sílica (SILVA, 1998).

Os grupos OH reagem com espécies orgânicas levando a formação de materiais híbridos orgânico-inorgânico de grande aplicabilidade (FARIAS e AIROLDI, 2000). Os silanóis apresentam-se em duas formas: isolada ou ligada, sendo esta última em posições vicinais ou geminais como mostra a **Figura 08**.

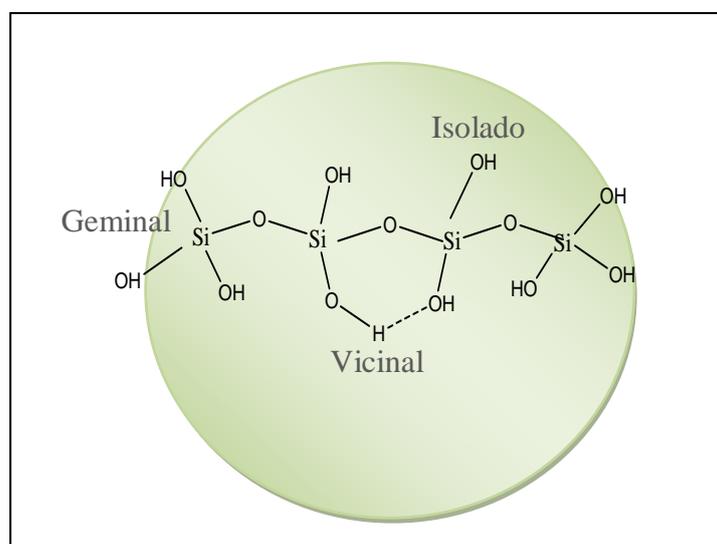


Figura 08 - Representação da superfície da sílica.

1.3.1 Sílica Funcionalizada

A presença de grupos silanóis na superfície da sílica permite sua funcionalização em reações de sililação, onde um alcoxissilano com pelo menos um grupo alquila é ligado à superfície, fornecendo novos materiais denominados híbridos orgânico-inorgânico. Esta reação tem como propósito principal a imobilização de espécies de interesse direcionando assim, para aplicações específicas. Desta forma, o material organofuncionalizado possui propriedades superiores a matriz inorgânica precursora, graças à combinação das propriedades da fase inorgânica (dentre elas alta estabilidade térmica e mecânica) e da fase orgânica (flexibilidade e processabilidade) (FONSENCA e AIROLDI, 2003).

A junção dessas propriedades permite a aplicação da sílica quimicamente modificada na imobilização de enzimas e de outras espécies químicas, na pré-concentração de amostras, como catalisador em reações de troca iônica, na construção de eletrodos quimicamente modificados, no estudo dos DMLCs (Dispositivos Moleculares Conversores de Luz. (LAZARIN e SERNAGLIA, 1998), (PRADO *et al.*, 2005) (FONSECA e AIROLDI, 2003).

Os agentes sililantes utilizados para este fim são alcoxissilanos, ou seja, alcóxidos de silício que apresentam pelo menos uma unidade alquila. Os agentes sililantes mais comuns podem ser representados pela seguinte fórmula geral $Y_3Si-R-X$, onde Y pode ser um haleto, um grupo amina ou um grupo alcóxido (RO), sendo esse último o mais comumente encontrado e sensível as reações de hidrólise. O X é o grupo funcional relativo da molécula e R é a cadeia carbônica que esta localizada entre o átomo de silício e o grupo terminal X. Dentre os alcoxissilanos destaca-se o TEOS (tetraetilortossilicato) $Si(OC_2H_5)_4$ e o TMOS (tetrametilortossilicato) $Si(OCH_3)_4$ ambos costumeiramente utilizados nas reações de sililação como fonte de formação da matriz de sílica (ARAKAKI e AIROLDI, 1999).

1.3.2 Processo Sol-Gel

A primeira síntese de sílica pelo processo sol-gel foi descrita por *Elvelmen* em 1944, mas foi apenas em 1981 que o processo foi difundido em vários processos tecnológicos (PINTO, 2009). Além de outras aplicações, atualmente o processo sol-gel é utilizado como uma Rota imprescindível para obtenção da sílica funcionalizada, onde a incorporação do agente sililante ocorre simultaneamente à formação da rede inorgânica.

Dentre as vantagens da utilização do processo sol-gel pode-se destacar a obtenção de materiais híbridos homogêneos e que não necessitam de aquecimento durante a reação, desta forma, todas as reações ocorrem em condições brandas. Esta característica favorece a funcionalização de uma grande variedade de moléculas e biomoléculas facilitando a inserção de espécies como enzimas, proteínas e anticorpos, de difícil incorporação por outros métodos (SILVA, 1998).

A inserção de moléculas que apresentam propriedades luminescentes em sílicas tem sido intensivamente investigada nos últimos anos. Muitos estudos têm sido realizados a cerca de novas matrizes de sílica dopadas com íons lantanídeos, com o intuito de estudar as suas propriedades fotofísicas, como também estudar o aumento do

rendimento quântico destes íons, a fim de aplicá-los em vários processos tecnológicos. Pode-se citar, dentre muitos outros trabalhos já publicados, o trabalho de Nassar e Serra (2000) que relata o estudo das propriedades fotofísicas dos íons Eu (III) e Tb (III) imobilizados em sílica funcionalizada com β -dicetonas.

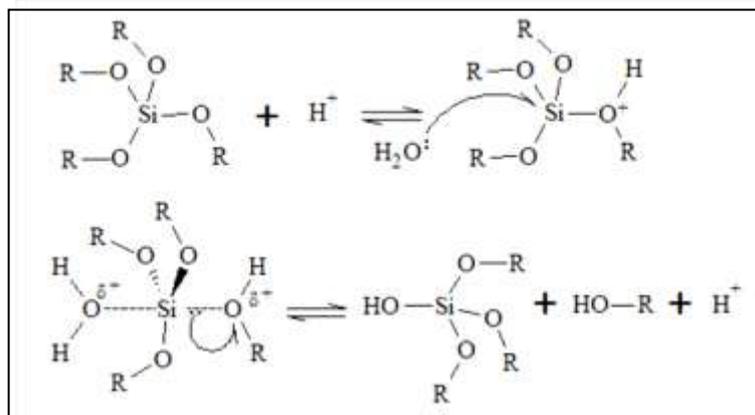
Dois precursores que podem ser utilizados na síntese de sílicas a partir do processo sol-gel são as soluções aquosas de sais inorgânicos (cloretos, nitratos, sulfatos) e os alcóxidos de silício (ALFAYA e KUBOTA, 2002). A Rota sintética que utiliza alcóxidos é a mais versátil e a mais difundida atualmente, por este motivo foi utilizada neste trabalho.

O processo sol-gel consiste na hidrólise e condensação dos alcóxidos de silício. Ressalta-se que a velocidade de reação é aumentada devido à presença de um catalisador que pode ser ácido ou básico. É importante também salientar, que durante a síntese das sílicas pelo processo sol-gel as condições precisam estar bem estabelecidas, uma vez que o tipo de catálise, concentração do solvente (geralmente uma mistura de álcool e água), temperatura ou pressão causam modificações na estrutura e propriedades dos materiais obtidos (BRINKER e SCHERER, 1990).

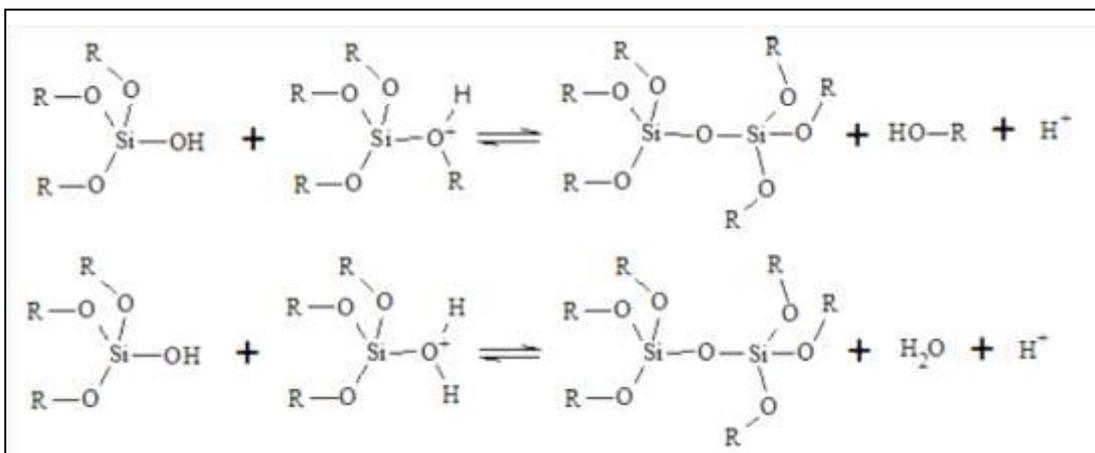
A reação de hidrólise consiste no ataque nucleofílico da água ao átomo de silício dando origem aos grupos silanóis. Em seguida, estes grupos sofrem condensação em várias etapas formando o sol, que posteriormente, forma um gel. As reações de hidrólise são bem conhecidas enquanto as reações que envolvem o processo de condensação não são claras, uma vez que começam antes mesmo que a hidrólise termine (ALFAYA e KUBOTA, 2002). Adiante será detalhado o mecanismo proposto pela literatura (BRINKER e SCHERER, 1990) para a hidrólise ácida e básica.

Na hidrólise c ácida, primeiramente o grupo alcóxido é protonado em uma etapa rápida da reação. A densidade eletrônica em torno do átomo de silício diminui tornando-o mais eletrofílico e mais propício ao ataque do oxigênio da água. O oxigênio da água através de uma reação nucleofílica do tipo SN_2 ataca o átomo de silício na posição anti, como está representado no **Esquema 01**, e há formação de um estado de transição.

Na condensação, após a protonação do grupo alcóxido, um grupo silanol ataca o silício em uma reação SN_2 , originando uma ligação do tipo siloxano (Si-O-Si) **Esquema 02**.



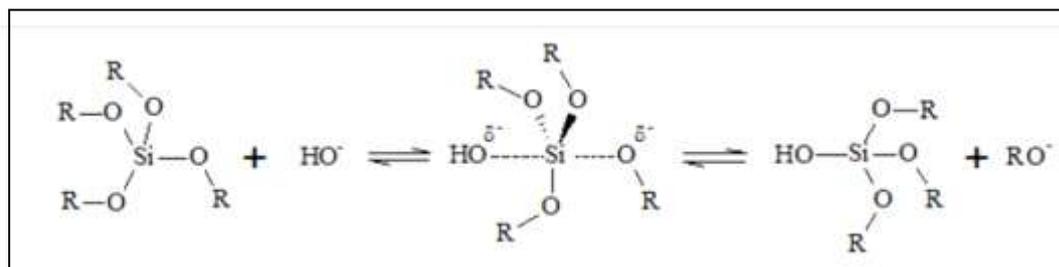
Esquema 01- Reação de hidrólise em meio ácido. **Fonte:** BRINKER e SCHERER (1990).



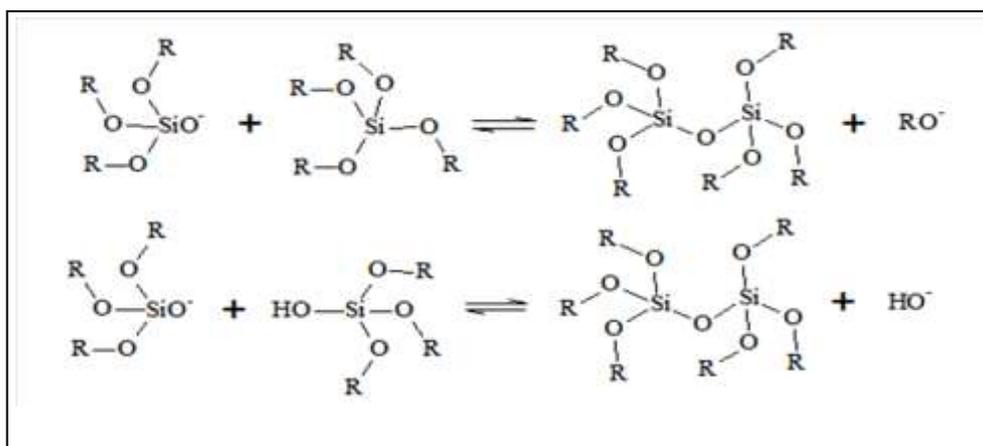
Esquema 02- Reação de condensação em meio ácido. **Fonte:** BRINKER e SCHERER (1990).

Na hidrólise básica, os íons hidroxilas (nucleófilos), atacam o átomo de silício através de uma reação do tipo SN_2 originando o intermediário de reação pentacoordenado. O produto de hidrólise é obtido com a saída do grupo OR como está representado no **Esquema 03**.

Na condensação (**Esquema 04**) o mecanismo envolve o ataque nucleofílico de um grupo silanol que se encontra desprotonado a um silicato neutro. A reação ocorre por um mecanismo do tipo SN_2 .



Esquema 03-Reação de Hidrólise em Meio Básico. **Fonte** BRINKER e SCHERER (1990).



Esquema 04- Reação de condensação em meio básico. **Fonte:** BRINKER e SCHERER (1990).

Através do processo sol-gel é possível obter sílicas com o controle do tamanho de partículas. A sílica mesoporosa (partículas com tamanhos de 2 a 50 nm de diâmetro) é obtida quando a síntese ocorre por uma catálise básica. Durante o processo de gelatinização (formação do gel) as moléculas formadas possuem carga negativa, devido à formação de unidades $[\text{Si}(\text{OH})_3\text{O}^-]$. Este fenômeno provoca uma repulsão entre as partículas, não permitindo colisões entre elas, favorecendo o crescimento esférico e isolado. Para a obtenção da sílica microporosa (tamanho de partículas menor do que 2 nm) utiliza-se uma catálise ácida, durante este processo ocorrem colisões entre as partículas neutras $[\text{Si}(\text{OH})_4]$, formando agregados moleculares (géis poliméricos) (BENVENTUNNI, 2009). A **Figura 09** mostra as micrografias dos dois tipos de sílica descritos.

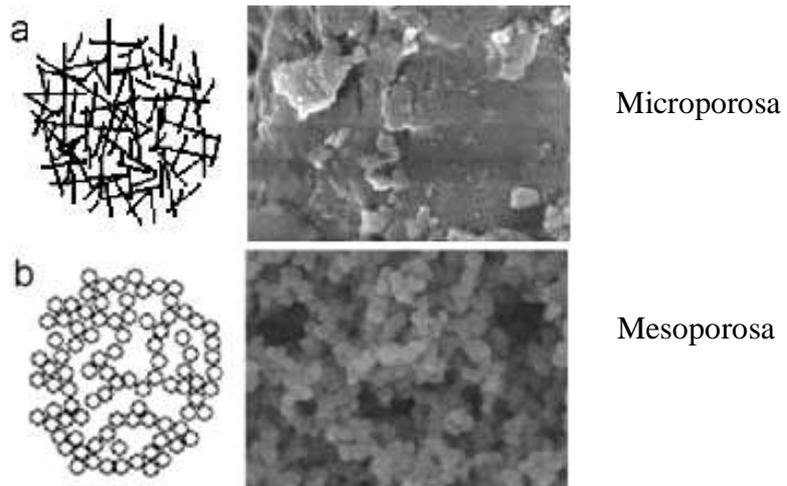


Figura 09 – Imagem de MEV de uma sílica Microporosa e Mesoporosa. **Fonte:** (Benvenuti, 2009).

2. OBJETIVOS

Objetivo geral

Sintetizar e caracterizar uma nova matriz de sílica funcionalizada para detecção de ácido siálico via espectroscopia de luminescência.

Objetivos Específicos

- Sintetizar e caracterizar novos complexos contendo o íon Eu (III) e ácido siálico;
- Sintetizar, caracterizar e estudar espectroscopicamente novas matrizes de sílica contendo o íon Eu (III);
- Estudar o comportamento da fase sólida quando coordenado ao ácido siálico.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes e Solventes Utilizados

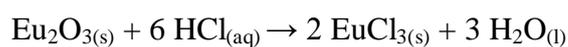
O **Quadro 01** mostra a relação dos reagentes e solventes utilizados nas sínteses e análises dos materiais. Ressalta-se que todos foram de grau analítico e não foi feita purificação prévia.

Quadro 01- Reagentes e solventes utilizados.

Reagentes/Solventes	Procedência
Acetato de Sódio PA	Vetec
Ácido Acético PA	Vetec
Ácido Clorídrico PA	Vetec
Ácido N-acetilneuramínico 99,5%	Aldrich
Alaranjado de Xilenol 99%	Vetec
Álcool Etílico Absoluto	Vetec
Ácido etilenodiamino tetracético – EDTA	Quimibrás
Hidróxido de Amônio PA	Vetec
Hidróxido de Sódio 98%	Dinâmica
Óxido de Európio 99,99%	Aldrich
Sódio Metálico	Vetec
Tenoiltrifluoracetato 98%	Aldrich
Tetraetilortossilicato 98%	Aldrich
3-Iodopropil-trimetoxilano 98%	Aldrich

3.2 Síntese do Cloreto de Európio

Em um béquer de 100 mL foi adicionado 1 mmol (0,258 g) de óxido de európio, 0,5 mL de ácido clorídrico concentrado e cerca de 15 mL de água. A mistura foi deixada em uma chapa de aquecimento (100-130°C) até próximo à secura. Adicionou-se água destilada e aferiu-se o pH, repetindo este procedimento até a obtenção de pH 5-6. Após a obtenção do pH requerido, esperou-se a completa evaporação do solvente e foi adicionado 1 mL de álcool etílico absoluto. A síntese ocorreu segundo a reação estequiométrica geral abaixo:



Uma solução etanólica do sal sintetizado foi preparada na concentração de 10^{-3} mol L⁻¹. Após o preparo foi realizada uma titulação complexométrica a fim de verificar a concentração real da solução. Para a titulação foi adicionado 10 ml do analito (solução etanólica do sal 1×10^{-3} mol L⁻¹) e 1 ml de uma solução tampão de ácido- acético-acetato de sódio, com o indicador alaranjado de xilenol, a mistura foi titulada com uma solução padrão 0,01 mol L⁻¹ de EDTA (Ácido etilenodiaminotetracético).

3.3 Síntese do Complexo com Ácido N-Acetilneuramínico

Em um balão de fundo redondo de 100 ml foi adicionado 15 mg ($4,85 \times 10^{-5}$ mol) de ácido siálico, 3 ml de álcool etílico absoluto e cerca de 4 µL de hidróxido de amônio. Após 30 minutos (em agitação) foi adicionado gota a gota 27 mL da solução etanólica de cloreto de Európio 10^{-3} mol L⁻¹. A mistura foi mantida sob agitação por 96 horas.

Após o término da reação, o sistema foi deixado em repouso por 48 horas. Em seguida a solução sobrenadante foi retirada cuidadosamente. O precipitado formado foi lavado 3 vezes com álcool etílico absoluto. Para a secagem completa do precipitado o mesmo foi acondicionado em dessecador.

3.4 Síntese do Sal de Sódio de Tenoiltrifluoracetato (TTA)

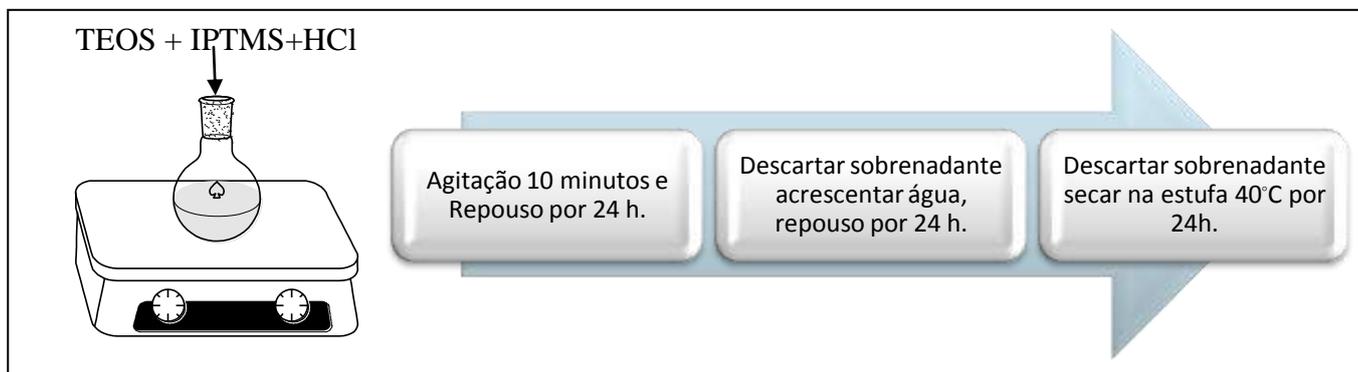
Em um balão de fundo redondo foi adicionado 15 mL de álcool etílico absoluto, 1 mmol de TTA (0,222 g) e 1mmol de sódio metálico (0,0023 g). A mistura ficou sob agitação durante 30 minutos. Em seguida a solução foi evaporada e o pó obtido foi acondicionado em dessecador.

3.5 Rota I

3.5.1 Síntese da Sílica Funcionalizada com Iodopropiltrimetoxilano (IPTMS)

Em um balão de fundo redondo, foram misturados 50 mL (0,20 mols) de TEOS (Tetraetilortosilicato) e 38 mL de 3-Iodopropil-trimetoxilano (0,20 mols). A solução resultante foi acrescentada 400 mL de ácido clorídrico $0,3$ mol L⁻¹ sob agitação constante e vigorosa por 10 minutos. O pó obtido ficou em repouso por 24h. Após o tempo requerido a solução sobrenadante foi descartada e acrescentou-se 400 mL de água destilada que ficou em repouso por mais 24 h. O sobrenadante foi descartado e a

sílica permaneceu na estufa a 40°C por mais 24h. O material obtido foi secado sob vácuo e caracterizado. O **Esquema 05** representa a metodologia descrita acima.



Esquema 05- Metodologia para a síntese da sílica Rota I.

3.5.2 Reação da Sílica Funcionalizada com TTANa

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 12 mL de álcool etílico absoluto, 170 mg de sílica e 850 mg de TTA-Na (Sal de Sódio do Tenoiltrifluoracetato) (proporção 1:5 m/m) sob refluxo e agitação constante durante 48h. Em seguida, a mistura foi levada a centrífuga onde houve a separação do precipitado. O sobrenadante foi desprezado, a sílica foi lavada 5 vezes com álcool etílico absoluto e acondicionada em dessecador.

3.5.3 Reação da Sílica Funcionalizada e Ligada ao TTA com Cloreto de Európio (III)

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 150 mg da sílica funcionalizada ligada ao TTA (Si-TTA). Em seguida o pH foi ajustado para 5 com uma solução etanólica de NaOH, posteriormente adicionou-se 750 mg de cloreto de Európio. A mistura ficou sob refluxo e agitação constante por 48 h. Ao término da reação a mistura foi levada à centrífuga para a completa separação do produto, o qual foi lavado cinco vezes com álcool etílico absoluto.

3.5.4 Coordenação do Ácido Siálico à Matriz Inorgânica de Sílica Funcionalizada com o íon Eu (III)

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 10 mg da matriz inorgânica descrita no item **3.5.3** e 7 mg de ácido siálico. A mistura ficou sob agitação constante

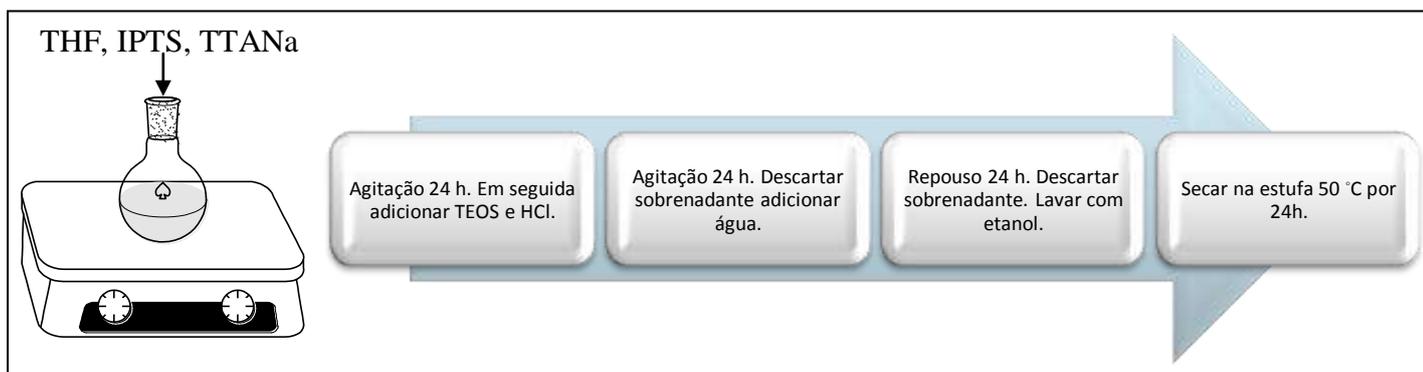
durante 48 horas utilizando álcool etílico absoluto como solvente. Ao término da reação a mistura foi levada a uma centrífuga para a completa separação do solvente. O composto foi lavado 5 vezes e acondicionado em dessecador.

3.6 Rota II

3.6.1 Síntese da Sílica organofuncionalizada Ligada ao TTA

Em um balão de fundo redondo sob constante agitação foi adicionado 20 mL de THF seco, 1 mmol de TTA-Na e 1mmol de IPTS. A reação prosseguiu durante 24 horas, sob atmosfera de argônio.

Após este tempo foi adicionado 1 mmol de TEOS e 3 mL de ácido clorídrico $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ a reação prosseguiu por mais 24 horas. Após o tempo requerido o sobrenadante foi desprezado e acrescentou 3 mL de água destilada. Durante todo o procedimento a reação foi mantida em atmosfera de argônio. A mistura ficou em repouso por 24 horas. Em seguida, o produto foi lavado com etanol cinco vezes e mantido em estufa a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 horas. Após o tratamento térmico o produto ficou sob vácuo durante 4h e mantido em dessecador. O **Esquema 06** abaixo representa todos os passos dessa metodologia.



Esquema 06-Metodologia para a síntese da sílica Rota II.

3.6.2 Síntese do Complexo Eu-TTA

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 15 mL de etanol PA, 1 mmol de TTA-Na (0,245g) o pH foi ajustado para 5 com uma solução etanólica de hidróxido de sódio. Em seguida adicionou-se 1 mmol (0,348g) de $\text{EuCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$. A mistura foi

mantida em agitação constante e refluxo durante 4 horas. O produto foi lavado cinco vezes com etanol e mantido em dessecador.

3.6.3 Coordenação do Complexo Eu-TTA a Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA

Em um balão de fundo redondo foi adicionado 15 mL de etanol P.A, 135 mg da sílica funcionalizada com TTA. O pH foi ajustado para 5 com uma solução etanólica de hidróxido de sódio. Em seguida adicionou-se 135 mg do complexo Eu-TTA. A mistura foi mantida sob agitação constante e refluxo durante 48 horas. Ao término da reação o produto foi lavado 5 vezes com etanol e mantido em dessecador.

3.6.4 Coordenação do Ácido Siálico à Matriz Inorgânica de Sílica Funcionalizada com o complexo Eu-TTA

Em um béquer foi adicionado 10 mg da matriz inorgânica descrita no item 6.6.1 e 1mL da solução alcoólica 5 mg L⁻¹ de ácido siálico. A mistura ficou sob agitação constante durante 5 minutos. Ao término da reação a mistura foi levada a uma centrífuga para a completa separação do solvente.

3.7 Procedimentos para Cálculo dos Rendimentos

3.7.1 Rendimentos das Reações com TTA

Para calcular o rendimento das reações de inserção do TTA foi construída uma curva de calibração com padrões de TTA nas respectivas concentrações: 6; 1,2; 1,8; 2,4 e 3x 10⁻⁵ mol L⁻¹, As soluções sobrenadantes oriunda da lavagem das sílicas após a reação com TTA foram monitoradas em 325 nm. A partir da equação da reta obtida na leitura dos padrões e da absorbância do analito foi possível calcular os rendimentos reacionais. Os valores obtidos das absorbâncias como também a curva de calibração estão presentes no Apêndice C.

3.7.2 Rendimentos da Coordenação do íon Eu (III)

Para o cálculo dos rendimentos foi realizado uma titulação complexométrica, a fim de verificar a concentração de Eu (III) que não se coordenou a fase. Para a titulação foi adicionado 10 ml do analito (solução sobrenadante oriunda da lavagem das sílicas após a coordenação com o íon Eu (III)) e 2 ml de uma solução tampão de ácido-acético-acetato de sódio, com o indicador alaranjado de xilenol, a mistura foi titulada com uma solução padrão $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ de EDTA. Os valores das titulações estão representados no Apêndice C.

4 CARACTERIZAÇÃO

4.1 Análise Elementar

A análise elementar foi executada em um equipamento EA 110, Carlo Erba (CE Instruments), utilizando gás hélio como arraste. Esta medida foi realizada na central analítica da UFPE.

O resultado da análise elementar serviu para propor uma possível estrutura para os compostos baseando-se em propostas teóricas de estruturas mínimas que mais se aproximasse dos resultados experimentais.

4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho

Esta análise foi realizada na Central Analítica da UFPE e no CETENE (Centro de Tecnologia do Nordeste). Na UFPE o equipamento utilizado foi um espectrofotômetro com transformada de Fourier, modelo *Bruker* IF66. A técnica de pastilha de KBr foi utilizada e a varredura ocorreu na região de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .

No CETENE o equipamento utilizado foi um espectrômetro *Bruker*, FT-IR Vertex, com módulo Raman Ram II, acoplado com microscópio de infravermelho *Hyperion*, foi utilizada a técnica de pastilha de KBr e a varredura também ocorreu entre 4000 a 400 cm^{-1} .

4.3 Espectroscopia Eletrônica de Luminescência

As medidas de excitação e emissão dos complexos de európio foram executadas no Laboratório de Espectroscopia do Departamento de Química Fundamental da UFPE e no Laboratório de Análise Química, Inorgânica e Sensores da UFRPE.

4.3.1 Espectroscopia de Excitação

Os espectros de excitação foram obtidos em um equipamento do tipo ISS K-2 Multifrequency Phase Fluorometer e do tipo RF-5301PC Spectrofluorophotometer Shimadzu. Todas as aquisições foram realizadas em amostras do complexo no estado sólido e fendas de 1 e 3 mm, utilizando uma janela de 200-500 nm fixando o comprimento de onda de emissão em 620 nm.

4.3.2 Espectroscopia de Emissão

Os espectros de emissão foram obtidos em um equipamento do tipo ISS K-2 Multifrequency Phase Fluorometer e do tipo RF-5301PC Spectrofluorophotometer Shimadzu. Todas as aquisições foram realizadas em amostras do complexo no estado sólido e fendas de 1 e 3 mm, fixando o comprimento de onda no máximo de excitação do complexo, e varrendo a região de 500-720 nm.

4.4 Análise Termogravimétrica

Os termogramas foram obtidos em um equipamento do tipo Thermogravimetric Analyzer TGA-50/50H. Todas as amostras foram analisadas no estado sólido aquecendo no máximo até 700 °C, com fluxo de gás argônio de 100 mL min⁻¹ e taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

4.5 Espectrofotometria UV-Vis

Os espectros na região do UV-Vis foram obtidos em um espectrofotômetro UV-Vis modelo 8453 da Agilent. Esses espectros foram utilizados para calcular os rendimentos das reações a partir de construção de curva de calibração.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Complexos com Ácido Siálico

A síntese do complexo de ácido siálico coordenado ao íon európio (III) forneceu informações úteis acerca da intensidade de luminescência do complexo, das condições de síntese e da eficiência da transferência de energia entre o ligante (ácido siálico) e o íon Eu (III).

Durante a síntese duas bases (carbonato de sódio e hidróxido de amônio) foram testadas para a desprotonação do ácido siálico a fim de facilitar a coordenação do Eu (III) ao grupo carboxilato. Observou-se que o hidróxido de amônio foi a base mais indicada, uma vez que a utilização do carbonato diminuía o rendimento da reação. A explicação para este fato é a baixa solubilidade do carbonato em álcool etílico (solvente utilizado na síntese), desta forma a desprotonação não era eficiente, o que dificultava a formação do complexo de lantanídeo. Os complexos foram caracterizados através da espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de luminescência. Todos os complexos foram obtidos e também caracterizados na forma de um pó de coloração branca e aspecto opaco e apresentaram rendimento de 98 %.

A análise do espectro na região do infravermelho mostrou bandas características do ácido siálico, como carbonila do ácido carboxílico em aproximadamente 1750 cm^{-1} , carbonila da amida secundária em aproximadamente 1630 cm^{-1} e hidroxilas em aproximadamente 3300 cm^{-1} .

Após a coordenação com o íon Eu (III) o composto apresentou deslocamento das bandas da carbonila de ácido para menores frequências em comparação com o ligante livre (1750 cm^{-1} referente ao ligante livre para 1628 cm^{-1} na forma coordenada) como mostra a **Figura 10**. Isto ocorre porque quando íons se coordenam aos ligantes limitam os graus de liberdade destas espécies, diminuindo a constante de força da ligação. Ressalta-se que a preferência do íon pela carbonila do ácido está relacionada com a teoria de ácidos e bases de Pearson, uma vez que Eu (III) é considerado um ácido duro.

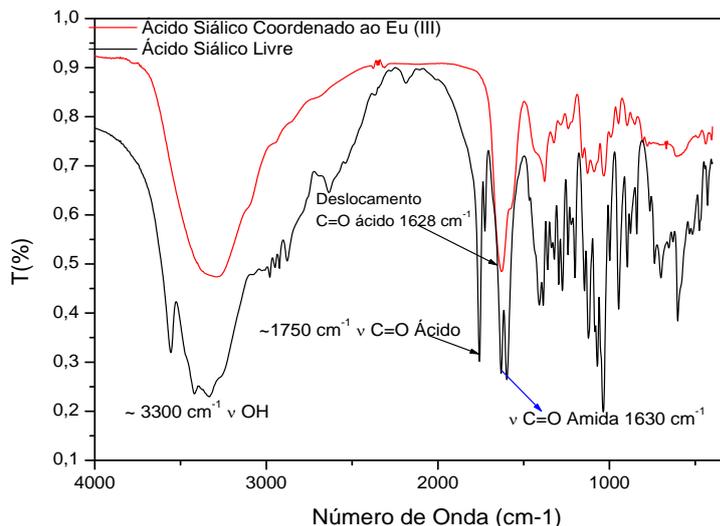


Figura 10- Espectros na região do infravermelho do ácido siálico livre e complexado ao íon Eu(III).

O espectro de excitação do Eu-NANA (complexo de európio com ácido N-acetilneuramínico) foi obtido monitorando a emissão em comprimento de onda fixo (620 nm) correspondendo à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ observado para o íon Eu (III), com janela de 200 a 500 nm. Os dados espectrais mostram um máximo de excitação em 339 nm, o qual foi utilizado para obtenção do espectro de emissão.

Ainda analisando o espectro de excitação, é possível observar a presença de bandas estreitas em vários comprimentos de onda (370, 396 e 470 nm) que correspondem às transições referentes à excitação direta do íon Eu (III), para os estados 5D_4 , 5L_6 e 5D_2 respectivamente. A **Figura 11** mostra o espectro de excitação do complexo.

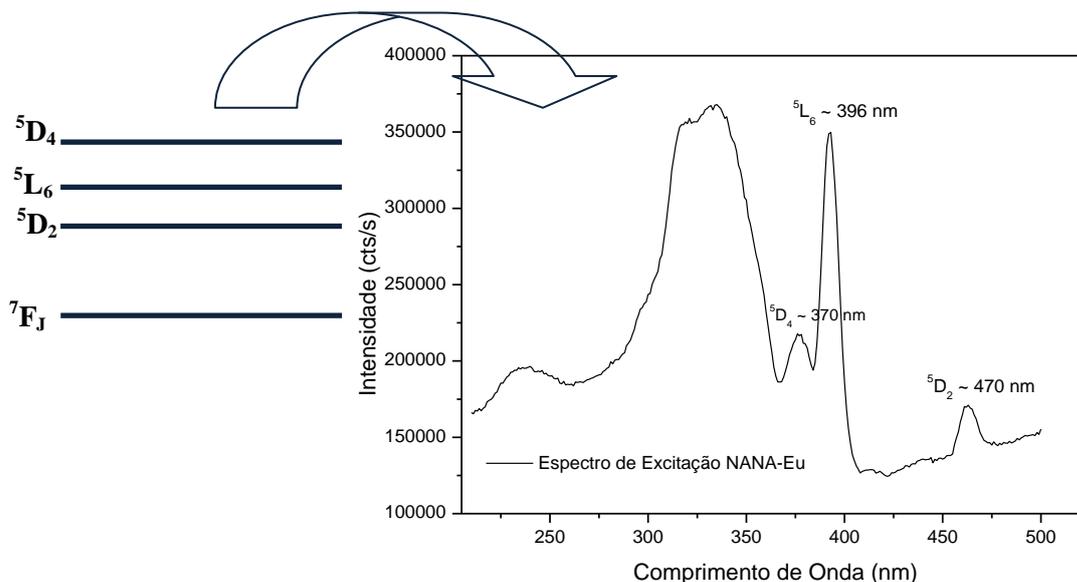


Figura 11- Espectro de excitação do complexo de európio com ácido siálico.

O espectro de emissão foi obtido com o máximo de excitação do complexo (339 nm) fazendo uma varredura entre 570-720 nm, com fendas de 1 mm. O espectro de emissão, representado na **Figura 12**, possui todas as transições referentes ao íon Eu (III) ($^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$). A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e, a relação entre as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_1 / ^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ sugerem que o ambiente ao redor do íon possui baixa simetria (C_n , C_{nv} ou C_s).

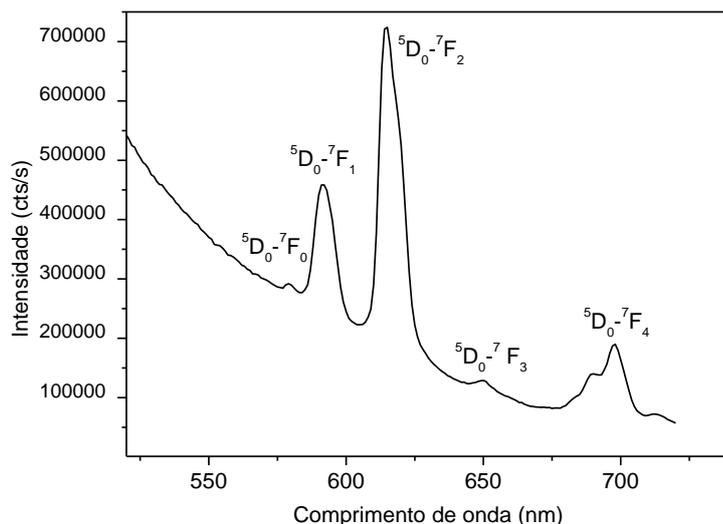
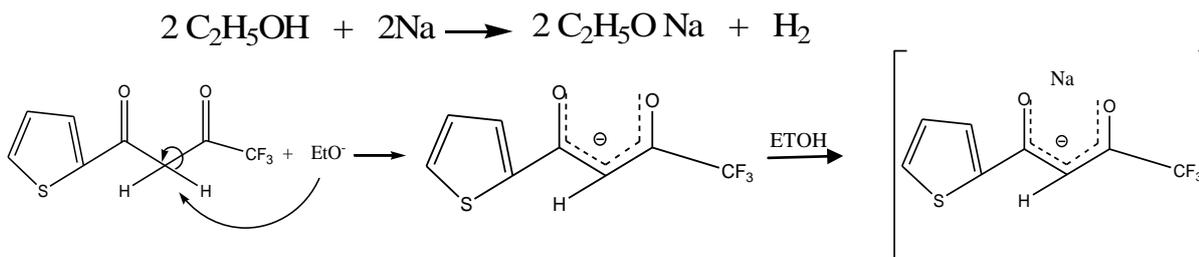


Figura 12- Espectro de emissão do complexo de európio com ácido siálico ($\lambda_{exc} = 339$ nm).

Também é possível observar uma banda larga entre 400 e 650 nm, sugerindo que o processo de transferência de energia neste caso não é eficiente.

5.2 Sal de Sódio do TTA

A síntese do sal do tenoiltrifluoracetato teve como principal objetivo formar um nucleófilo melhor do que a água, que será o responsável pelo ataque a sílica organofuncionalizada (especificamente ao carbono ligado ao iodo), durante a reação de inclusão da β -dicetona (TTA). A reação para a formação do sal ocorreu segundo o **Esquema 07**. No primeiro momento o sódio metálico reagiu com o álcool etílico formando o etóxido de sódio e liberando H_2 . Em seguida, O etóxido retirou um próton do TTA, formando um enolato que reagiu com o sódio formando o sal.



Esquema 07-Síntese do sal de sódio de TTA.

O composto foi obtido na forma de um pó amarelo claro. Os espectros vibracionais possuem bandas características do TTA, tais como o estiramento em aproximadamente 3100 cm^{-1} referente ao C-H aromático do tiofeno e C-F em aproximadamente 1200 cm^{-1} . A banda referente à ligação C-S é fraca e geralmente ocorre entre $800\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$, varia muito de posição e não é indicada para elucidação estrutural (SILVERSTEIN, 2000).

Observa-se que há um deslocamento da carbonila para menores frequências (de 1660 cm^{-1} para 1637 cm^{-1}), sugerindo que o sódio ligou-se. Ressalta-se que as carbonilas alifáticas geralmente apresentam um pico fino e intenso em 1715 cm^{-1} , mas tanto no TTA como no TTANa a carbonila aparece em menores frequência, isto ocorre por causa do efeito indutivo dos átomos de flúor presentes no composto e também pelo efeito das carbonilas conjugadas. Por ser um grupo retirador de elétrons, o flúor enfraquece a ligação da carbonila resultando em bandas de menores frequências. A **Figura 13** mostra o espectro na região do infravermelho do TTA e do TTANa.

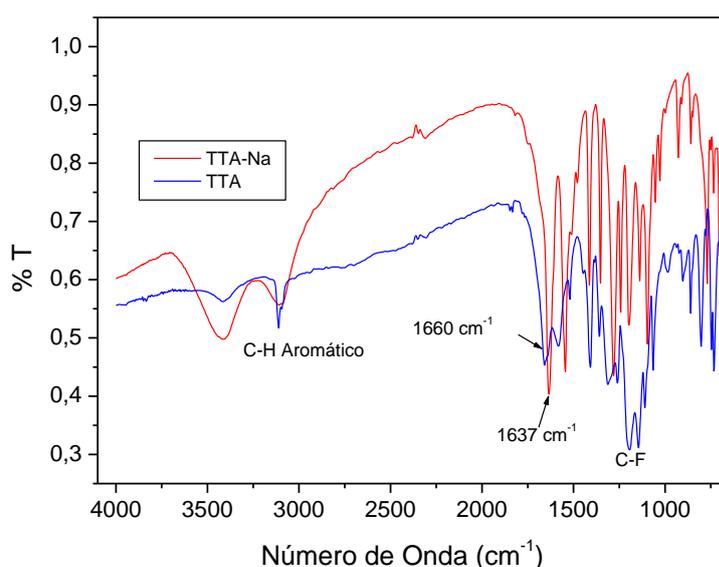


Figura 13- Espectro na região do infravermelho do TTA e do TTANa.

O **Quadro 02** mostra o resultado da análise elementar do TTANa. Os dados da análise elementar apresentaram boa concordância com os valores teóricos. Para o TTANa o erro foi de 3,07% para o carbono e 3,55 % para o hidrogênio. O rendimento da reação foi de 98,5 %.

Quadro 02- Análise elementar do TTANa.

TTANa	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
	EXP	TEOR	EXP	TEOR
Fórmula Mínima				
$C_8F_3O_2SH_4Na$	40,39	39,15	1,69	1,63

5.3 Sílica Funcionalizada Rota I

O espectro vibracional da sílica funcionalizada (**Figura 14**) apresentou bandas características de grupos silanóis por volta de 3400 cm^{-1} como também, um pico intenso e bem definido em aproximadamente 1100 cm^{-1} característica de estiramentos Si-O-Si. Pode-se observar ainda, estiramento referente a grupos Si-C em aproximadamente 800 cm^{-1} .

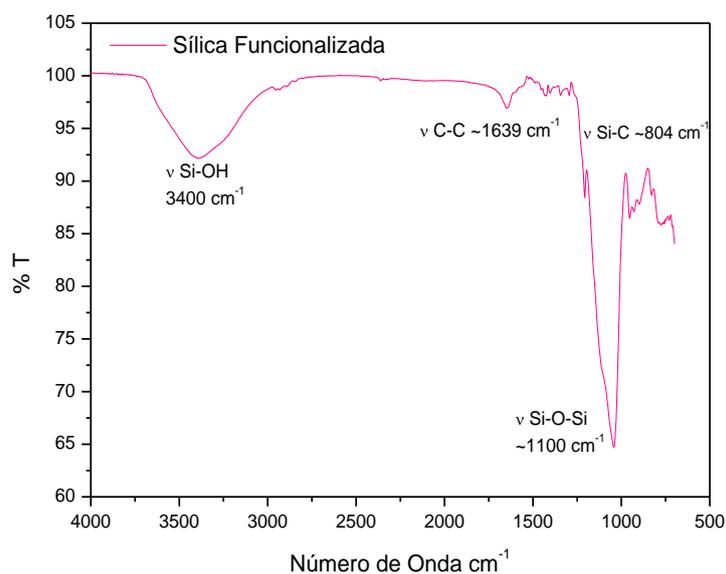
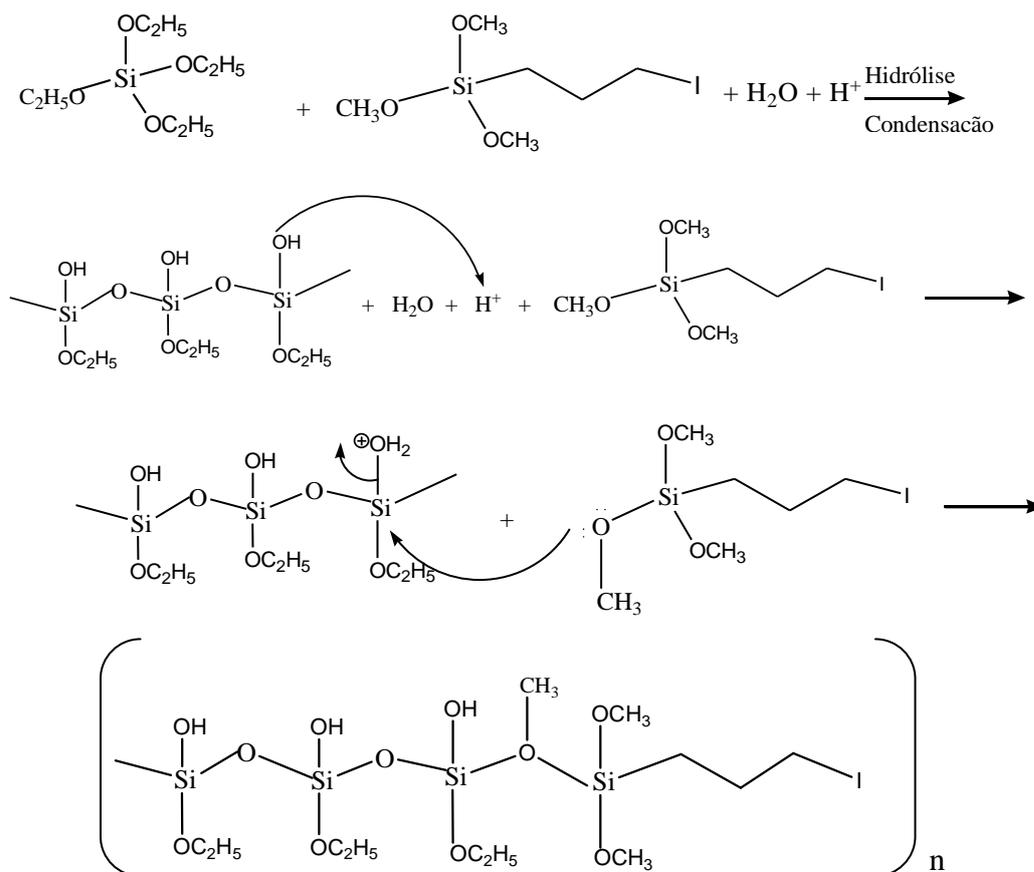


Figura 14 - Espectro na região do infravermelho da sílica funcionalizada.

O **Esquema 08** ilustra um mecanismo proposto para a síntese da sílica funcionalizada. Vale salientar que este processo ocorre de forma rápida e simultânea.



Esquema 08- Mecanismo Proposto para a Síntese da Sílica Funcionalizada.

Os resultados da análise elementar para o carbono e o hidrogênio, tiveram boa concordância com os valores teóricos (**Quadro 03**), apresentando um erro para o carbono de 2,25% e para o hidrogênio de 0,88 %. Porém, esta reação deverá ser otimizada, uma vez que a sílica obtida apresentou um índice de carbono muito baixo. A estrutura proposta apresenta a cada cinco átomos de silício da rede inorgânica apenas dois iodopropil. **A Figura 15** mostra a estrutura proposta para a sílica funcionalizada.

Quadro 03- Análise Elementar da Sílica Funcionalizada.

Sílica	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
	EXP	TEOR	EXP	TEOR
Fórmula Mínima Si ₅ O ₁₄ C ₆ H ₁₆ I ₂	10,54	10,22	2,29	2,27

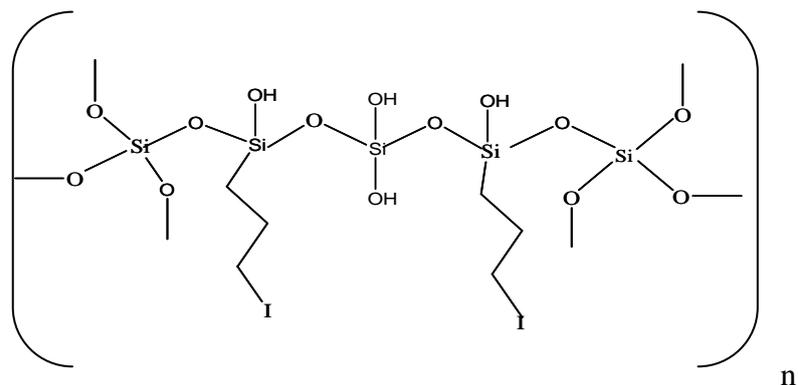
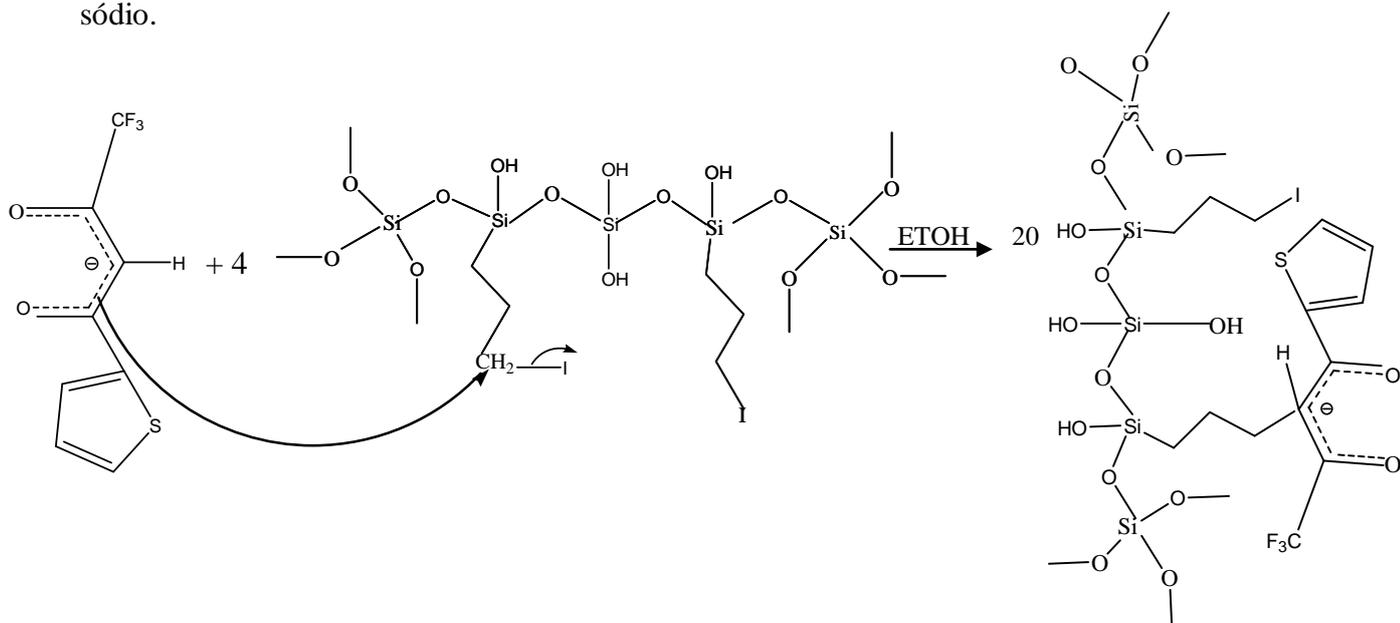


Figura 15-Estrutura proposta para a sílica funcionalizada.

5.3.1 Reação da Sílica Funcionalizada com TTANa

A reação da sílica funcionalizada com o TTANa originou um pó levemente amarelado, com aspecto opaco e caráter higroscópico. A síntese para a incorporação do TTA na matriz de sílica ocorreu através de uma reação do tipo S_N2 , onde o nucleófilo (TTA desprotonado) ataca o carbono do sililante que se encontra diretamente ligado ao iodo. Este halogênio por sua vez é liberado facilmente por ser um bom grupo abandonador, formando o composto de interesse. O **Esquema 09** mostra um possível mecanismo para a reação da sílica funcionalizada com o Tenoiltrifluoracetato de sódio.



Esquema 09- Mecanismo Proposto para a reação da sílica funcionalizada com o TTANa.

Esta reação mostrou-se efetiva apresentando bandas características do TTA e da sílica no espectro de infravermelho como mostra a **Figura 16**. Pode-se observar a presença ν em 3100 cm^{-1} referente ao C-H aromático do tiofeno, carbonila em aproximadamente 1660 cm^{-1} , grupos silanóis Si-OH em 3400 cm^{-1} e Si-O-Si em 1050 cm^{-1} típicos da sílica. O rendimento da reação foi de 98,96 %.

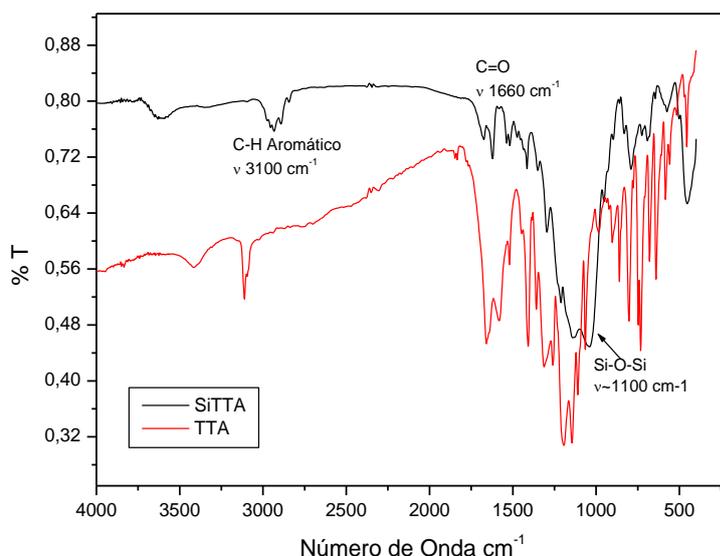


Figura 16- Espectro na região do infravermelho da sílica funcionalizada ligada ao TTA.

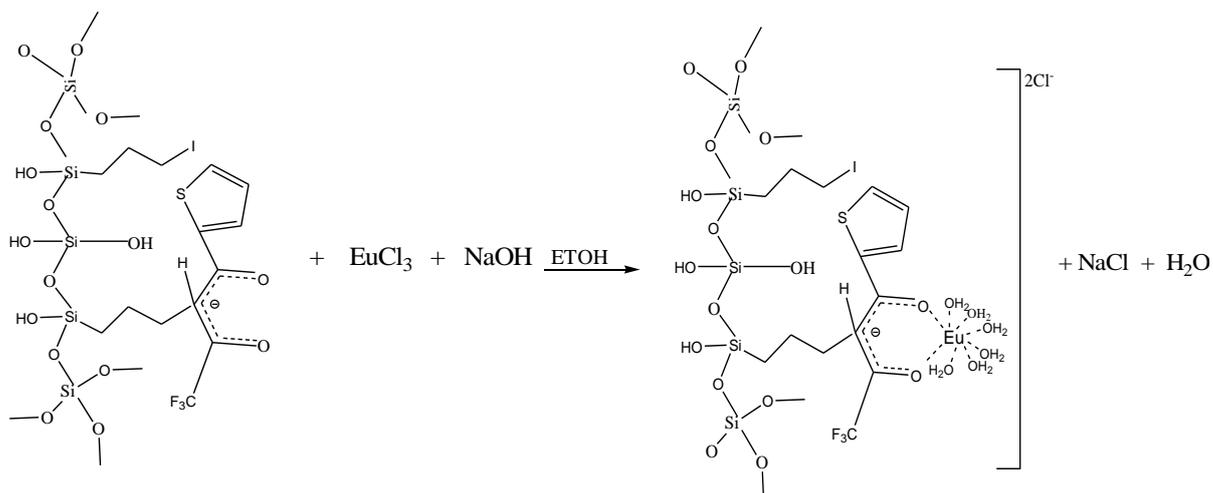
O **Quadro 04** mostra os dados obtidos da análise elementar para o carbono e hidrogênio, experimentais e teóricos. Os erros relativos para o carbono foi de 1 % e para o hidrogênio de 4,29 %. Os dados da análise elementar sugerem a formação do composto desejado. Outros resultados de análise elementar e espectros na região do infravermelho estão presentes no Apêndice A e B.

Quadro 04-Análise elementar da sílica funcionalizada com TTA

SiTTANa	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
	EXP	TEOR	EXP	TEOR
Fórmula Mínima				
$\text{Si}_{20}\text{O}_{58}\text{C}_{32}\text{F}_3\text{SI}_7\text{H}_{68}$	13,02	13,15	2,23	2,33

5.3.2 Sílica Funcionalizada com TTANa Coordenada ao Európio

O composto obtido no tópico 3.3.1, foi submetido à reação com cloreto de európio (III) como mostra o **Esquema 10**, com o intuito de produzir uma matriz luminescente, a qual será utilizada como uma fase sólida para detecção de ácido siálico em sistemas em fluxo.



Esquema 10-Reação da sílica funcionalizada ligada ao TTA e coordenada ao Eu (III).

A **Figura 17** mostra o espectro na região do infravermelho da sílica funcionalizada ligada ao TTA e coordenada Eu (III). Houve deslocamento da carbonila coordenada para menores frequências (1677 cm^{-1} (livre) e 1637 cm^{-1} (coordenado ao Eu III)). A ligação ocorre preferencialmente a carbonila porque o íon Eu (III) é considerado um ácido duro de acordo com a teoria de Pearson.

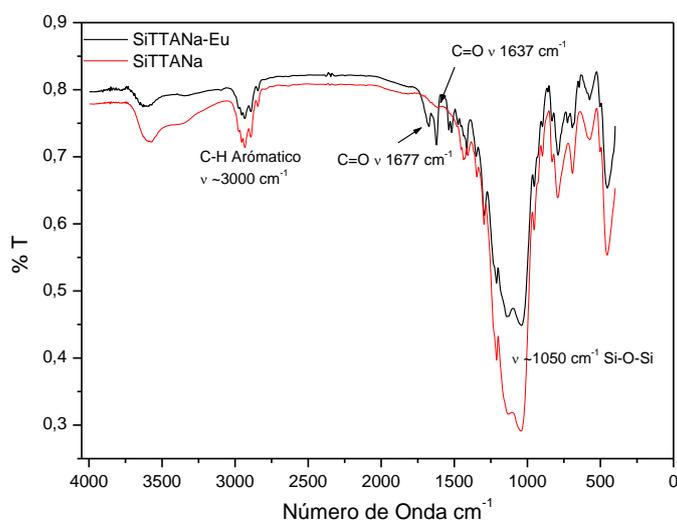


Figura 17 - Espectro na região do infravermelho da sílica funcionalizada e coordenada ao európio (III).

A **Figura 18** mostra a fotografia da fase sólida sintetizada neste trabalho, composta por sílica funcionalizada ligada ao TTA e coordenada ao Eu (III). Após a absorção da radiação no ultravioleta, é possível observar a luminescência do íon Eu (III) na região do vermelho.

Esta fase sólida apresenta uma alta intensidade de emissão, que pôde ser comprovada através da espectroscopia eletrônica de luminescência a qual será descrita a seguir. Este fato é bastante motivador para o presente trabalho mostrando que há eficiência na transferência de energia entre a matriz inorgânica e o íon Eu (III). A modificação na intensidade de emissão do íon deverá ser observada quando esta fase sólida em questão reagir com padrões de ácido siálico.



Figura 18-Sílica funcionalizada com TTA e coordenada ao íon Eu (III), antes (A) e depois (B) de irradiada com lâmpada de UV.

5.3.3 Espectroscopia Eletrônica de Luminescência da Sílica Organofuncionalizada Coordenada ao íon Eu (III).

Os espectros de excitação foram obtidos em comprimento de onda fixo (620nm) correspondendo à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ observado para o íon Eu (III), com janela de 200 a 500 nm e fenda 1 mm. Foi observado um máximo de excitação em 350 nm, o qual foi utilizado na obtenção do espectro de emissão. Todos os espectros foram obtidos a temperatura ambiente e com amostras no estado sólido.

Não foi possível identificar no espectro as bandas características de excitação direta do íon európio (III), mas observa-se que a banda da matriz é muito intensa e

ocorre em uma ampla faixa de comprimento de onda podendo encobrir as bandas características do íon (**Figura 19**).

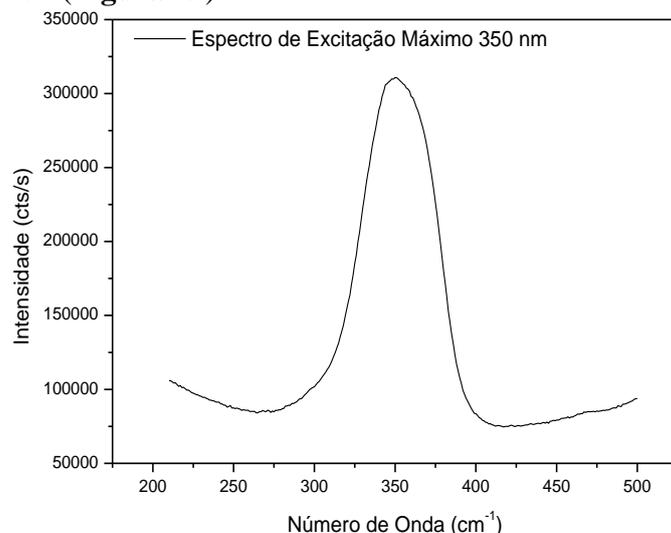


Figura 19 - Espectro de excitação da sílica funcionalizada ligada ao TTA e coordenada ao íon Eu(III).

O espectro de emissão foi obtido sob excitação em 350 nm (**Figura 20**). As medidas foram realizadas com amostras no estado sólido a temperatura ambiente fazendo uma varredura entre 570-720 nm, com fendas de 1mm.

É possível observar todas as transições características do Eu (III) (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ J= 1-4). A presença da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ como também, a maior intensidade da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ em relação à ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ indica que o íon está em um ambiente de baixa simetria (C_n, C_{nv}, C_s).

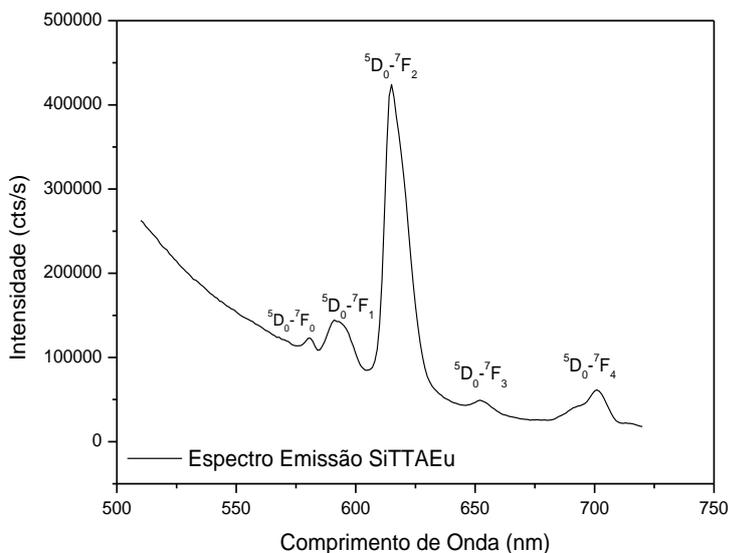
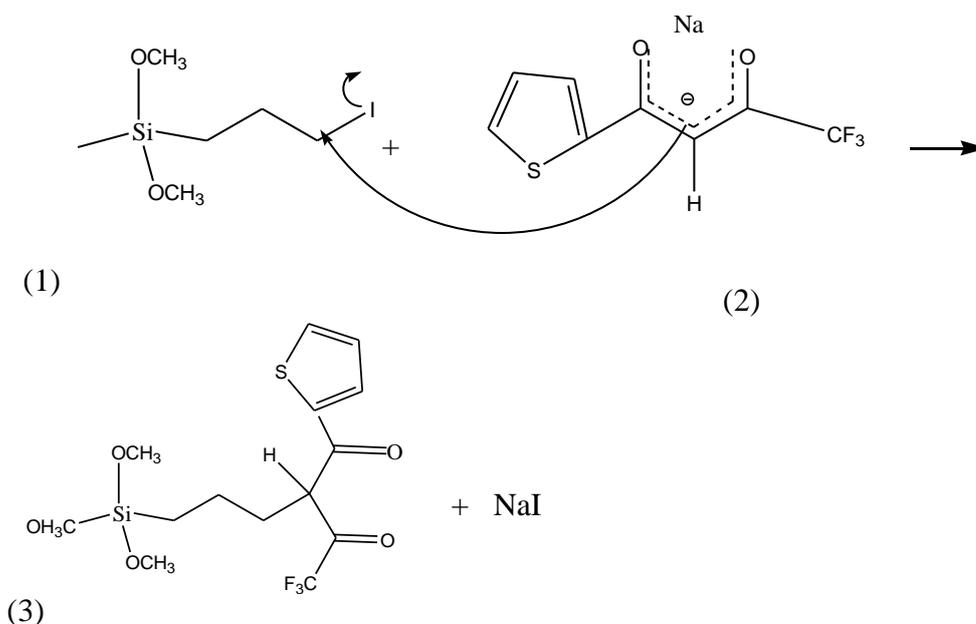


Figura 20- Espectro de emissão da sílica funcionalizada com TTA e coordenada ao íon európio (III) (λ -350 nm).

5.4 Síntese da Sílica Organofuncionalizada Ligada ao TTA Rota II

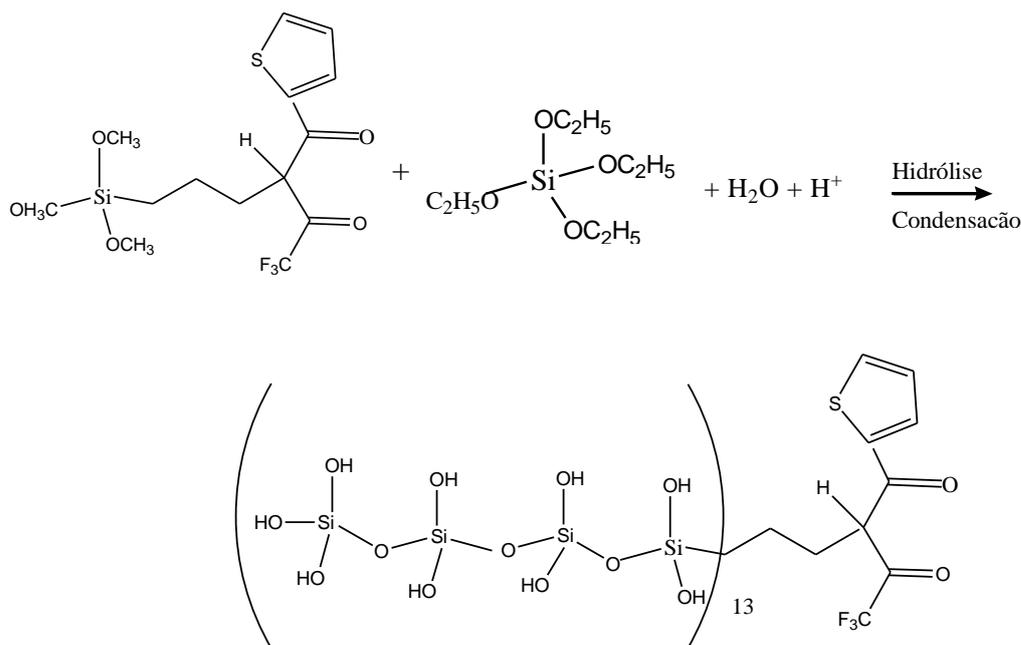
Essa etapa propõe uma nova Rota que visa facilitar a inserção de TTA na sílica que será coordenado posteriormente ao complexo TTA-Eu. Espera-se que a reação entre o IPTMS e o TTA seja mais efetiva quando realizada antes da hidrólise e condensação da sílica. Desta forma a adição de TEOS só será feita após 24 horas.

A reação entre o sililante (IPTMS) e o TTA, ocorre via mecanismo SN_2 . O TTA desprotonado ataca o carbono do sililante que se encontra diretamente ligado ao iodo. Esse por sua vez, por ser um bom grupo de saída, é liberado facilmente, formando o composto de interesse que está representado em um possível mecanismo descrito no esquema abaixo. Essa reação ocorreu em atmosfera de argônio, livre de oxigênio e água, para evitar a entrada de grupos OH que dificulta a reação do sililante com o TTA. O produto obtido foi um óleo amarelo escuro (**Esquema 11**).



Esquema 11 – Mecanismo proposto para a reação entre o TTA-Na e a sílica funcionalizada com iodopropil.

Após 24 horas TEOS e HCl $0,3 \text{ mol L}^{-1}$ foram adicionados, houve a hidrólise e a condensação da rede. O produto resultante foi um pó fino e branco. O **Esquema 12** mostra o produto formado pela reação, baseado nos dados da análise elementar e do espectro na região do infravermelho.



Esquema 12 – Reação do processo sol-gel entre o sililante modificado e o TEOS.

O espectro na região do infravermelho representado na **Figura 21** mostra os estiramentos típicos de grupos silanóis em aproximadamente 3400 cm^{-1} , de grupos siloxanos em 1066 cm^{-1} e da carbonila do TTA em 1637 cm^{-1} sugerindo que houve a formação do produto desejado.

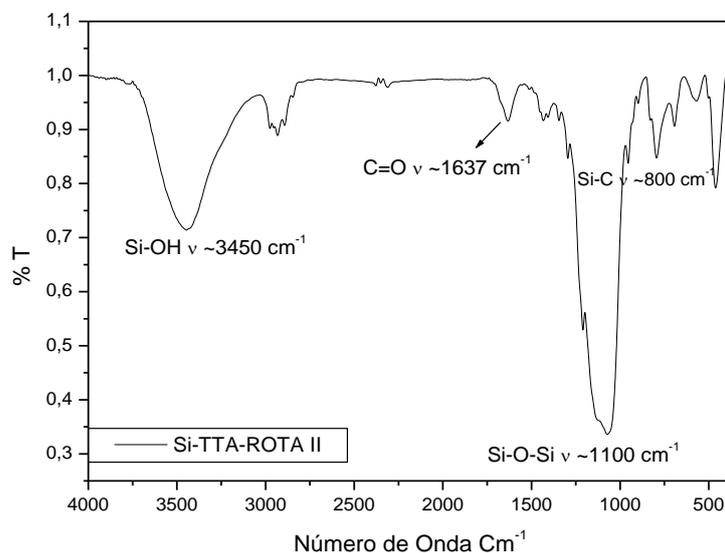


Figura 21 – Espectro na região do infravermelho da sílica modificada com TTA segundo a Rota II.

O **Quadro 5** mostra os dados obtidos da análise elementar para o carbono e hidrogênio, experimentais e teóricos. O composto obtido mostrou-se reprodutível e a

reação obteve um rendimento de 99,8% O erro relativo encontrado para o carbono foi de 2,7 % e para o hidrogênio foi de 4,70 %.

Quadro 05 – Análise elementar da sílica funcionalizada com TTA segundo a Rota II.

SiTTA Rota II	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
Fórmula Mínima	EXP	TEOR	EXP	TEOR
$Si_{13}O_{41}C_{11}F_3SH_{31}$	10,09	10,37	2,55	2,43

Como pôde ser observado no **Esquema 12**, o produto obtido seguindo-se essa Rota de síntese foi uma rede em que a cada 13 silícios havia um TTA ligado. Este resultado foi bastante satisfatório, comparando-o com o produto obtido na Rota I (Tópico 5.3) que possuía um TTA a cada 21 silícios.

Essa diferença na quantidade de TTA foi possível porque na Rota I primeiramente havia a reação de hidrólise e condensação da sílica com a entrada de muitos grupos OH dificultando a inserção de TTA que ocorria posteriormente.

A **Figura 22** mostra o termograma obtido da sílica com o TTA e do sal de sódio do TTA (TTA-Na). A sílica com o TTA tem temperatura máxima de degradação cerca de 50 °C a mais do que o TTA sozinho, levando a crer que o TTA está realmente ligado a sílica. O evento observado nos dois termogramas corresponde à degradação do TTA, já que redes de silício são muito estáveis a esta faixa de temperatura.

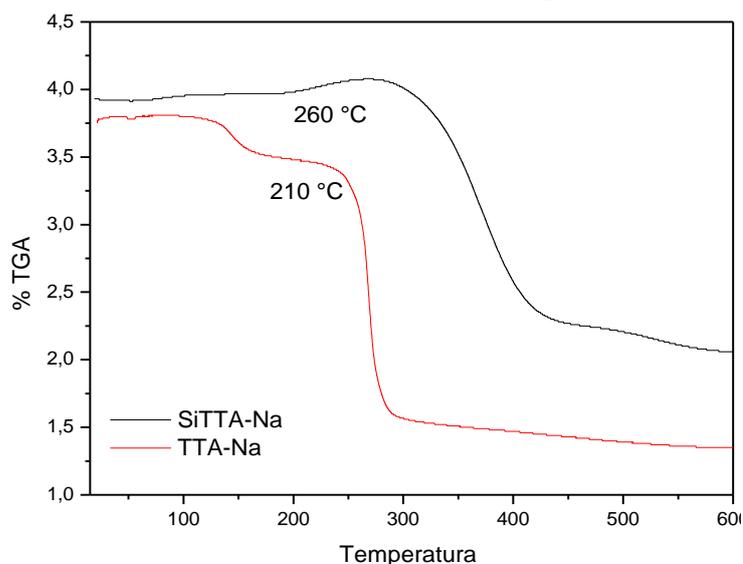


Figura 22– Termograma da sílica ligada ao TTA e do TTA livre.

5.4.1 Síntese do Complexo de Eu-TTA

O complexo Eu-TTA foi sintetizado com o intuito de se coordenar ao TTA da fase sólida e aumentar a sua luminescência. Desta forma, dois TTA estarão ligados ao íon Eu (III), diferentemente da rede sintetizada na Rota I em que apenas um TTA estava ligado ao íon. Maiores explicações serão dadas no tópico 5.4.3 a seguir.

O produto resultante desta reação foi obtido na forma de um pó fino e branco. O espectro vibracional obtido na região do infravermelho mostrou estiramentos típicos do TTA, como por exemplo, a carbonila por volta de 1630 cm^{-1} e C-F que possui estiramentos em torno de 1200 cm^{-1} (**Figura 23**). Pode-se observar também, que houve um deslocamento de aproximadamente 30 cm^{-1} (1660 a 1630 cm^{-1}) para menores frequências da carbonila ligada ao Eu (III) em relação à carbonila livre, sugerindo a coordenação do TTA ao íon Eu (III).

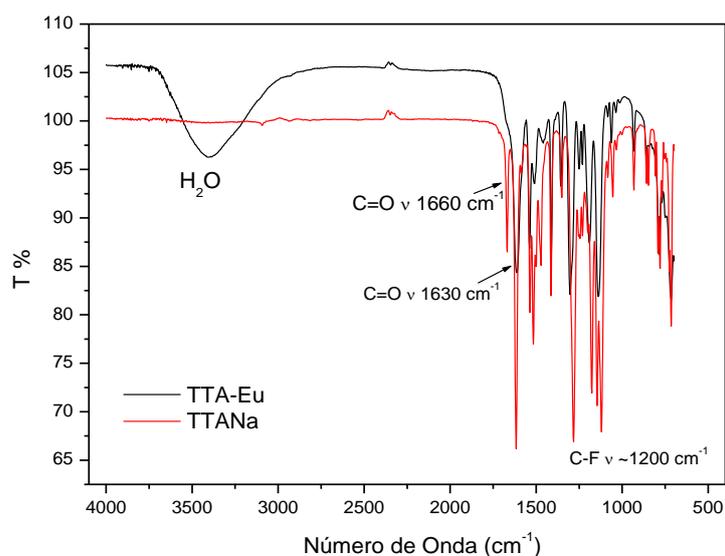


Figura 23 – Espectro na região do infravermelho do TTA-Eu e TTA-NA.

O **Quadro 06** mostra o resultado da análise elementar para o complexo. Os dados apresentaram boa concordância com os valores teóricos, sendo o erro para o carbono igual a 3,85 % e para o hidrogênio igual a 0,31%. O rendimento da reação foi de 52 %.

Quadro 06 – Análise elementar do complexo de európio com TTA.

TTA-Eu	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
	EXP	TEOR	EXP	TEOR
Fórmula Mínima				
$\text{EuSF}_3\text{O}_9\text{Cl}_2\text{C}_8\text{H}_{18}$	16,2	16,85	3,14	3,13

Com os dados obtidos tanto da análise elementar quanto da espectroscopia na região do infravermelho foi possível propor uma possível estrutura para o composto formado (**Figura 24**).

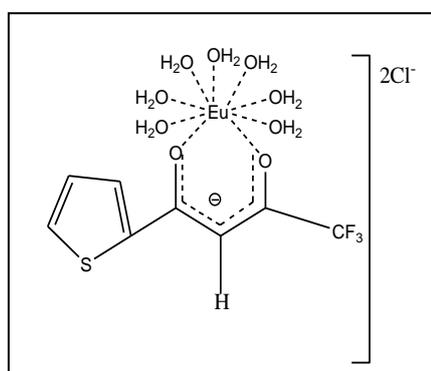


Figura 24 - Estrutura proposta para o complexo de európio com TTA.

5.4.2 Espectroscopia Eletrônica de Luminescência do Eu-TTA

A **Figura 25** mostra o espectro de excitação do complexo que foi obtido em comprimentos de onda fixo (620 nm) correspondendo à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$, transição hipersensível do íon Eu (III), com janela de 200 a 500 nm e fenda de 1 mm. O máximo de excitação encontrado foi em 350 nm que foi utilizado para a obtenção do espectro de emissão. Todas as amostras utilizadas encontravam-se no estado sólido e foram executadas a temperatura ambiente. Percebe-se que há uma banda de excitação muito intensa proveniente da eficiente transferência de energia do ligante para o metal e não foi possível observar a excitação direta do íon. Essa eficiência na transferência de energia é típica de ligantes β -dicetonas como é o caso do TTA.

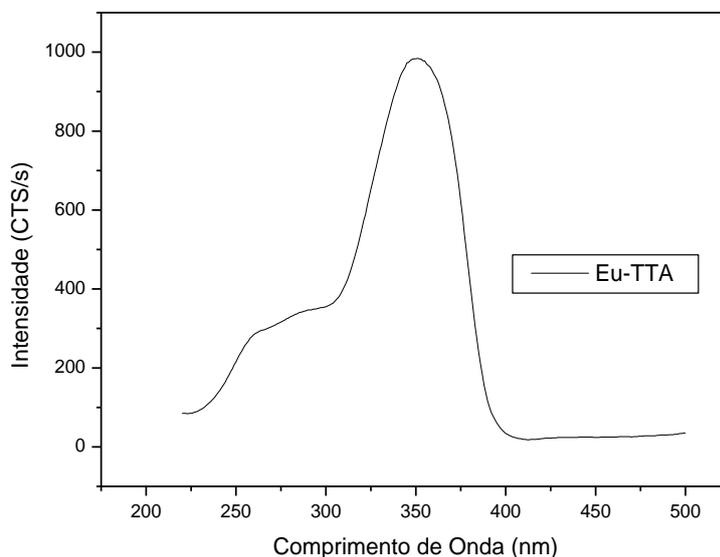


Figura 25 – Espectro de excitação do complexo de európio com TTA.

O espectro de emissão (**Figura 26**) foi obtido fixando o máximo do comprimento de onda de excitação em 346 nm, que foi a população máxima do estado excitado responsável pela transferência de energia ligante-metal. Foram observadas todas as transições características do íon Eu (III) $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresentou um desdobramento caracterizando a presença de isômeros na estrutura. Outra observação importante é a maior intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ indicando que o íon encontra-se em ambiente de baixa simetria (C_n , C_{nv} , C_s).

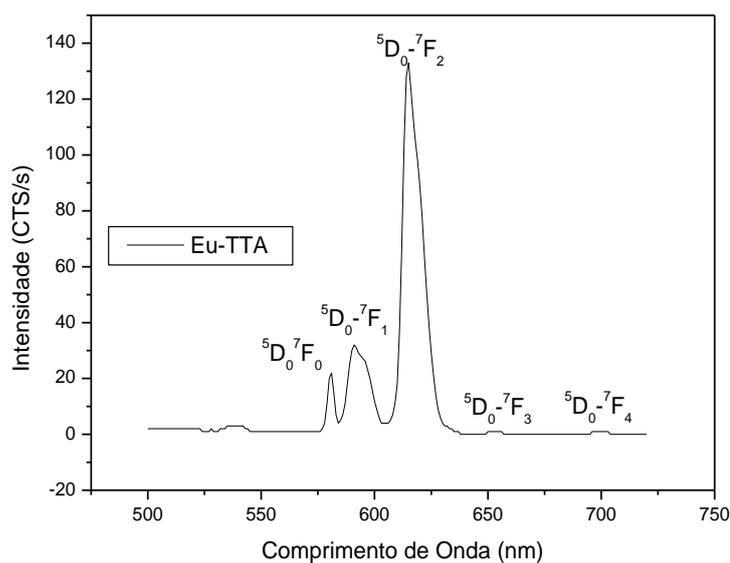


Figura 26 – Espectro de emissão do complexo de európio com TTA.

5.4.3 Sílica Ligada ao TTA e Coordenada ao Complexo Eu-TTA

O espectro vibracional na região do infravermelho do complexo de európio com TTA coordenado a sílica funcionalizada com TTA (**Figura 27**), mostrou bandas características de grupos silanóis por volta de 3400 cm^{-1} , de grupos siloxanos por volta de 1100 cm^{-1} , estiramentos Si-C em 800 cm^{-1} . Pode-se observar também deslocamento para menores frequências 1637 a 1625 cm^{-1} da carbonila ligada ao complexo em relação à carbonila livre.

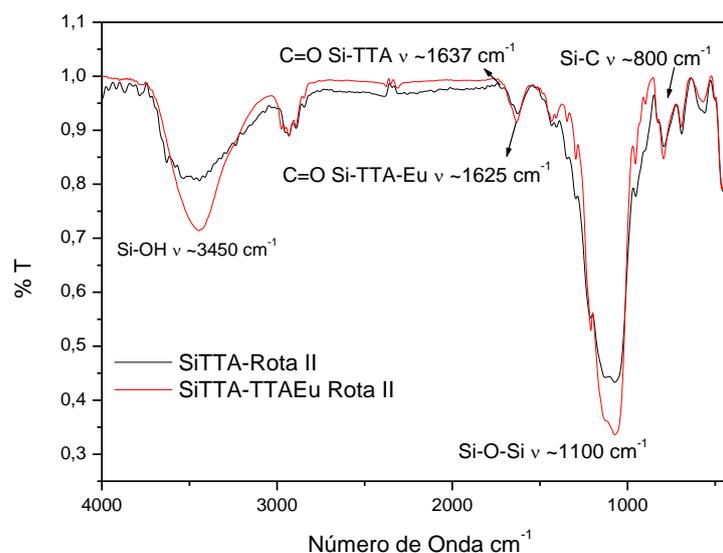


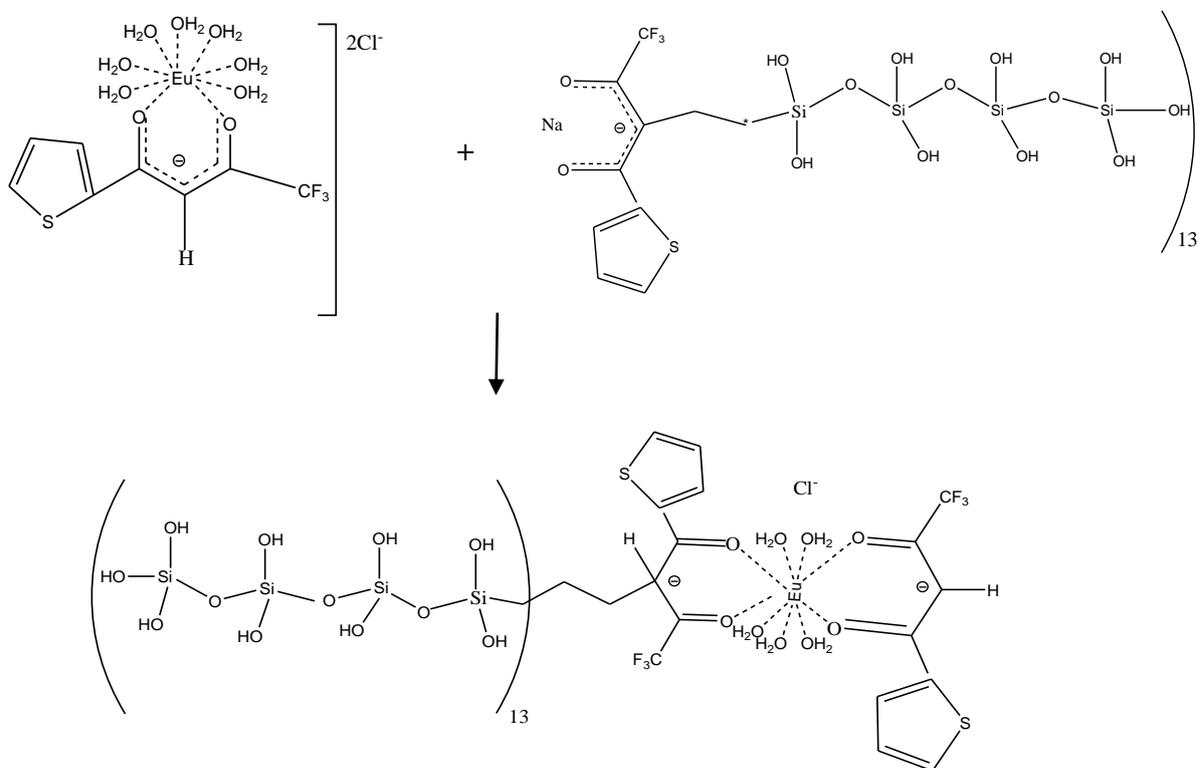
Figura 27 – Espectro na região do infravermelho da sílica funcionalizada com TTA coordenada ao complexo de európio com TTA.

Os dados obtidos da análise elementar (**Quadro 07**) mostraram boa concordância com os valores teóricos, apresentando erro relativo para o carbono de 1,4 % e para o hidrogênio de 8,6 %. O rendimento da reação de 98,8%. Outros resultados de análise elementar e espectros na região do infravermelho estão presentes no Apêndice A e B.

Quadro 07 – Análise elementar da sílica funcionalizada com TTA coordenada ao complexo de európio com TTA.

SITTA-TTA-Eu	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
	EXP	TEOR	EXP	TEOR
Fórmula Mínima				
$\text{Si}_{13}\text{O}_{48}\text{S}_2\text{F}_6\text{C}_{19}\text{H}_{45}\text{ClEu}$	12,68	12,87	2,32	2,54

Com os dados obtidos pode-se propor um possível mecanismo para essa reação de acordo com o **Esquema 13**.



Esquema 13 – Reação da sílica funcionalizada com TTA coordenada ao complexo de európio com TTA.

5.4.4 Espectroscopia Eletrônica de Luminescência da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA e Coordenada ao Complexo Eu-TTA

A **Figura 28** mostra o espectro de excitação da sílica coordenada ao complexo Eu-TTA, que foi obtido em comprimentos de onda fixo (620 nm) correspondendo à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, transição hipersensível do íon Eu (III), com janela de 200 a 500 nm e fenda de 1 mm. Observando esse espectro percebe-se grande semelhança com o espectro de excitação do TTA-Eu, Em ambos há uma banda muito intensa proveniente da transferência de energia bastante eficiente do ligante para o metal.

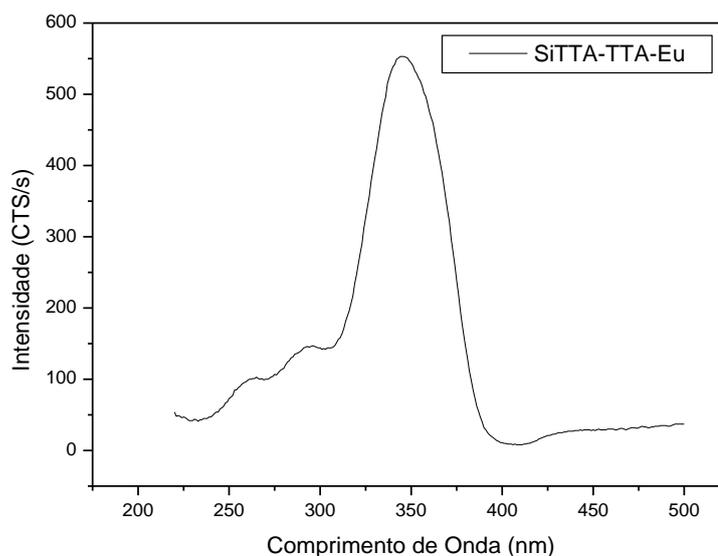


Figura 28 – Espectro de excitação da sílica funcionalizada com TTA coordenada ao complexo de európio com TTA.

O espectro de emissão foi obtido fixando o máximo do comprimento de onda (346 nm) do espectro de excitação (**Figura 29**). Pode-se observar todas as transições características do íon Eu (III) ($^5D_0 \rightarrow ^7F_J$), evidenciando mais uma vez que o complexo encontra-se realmente ligado a sílica. Assim como o espectro de excitação, os espectros de emissão do complexo e da sílica coordenada ao complexo também são muito semelhantes.

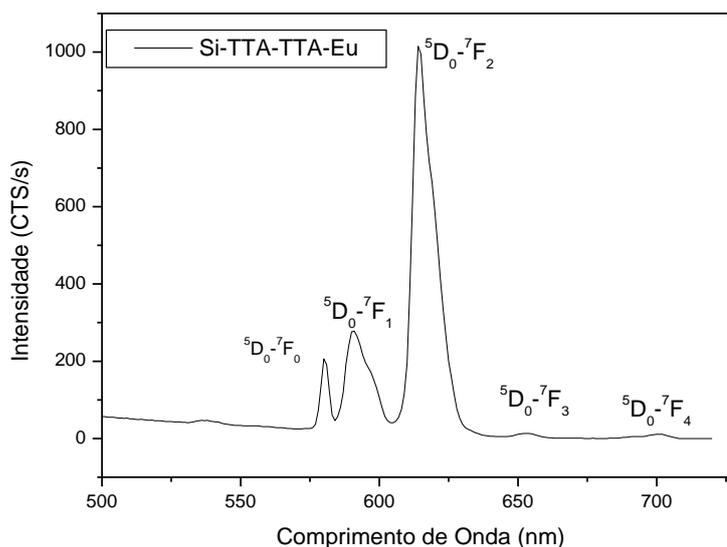
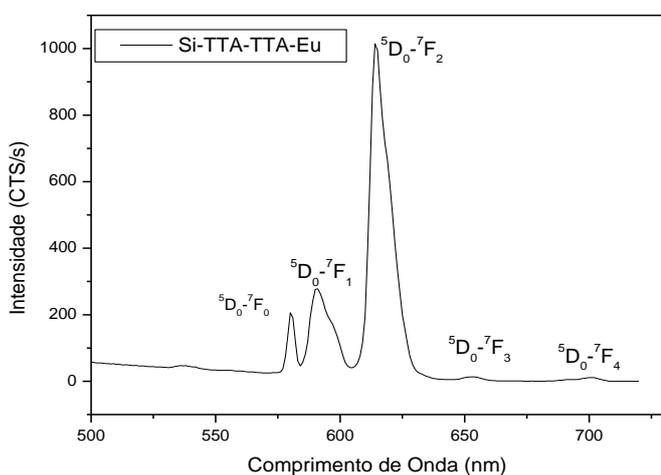


Figura 29 – Espectro de emissão da sílica funcionalizada com TTA coordenada ao complexo de európio com TTA.

A **Figura 32** compara a intensidade de luminescência das sílicas sintetizadas pela Rota I e II. De acordo com o procedimento proposto pela Rota II, a sílica que já possuía TTA em sua estrutura foi coordenada ao complexo Eu-TTA. Como a fase sólida apresenta dois TTA ligados ao íon Eu (III), baseado no conceito do efeito antena, a intensidade de luminescência na Rota II é maior que I (maior energia transferida do ligante para o metal resultando em uma fase mais luminescente). A **Figura 30** mostra a intensidade de luminescência da sílica Rota II. A **Figura 31** mostra a intensidade da luminescência da sílica sintetizada segundo a Rota I. Os espectros representados na **Figura 31** e na **Figura 20** presente no tópico 5.3.3 se refere à mesma amostra, porém foram obtidos em equipamentos diferentes.

Os espectros representados abaixo foram obtidos no mesmo equipamento, mesma largura da fenda e todas as amostras foram analisadas na forma de pó.



A **Figura 30**- Sílica Rota II

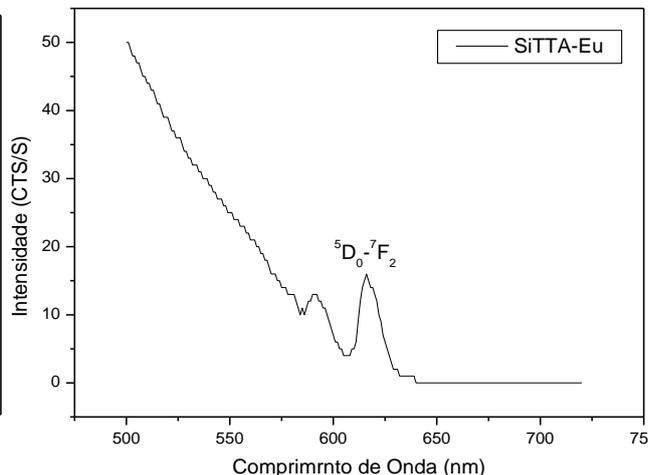


Figura 31-Sílica Rota I

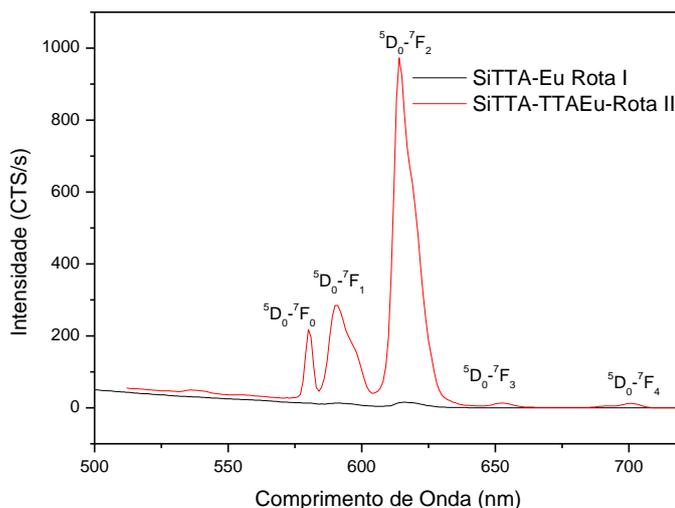


Figura 32 – Espectro de emissão da sílica funcionalizada com TTA coordenada ao complexo de európio com TTA da Rota I e II.

5.5 Efeito da Coordenação do Ácido Siálico à Matriz Inorgânica de Sílica Funcionalizada com o íon Eu (III)

Com o intuito de observar as possíveis modificações na intensidade da luminescência da fase sólida, um teste preliminar em batelada foi realizado, consistindo na reação entre a matriz inorgânica descrita anteriormente e o ácido siálico. Após a reação, foi obtido um pó de coloração levemente amarela com propriedades higroscópicas.

O espectro de emissão foi obtido sob excitação em 350 nm (**Figura 33**). As medidas foram realizadas com amostras no estado sólido a temperatura ambiente fazendo um varredura entre 570-720 nm, com fendas de 1mm. O espectro de emissão apresentou uma nítida modificação na intensidade da luminescência da matriz (houve diminuição da luminescência). Mesmo assim foi possível observar as transições características do íon Eu (III).

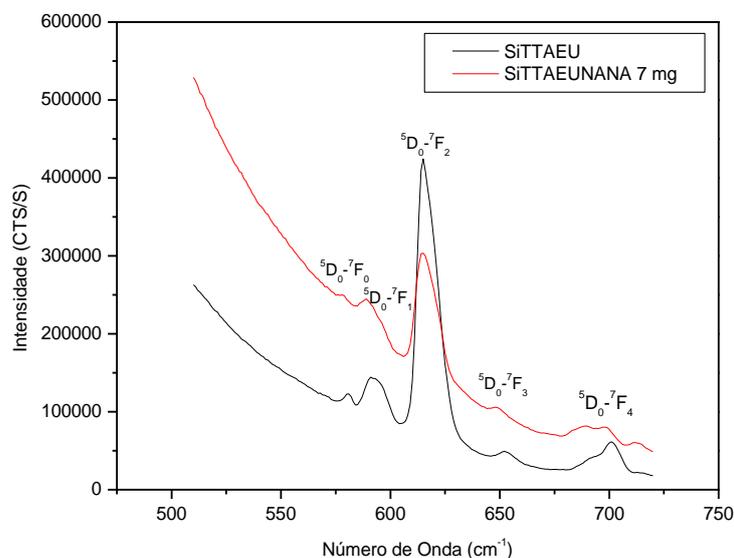


Figura 33 - Espectro de emissão da matriz luminescente Rota I após a reação com o ácido siálico.

5.6 Efeito da Coordenação do Ácido Siálico à Matriz Inorgânica de Sílica Funcionalizada com o complexo Eu-TTA

Testes em batelada foram realizados a fim de observar o comportamento dessa fase frente ao ácido siálico. Percebe-se que novamente há supressão da luminescência.

Os espectros foram obtidos sob excitação em 346 nm, mesmo com a diminuição da luminescência foi possível observar todas as transições referentes ao íon Eu (II). A fase sintetizada na Rota II deverá ser utilizada para determinação de ácido siálico, algumas características contribuíram para essa escolha: Menor tempo de síntese, maior reprodutibilidade e maior intensidade de luminescência. A **Figura 34** mostra o espectro de emissão obtido quando a fase reage com o ácido siálico.

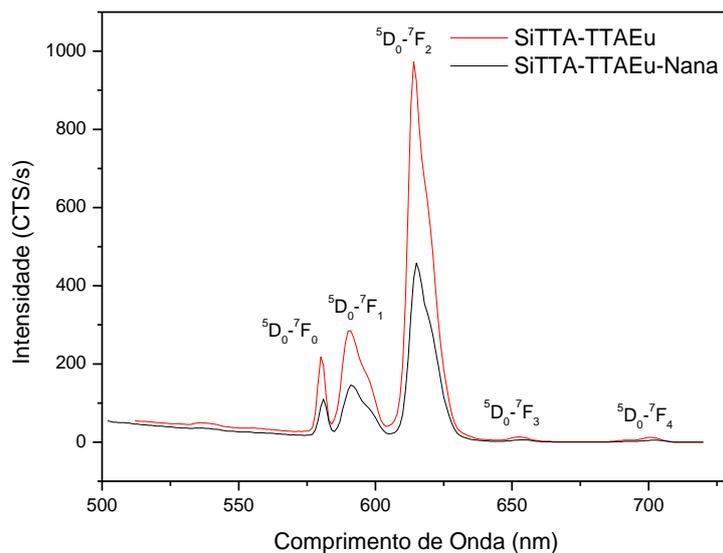


Figura 34 - Espectro de emissão da matriz luminescente Rota II após a reação com o ácido siálico.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÕES

6 CONCLUSÕES

A caracterização dos novos complexos sintetizados com ácido siálico mostrou-se reprodutível. As medidas de emissão dos complexos apresentaram todas as transições referentes ao íon Eu (III).

Novas matrizes de sílica foram Sintetizadas e caracterizadas via espectroscopia na região do infravermelho, análise elementar, análise termogravimétrica e espectroscopia eletrônica de luminescência.

A sílica funcionalizada ligada ao TTA (tenoiltrifluoracetato) e coordenada ao íon Eu (III) como proposto pela Rota I foi substituída pela sílica ligada ao TTA e coordenada ao complexo de TTA-Eu como proposto pela Rota II, já que essa era mais luminescente requeria menor tempo de síntese e apresentava ótimos rendimentos reacionais.

Todas as matrizes de sílicas funcionalizadas sintetizadas na Rota II foram reprodutíveis, os resultados de análise elementar e espectroscopia na região do infravermelho corroboraram com a estrutura proposta para os novos compostos. A espectroscopia eletrônica de luminescência mostrou que essa fase apresenta alta intensidade e todas as transições referentes ao íon Eu (III) foram observadas.

Após a reação da matriz inorgânica com o ácido siálico houve diminuição na intensidade da luminescência, tanto para a Rota I quanto para a Rota II mostrando que as fases sintetizadas são sensíveis ao ácido siálico.

O ácido siálico age como supressor da luminescência, mesmo assim todas as transições espectroscópicas referentes ao íon Eu (III) foram observadas.

7 PERSPECTIVAS

Como perspectiva para este trabalho pretende-se otimizar o sistema em fluxo, já montado para determinação de ácido siálico. Após essa etapa pretende-se determinar padrões de ácido siálico e também amostras reais de leite adulterados pela adição de soro de queijo. Os resultados obtidos deverão ser comparados com os resultados propostos pela metodologia oficial do Ministério da Agricultura.

8 REFERÊNCIAS

- ALFAYA, A. A. S.; KUBOTA, L. T. A Utilização de Materiais Obtidos pelo Processo Sol-Gel na Construção de Biossensores. **Química Nova**, v.25, n. 05, 2002.
- ARAKAKI, L. N. H.; AIROLDI, C. O relevante Papel do Agente Sililante na Modificação de Superfícies de Polímeros. **Química Nova**, v. 22, n.02, 1999.
- ARRUDA, K. S. **Híbridos Orgânicos-Inorgânicos Aminosilano-Ácido Ricinoleico**, Dissertação (Mestrado em Química). Universidade Estadual Paulista-UNESP-Araraquara, São Paulo, 2009.
- BENVENUTTI, E. V. *et al.* Materiais Híbridos a Base de Sílica Obtidos Pelo Método Sol-Gel. **Química Nova**, v. 32, n. 07, p. 1926-1936, 2009.
- BELIAN, M. F. **Éteres Coroa com Íons Lantanídeos: De compostos de Coordenação a Novos Materiais Nanoestruturados de Sílica**. (Tese-Doutorado em Química), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 2008.
- BUNZLI, J. C. G.; *et al.* New Opportunities for Lanthanide Luminescence. **Journal of Rare Earths**, v. 25, p. 257-274, 2007.
- BRASIL, INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 22, DE 14 DE ABRIL DE 2003, oficializa os métodos analíticos, oficiais, físico-químicos, para o controle de leite e produtos lácteos. Revogada pela INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 68.
- BRASIL, INSTRUÇÃO NORMATIVA Nº 68, DE 14 DE DEZEMBRO DE 2006, Oficializa os métodos analíticos oficiais, para o controle do leite e produtos lácteos.
- BRASIL, DECRETO Nº 30.691, DE 29 DE MARÇO DE 1952, Aprovou o Regulamento da Inspeção Industrial e Sanitária de Produtos de Origem Animal.
- BRINKER, C.J.; SCHERER, G. W. **Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing**. New York: Academic Press, 908 páginas, 1990.

BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; MENEZES, J. F. S. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethylsulfoxide. **Journal of Alloys and Compounds**, p. 336-339, 2000.

CARREIRA, L. A. *et al.* Europium (III) ion Probe Spectrofluorometric Determination of Diclofenac Sodium. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. v. 13, p. 1331-1337, 1995.

CARVALHO, B. M. A. *et al.* Métodos de Detecção de Fraude em Leite por Adição de Soro de Queijo. **Revista Eletrônica de Veterinária**, v. 08. n. 06, 2007. Disponível em: <http://www.veterinaria.org/revistas/redvet/n060607.html>, Acesso: 03/07/2010.

FARIAS, R. F. AIROLDI, C. Síntese e Reatividade da Sílica Lamelar. **Química Nova**, v. 23, n.01, 2000.

FÁTIMA, A. *et al.* Ácidos Siálicos da Compreensão do seu Envolvimento em Processos Biológicos ao Desenvolvimento de Fármacos Contra o Agente Etiológico da Gripe, **Química Nova**, v. 28, 2005.

FERREIRA, G. **Aplicação de Sílica Organicamente Modificada em Sistema de Extração em Fase Sólida de Íons Cu (II), Cd (II) e Pb (II) em meio Aquoso**, Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais), Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, São Paulo, 2009.

FUKUDA, S. P. **Estudo de Metodologia Quantitativa para Determinação Espectrofotométrica de Ácido Siálico em Leite**. (Dissertação-Mestrado em Engenharia de Alimentos) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1994.

HANDL, H. L.; GILLIES, R. J. Lanthanide-Based Luminescent Assays for Ligand-Receptor Interaction, **Life Sciences**. n. 77, p.361-371, 2005.

HONG, Z. *et al.* Three-Step Synthesis of Sialic Acid Derivates. **Angew. Chem. Int.** n. 45, p. 7417-7421, 2006.

IMBUSCH, G. F.; HENDERSON, B. **Optical Spectroscopy of Inorganic Solids**, Ed. Clarendon Press, New York, 644 páginas, 1989.

JONES, C. J. **A Química dos Elementos dos Blocos D e F**. Editora Bookman, 184 páginas, Porto Alegre, 2002.

KODAIRA, C. A. **Síntese e Espectroscopia de Sistema Envolvendo Tungstato e Íons Terras Raras**. Tese (Doutorado em Química), Universidade de São Paulo (USP), São Paulo, 2003.

LI, H., CORE, G. E. B., MARCINIAK, B. Quenching of Excited States By Lanthanide Ions and Chelates in Solution. **Coordination Chemistry Reviews**, n. 99, p.55-86,1990.

LAMARI, F. N.; KARAMANOS, N. K. Separation Methods For Sialic Acids And Critical Evaluation of Their Biologic Relevance. **Journal of Chromatography B**, n. 781, p. 3-19, 2002.

LAZARIN, A. M.; SERNAGLIA, R. L. Adsorção do Complexo H[Ru(III)Cl₂(H₂EDTA)] Sobre a Superfície da Sílica-Gel Modificada com [3-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxissilano em Soluções etanólicas. **Química Nova**, n.03, v. 22, 1998.

LIMA, P. P *et al.* Estudo Espectroscópico de Complexos de Eu⁺³, Tb⁺³ e Gd⁺³ com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos. **Química Nova**, v. 28, n. 05, 2005.

LIMA, P.P. **Complexos de íons Lantanídeos com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos**. Dissertação (Mestrado em Química) UFPE, Recife, 2003.

MAGALHÃES, A. M. **Determinação de Fraude de Leite com Soro de Leite Pela Análise de CMP e Pseudo-CMP por Cromatografia Líquida de Alta eficiência em Fase Reversa com Detecção por Espectrometria de Massa**. Dissertação apresentada a Universidade Federal de Viçosa, novembro 2008.

MARTINS, S. T.; ISOLANI, P. C. Terras Raras Aplicações Industriais e Biológicas. **Química Nova**, v. 28, n.1, p.111-117, 2004.

NASSAR, E. J.; SERRA, O. A. Propriedades Fotofísicas de Eu^{+3} e Tb^{+3} imobilizados em Sílica Gel Funcionalizada com β -dicetona. **Química Nova**, n. 01, v. 23, 2000.

NASSAR, E. J. *et al.* Fenilssilicato Dopado com Eu (III) Obtido pelo Método Sol-gel, **Química Nova**. v. 30, n. 07, p. 1567-1572, 2007.

PINTO, V. H. A. Síntese. **Caracterização e Aplicação Adsorptiva de um Novo Agente Sililante Imobilizado na Sílica Gel Por Rotas Distintas**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2009.

PRADO, S. G. A.; FARIA, A. E.; PADILHA, P. M. Aplicação e Modificação Química da Sílica Gel obtida da Areia. **Química Nova**, v. 28, n. 03, p. 2005.

RIBEIRO, A. O. **Estudo da Interação Entre Sistemas Luminescentes e α e β -Ciclodextrina em Solução Aquosa**. Tese (Doutorado em Química). Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2004.

ROSENTAL, S. CETEM (Centro de Tecnologia Mineral, Ministério de Ciência e Tecnologia), **Comunicação Técnica Elaborada para o livro Rochas Minerais Industriais: Usos e Especificações**, Rio de Janeiro, 2008. Disponível em: <http://www.cetem.gov.br/publicacao/CTs/CT2008-155-00.pdf>, Acesso em :26/07/10

SILVA, C. A. S. **Partição do Glicomacropéptido Usando Sistemas Aquosos Bifásicos**. Dissertação (Mestrado em Ciências e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2007.

SILVA, C. R. Aplicação da Sílica Contendo o grupo, **Etilenodiamina Ancorado, Como Fase Estacionária para CLAE**. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1998.

SILVA, W. E. **Sistemas Trinucleares Contendo Íons Lantanídeos**. Dissertação (mestrado em Química) Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco, 2006.

SILVA, R. R. C. **A Luminescência do Eu^{+3} para a Elucidação Estrutural: Apropriação e Utilização de Conceitos e Linguagem por Estudantes de Iniciação Científica**. Dissertação (mestrado em Ciências). Universidade de Franca, Franca, São Paulo, 2010.

SILVERSTEIN, R. M. WEBSTER, F. X. **Determinação Espectrofotométrica de compostos Orgânicos**, Sexta Edição. Editora LTC, 457 páginas, 2000.

TIAN, K. T., *et al.* Determination of Sialic Acid in Milk and Products Using High Performance Anion-Exchange Chromatography Coupled With Pulsed Amperometric Detection. **Chin. J. Anal. Chem.** n.11, v. 36, p.1535-1538, 2008.

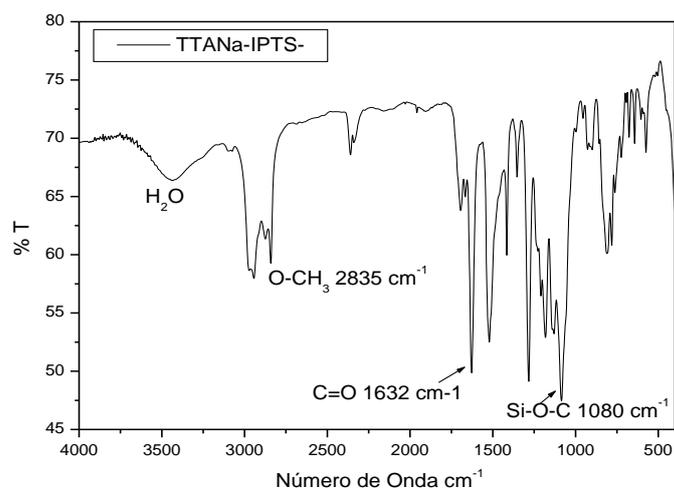
TULLIO, L. T. **Isolamento e Caracterização do Glicomacropéptido do Soro de Leite**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal do Paraná, Curitiba, Paraná, 2007.

VALEUR, B.; **Fluorescence Molecular Principles and Applications**. Ed Wiley-VCH, 378 páginas, 2001.

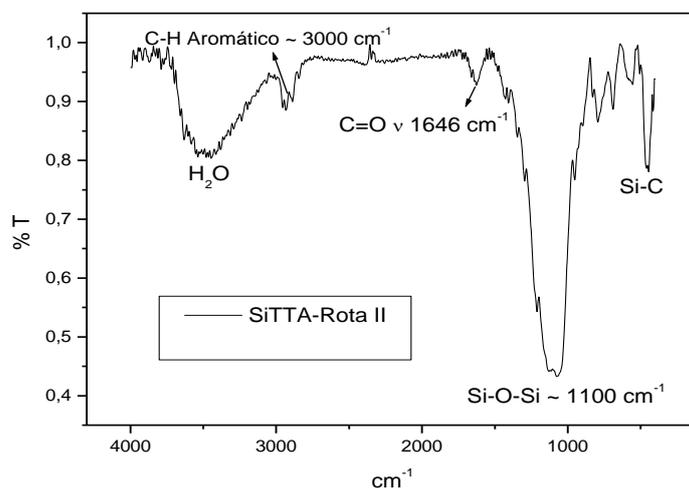
WERTS, M. H. V. **Luminescent Lanthanide Complexes Visible light sensitized red and near-infrared luminescence**, Ed. Veenendaal, 128 páginas, 2000.

APÊNDICE-A

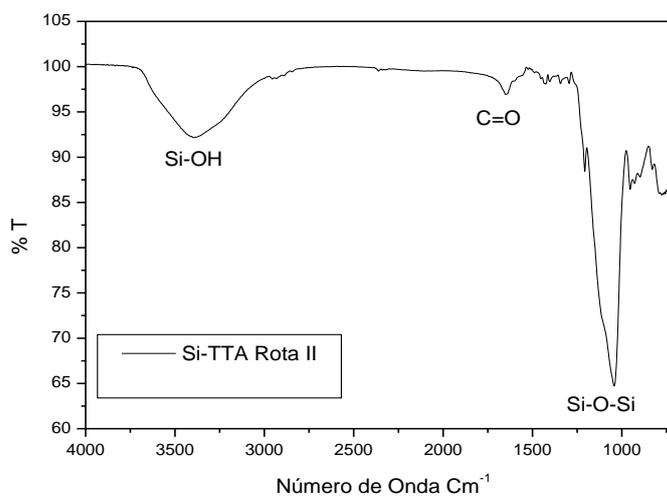
Espectros na Região do Infravermelho



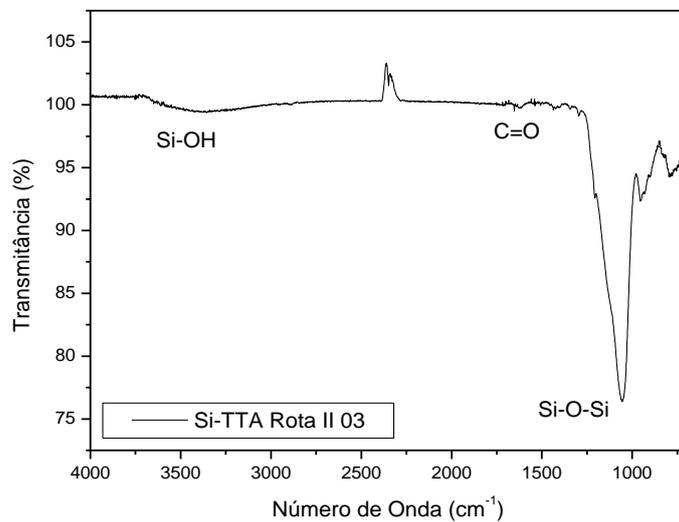
Espectro na Região do Infravermelho do produto do TTANa e IPTS.



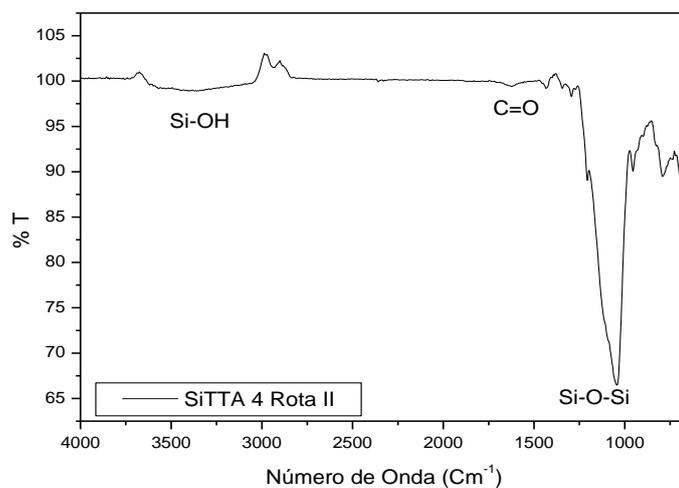
Espectro na Região do Infravermelho da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA-Rota II



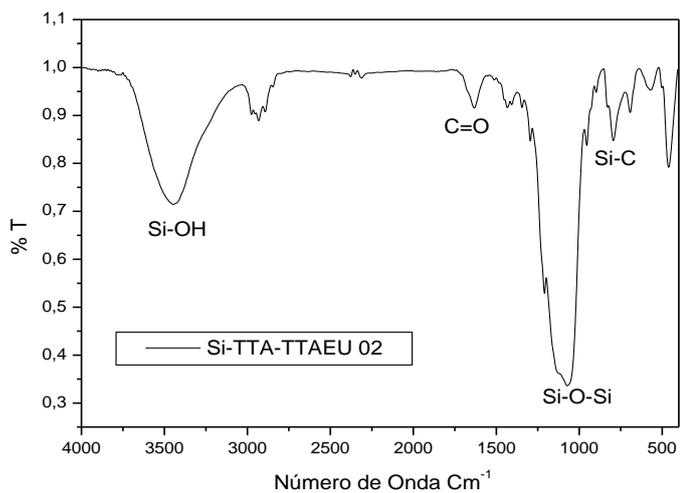
Espectro na Região do Infravermelho da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA-Rota II



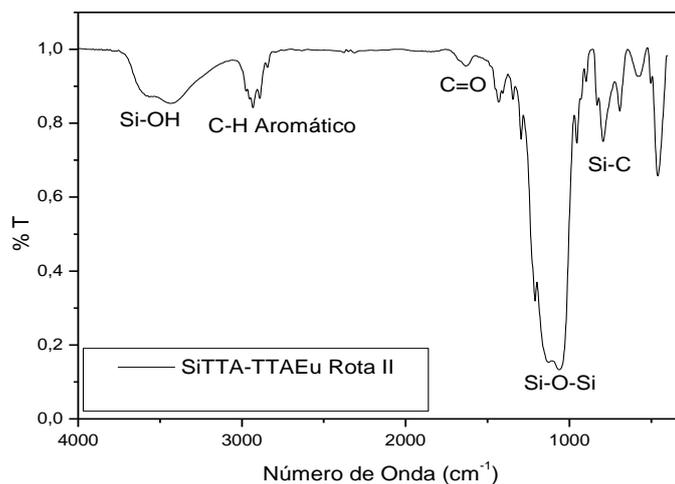
Espectro na Região do Infravermelho da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA-Rota II



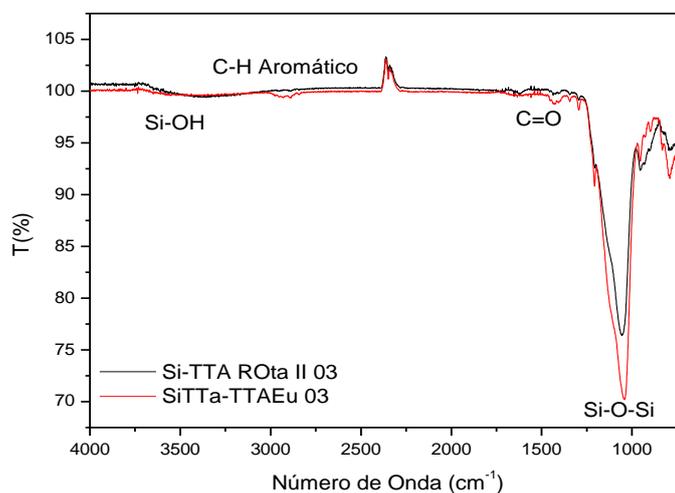
Espectro na Região do Infravermelho da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA-Rota II



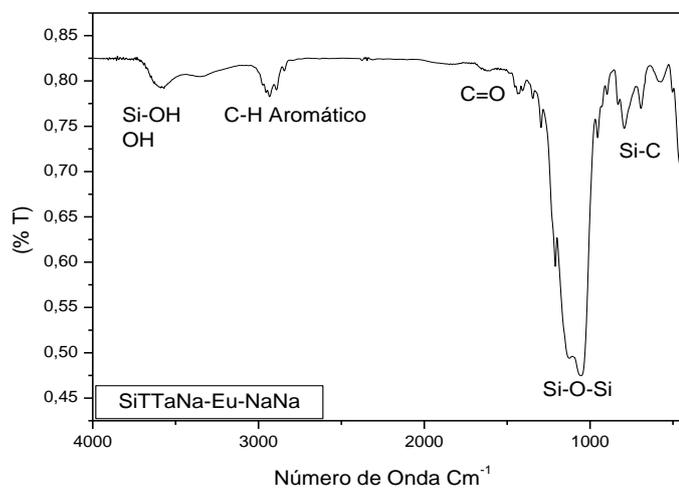
Espectro na Região do Infravermelho da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA coordenada ao Complexo de TTA-Eu



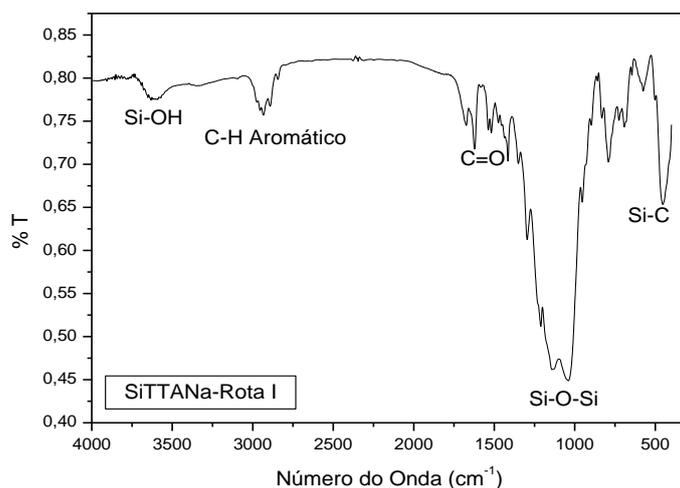
Espectro na Região do Infravermelho da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA coordenada ao Complexo de TTA-Eu



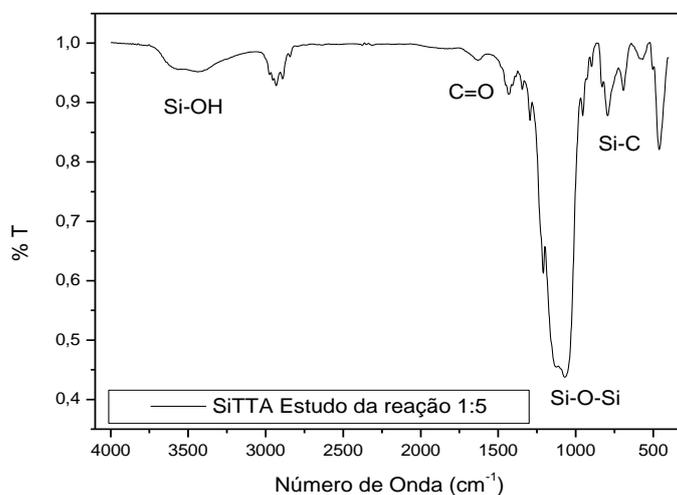
Espectro na Região do Infravermelho da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA e da sílica Funcionalizada ligada ao TTA e coordenada ao Complexo de TTA-Eu



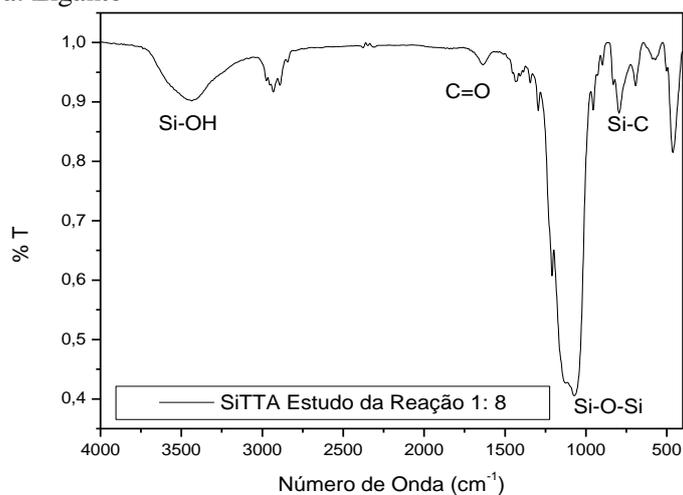
Espectro na Região do Infravermelho da Sílica Rota I Coordenada ao Eu e ao NANA



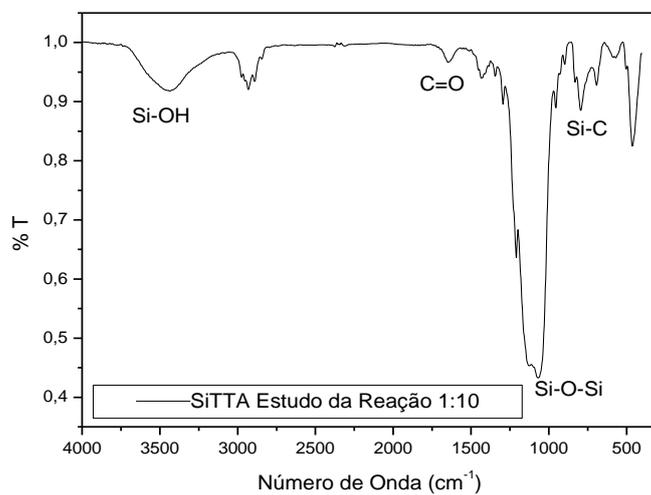
Espectro na Região do Infravermelho da Sílica Rota I Coordenada ao Eu e ao NANA



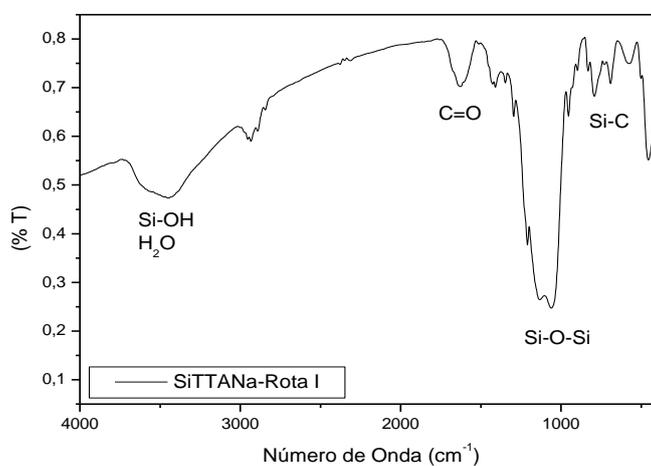
Espectro na Região do Infravermelho da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA-Rota I. Proporção 1:5, Sílica: Ligante



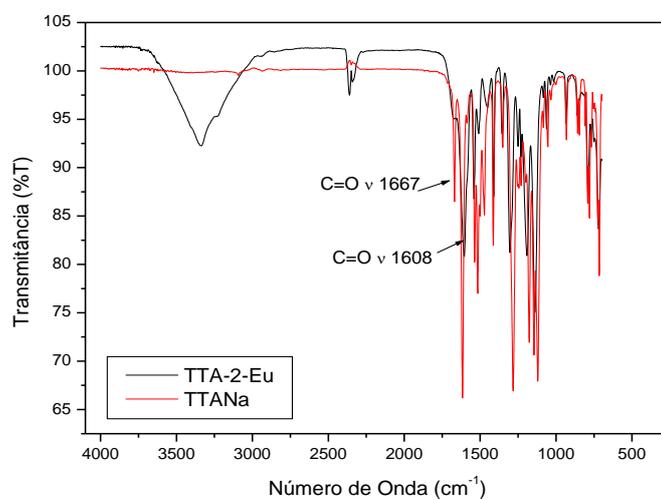
Espectro na Região do Infravermelho da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA-Rota I. Proporção 1:8, Sílica: Ligante



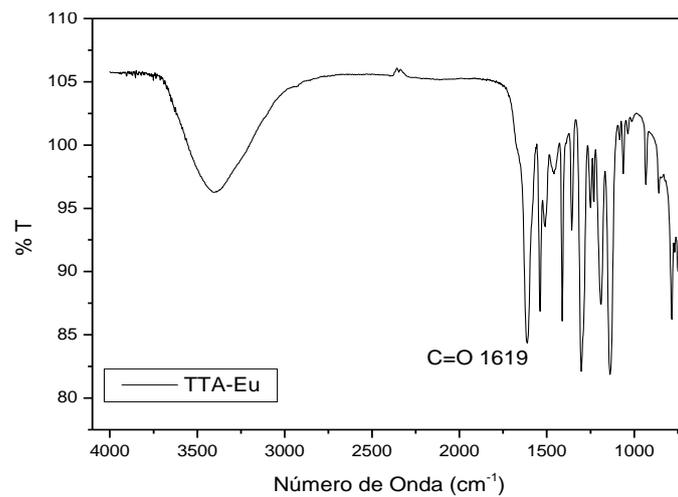
Espectro na Região do Infravermelho da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA-Rota I. Proporção 1:10, Sílica: Ligante



Espectro na Região do Infravermelho da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA-Rota I.



Espectro na Região do Infravermelho do Complexo de TTA-Eu e do Sal de sódio do TTA



Espectro na Região do Infravermelho do Complexo TTA-Eu

APÊNDICE-B

Análise Elementar

Repetições Rota I

SiTTANa Rota I	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
Fórmula Mínima	EXP	TEOR	EXP	TEOR
$\text{Si}_{20}\text{O}_{58}\text{C}_{32}\text{F}_3\text{Si}_7\text{H}_{68}$	13,92	13,17	2,64	2,33

SiTTANa Rota I	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
Fórmula Mínima	EXP	TEOR	EXP	TEOR
$\text{Si}_{20}\text{O}_{58}\text{C}_{32}\text{F}_3\text{Si}_7\text{H}_{68}$	13,93	13,17	2,40	2,33

Repetições Rota II

Sílica Rota II	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
Fórmula Mínima	EXP	TEOR	EXP	TEOR
$\text{Si}_{13}\text{O}_{41}\text{C}_{11}\text{H}_{31}\text{SF}_3$	10,29	10,37	2,66	2,43

Sílica Rota II	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
Fórmula Mínima	EXP	TEOR	EXP	TEOR
$\text{Si}_{13}\text{O}_{41}\text{C}_{11}\text{H}_{31}\text{SF}_3$	10,06	10,37	2,14	2,43

Sílica Rota II	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
Fórmula Mínima	EXP	TEOR	EXP	TEOR
$\text{Si}_{12}\text{O}_{37}\text{C}_{11}\text{H}_{27}\text{SF}_3$	11,41	11,22	2,45	2,46

Sílica Rota II	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
Fórmula Mínima	EXP	TEOR	EXP	TEOR
$\text{Si}_{13}\text{O}_{41}\text{C}_{11}\text{H}_{31}\text{SF}_3$	9,99	10,37	2,85	2,46

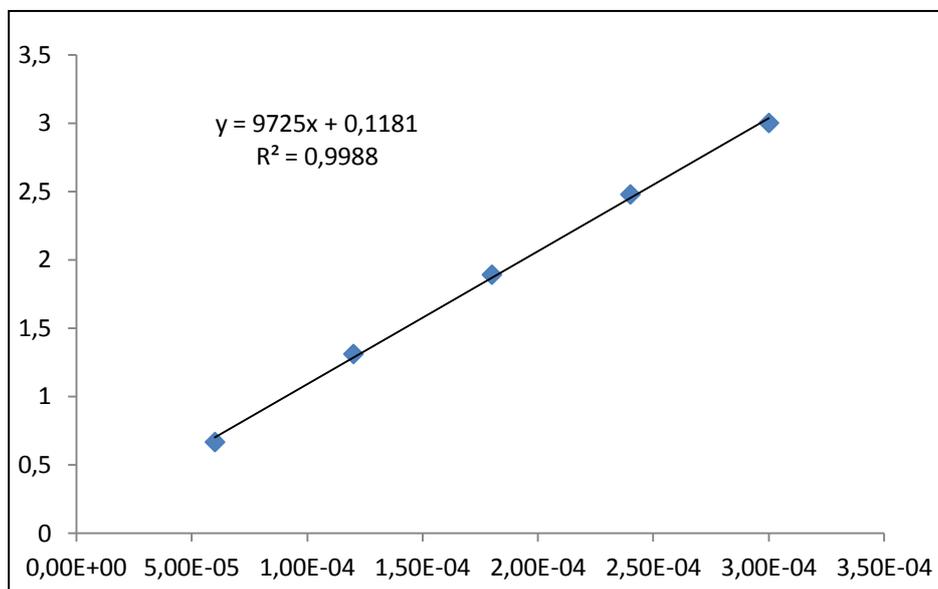
Sílica Rota II	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
Fórmula Mínima	EXP	TEOR	EXP	TEOR
$\text{Si}_{13}\text{O}_{41}\text{C}_{11}\text{H}_{31}\text{SF}_3$	9,67	10,37	2,42	2,46

Sílica Rota II	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
Fórmula Mínima	EXP	TEOR	EXP	TEOR
$\text{Si}_{13}\text{O}_{41}\text{C}_{11}\text{H}_{31}\text{SF}_3$	10,48	10,37	2,99	2,46

SiTTA-TTAEu	Carbono (%)		Hidrogênio (%)	
Fórmula Mínima	EXP	TEOR	EXP	TEOR
$\text{Si}_{13}\text{O}_{48}\text{C}_{19}\text{H}_{45}\text{S}_2\text{F}_6\text{ClEu}$	12,98	12,87	2,15	2,37

APÊNDICE-C

Curva de Calibração Para os cálculos dos Rendimentos Das Sílicas Funcionalizadas Ligadas ao TTA.



Absorbância dos sobrenadantes da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA.

SiTTA Rota I **ABS-0,19**

SiTTA-TTAEu Rota I I **ABS- $1,28 \times 10^{-3}$**

TTANa **ABS -0,11**

Foram feitas diluições 1:100

Valores da Titulação para o cálculo dos rendimentos da Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA e Coordenada ao Európio-Rota I, ou ao Complexo TTA-Eu Rota II.

Complexo NANA-Eu

EDTA=0,01 Mol L⁻¹ Titulante, Média ponderada gasto na titulação 0,075 mL.

Complexo TTA-Eu

EDTA=0,01 Mol L⁻¹ Titulante, Média ponderada gasto na titulação 4 mL.

Sílica Funcionalizada Ligada ao TTA e Coordenada ao Complexo TTA-Eu. Rota II

EDTA=0,01 Mol L⁻¹ Titulante, Média ponderada gasto na titulação 0,1 mL