



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

RAFAEL VASCONCELOS DE MELO FREIRE

METALOGÉIS LUMINESCENTES DE EURÓPIO(III)

Recife

2019

RAFAEL VASCONCELOS DE MELO FREIRE

METALOGÉIS LUMINESCENTES DE EURÓPIO(III)

Dissertação apresentada ao Programa
de Pós-Graduação do Departamento
de Química Fundamental da
Universidade Federal de Pernambuco,
como requisito parcial para a obtenção
do título de Mestre em Química.

Área de concentração: Química
inorgânica

Orientador: Dr. Severino Alves Júnior

Co-orientadora: Dr^a. Janaína Versiani dos Anjos

Recife

2019

Catalogação na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

F866m Freire, Rafael Vasconcelos de Melo
Metalogéis luminescentes de Európio (III) / Rafael Vasconcelos
de Melo Freire. – 2019.
102 f.: fig., tab.

Orientador: Severino Alves Júnior
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de
Pernambuco. CCEN. Química. Recife, 2019.
Inclui referências.

1. Química inorgânica. 2. Gel. 3. Luminescência. 4. Ácido
iminodiacético. I. Alves Júnior, Severino (orientador). II. Título.

546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2019-36

RAFAEL VASCONCELOS DE MELO FREIRE

METALOGÉIS LUMINESCENTES DE EURÓPIO (III)

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química.

Aprovada em: 29/03/2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Severino Alves Junior (Orientador)
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Albano Neto Carneiro Neto
Departamento de Química Fundamental
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Rodrigo José de Oliveira
Departamento de Química
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

A Deus pela sabedoria e por abençoar a minha vida dia após dia.

À minha família por todo o incentivo e por serem um porto seguro sempre presente na minha vida.

À Beatriz Folha, pelo encorajamento nos momentos difíceis e pela presença constante.

Aos meus amigos. Os que estão próximos e os que, pelas circunstâncias da vida, agora estão longe.

Aos membros do laboratório BSTR/UFPE por criarem um ambiente de muito trabalho, aprendizado, amizade e alegria.

Ao meu orientador Prof. Severino Alves Júnior e à minha co-orientadora Prof^a. Janaína Versiani dos Anjos pelo apoio, dedicação e ensinamentos.

À Prof^a. Thereza Amélia Soares e ao Prof. Stefan Salentinig pelos conselhos e oportunidades.

À Central Analítica (DQF/UFPE), ao Departamento de Física (UFPE), ao CETENE e ao EMPA-SG pelas análises e caracterizações.

A todos os professores, funcionários e alunos do Departamento de Química da UFPE por serem os pilares para o funcionamento desse centro de excelência.

À FACEPE pela bolsa de mestrado que me possibilitou avançar nos meus estudos.

RESUMO

Neste trabalho foram produzidos metalogéis luminescentes de Eu³⁺ usando o ácido iminodiacético (IDA) como ligante e água como fase líquida por meio de sínteses assistidas por micro-ondas. Foi investigado o efeito da proporção de Eu³⁺ para IDA nas propriedades do material através de diversas técnicas de caracterização como: espectroscopia de infravermelho, termogravimetria, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectrometria de massa, espalhamento de raios X de baixo ângulo, reometria e espectroscopia de luminescência. As proporções investigadas de Eu³⁺ para IDA foram 1:1, 1:1,5, 1:2, 1:2,5 e 1:3. Com base nessas análises, conclui-se que géis com diferentes razões Eu:IDA devem apresentar estruturas similares, embora diferenças foram observadas. Tratando-se de um material supramolecular, pequenas diferenças na composição podem levar a propriedades finais bastante distintas. Em particular, as análises reométricas mostram que os materiais possuem notável diferença de viscosidade e comportamento reológico. O aumento do teor de IDA diminui gradualmente a viscosidade do material, permitindo que essa propriedade seja modelada para aplicações específicas. A possibilidade de se utilizar o gel para carreamento de fármacos também foi investigada, incorporando-se o composto BTB02809 no gel, que pertence a classe dos 1,2,4-oxadiazóis e que, apresentando atividade de inibição da enzima aldose redutase, pode trazer uma nova alternativa de tratamento para retinopatia diabética.

Palavras-chave: Gel. Luminescência. Reologia. Ácido iminodiacético. Lantanídeo.

ABSTRACT

In this work, luminescent metallogels of Eu³⁺ with iminodiacetic acid (IDA) as ligand and water as the liquid phase were produced by means of microwave assisted syntheses. The effect of the Eu³⁺ to IDA ratio on the properties of the materials was investigated through several characterization techniques such as: infrared spectroscopy, thermogravimetry, X - ray diffraction, scanning electron microscopy, mass spectrometry, small angle X - ray scattering, rheometry and luminescence spectroscopy. The investigated proportions of Eu³⁺ to IDA were 1: 1, 1:1.5, 1:2, 1:2.5 and 1:3. Based on the results, it was concluded that gels with different Eu:IDA ratios should have similar structures, although differences were observed. Being a supramolecular material, small compositional differences can lead to quite different final properties. In particular, the rheometric analysis shows that the materials have a notable difference in viscosity and rheological behavior. The increase in IDA content gradually decreases the viscosity of the material, allowing this property to be modeled for specific applications. The possibility of using the gel for drug delivery was also investigated, incorporating the compound BTB02809 belonging to the class of 1,2,4-oxadiazoles into the gel. BTB02809 displayed inhibition activity for the aldose reductase enzyme and it could bring a new alternative of treatment for diabetic retinopathy.

Keywords: Gel. Luminescence. Rheology. Iminodiacetic acid. Lanthanide.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Estrutura molecular do IDA e do BTB02809	13
Figura 2 –	Variação do raio iônico dos lantanídeos em função do número atômico (adaptado de (HUANG, 2010))	15
Figura 3 –	Desdobramentos dos níveis de energia do íon Eu ³⁺	17
Figura 4 –	Diagrama de Jablonski para o íon Eu ³⁺	19
Figura 5 –	Comparação do perfil de aquecimento via micro-ondas em relação ao aquecimento convencional	21
Figura 6 –	Diagrama de classificação de géis.....	24
Figura 7 –	Diagrama de formação de um gel supramolecular.....	25
Figura 8 –	Diagrama de fluxo de Coulette.	28
Figura 9 –	Curva de escoamento de fluidos independente do tempo.....	30
Figura 10 –	Teste reométrico oscilatório.....	31
Figura 11 –	Varredura de frequência para gel forte (linhas contínuas) e gel fraco (linhas pontilhadas)	34
Figura 12 –	Duas amostras do gel EuIDA 1:1 em frascos dedicados a sínteses micro-ondas	39
Figura 13 –	Luminescência dos géis EuIDA liofilizados.....	40
Figura 14 –	Espectros de infravermelho dos metalogéis	41
Figura 15 –	Espectros de infravermelho dos metalogéis magnificado na região entre 520 a 1800 cm ⁻¹	42
Figura 16 –	Curva termogravimétrica e sua derivada para gel seco EuIDA 1:1....	43
Figura 17 –	Curva termogravimétrica e sua derivada para gel seco EuIDA 1:2....	44
Figura 18 –	Curva termogravimétrica e sua derivada para gel seco EuIDA 1:3....	44
Figura 19 –	Curvas termogravimétricas para os metalogéis e ligante IDA	45
Figura 20 –	Difratogramas dos géis secos	48
Figura 21 –	Comparação do gel seco EuIDA 1:1 com NaNO ₃	48
Figura 22 –	Comparação do difratograma do gel seco EuIDA 1:3 com seus precursores	49

Figura 23 –	Imagen de MEV do gel seco EuIDA 1:1	50
Figura 24 –	Imagen de MEV do gel seco EuIDA 1:2	51
Figura 25 –	Imagen de MEV do gel seco EuIDA 1:3	51
Figura 26 –	Imagen de MEV do gel seco EuIDA 1:2 com magnificação digital	52
Figura 27 –	Imagen de MEV do gel seco EuIDA 1:1 revelando a presença de cristais de nitrato de sódio	53
Figura 28 –	Curvas de SAXS para os géis EuIDA 1:1, 1:2 e 1:3.	54
Figura 29 –	Curva de SAXS do gel EuIDA 1:3 contrastado com curvas para estruturas de diferentes formatos.....	55
Figura 30 –	Curva de SAXS do gel EuIDA 1:2 comparada com modelos cilíndricos de comprimento infinito e com diferentes diâmetros D	58
Figura 31 –	Ajuste do modelo cilíndrico para a curva de SAXS do gel EuIDA 1:1 .	58
Figura 32 –	Ajuste do modelo cilíndrico para a curva de SAXS do gel EuIDA 1:2 .	59
Figura 33 –	Ajuste do modelo cilíndrico para a curva de SAXS do gel EuIDA 1:3 .	59
Figura 34 –	Espectros de massa dos géis EuIDA 1:1, 1:2 e 1:3	62
Figura 35 –	Espectros de massa dos géis EuIDA 1:1, 1:2 e 1:3 (magnificado).....	62
Figura 36 –	Variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os géis EuIDA.....	63
Figura 37 –	Variação da viscosidade em função da taxa de deformação para os géis EuIDA	64
Figura 38 –	Retas de extrapolação dos pontos experimentais para obtenção dos valores de tensão inicial dos metalogéis	65
Figura 39 –	Variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os géis EuIDA. Pontos representam dados experimentais e linha contínua representa o modelo de Hershel-Bulkley	66
Figura 40 –	Módulo de armazenamento G' e módulo de dissipação G'' para os géis EuIDA	68
Figura 41 –	Variação da $\tan(\delta)$ em função da frequência angular para os géis. Linha tracejada laranja representa o “ponto de gel”, onde há o cruzamento de G' e G''	68
Figura 42 –	Módulo da viscosidade complexa em função da frequência angular para os metalogéis de EuIDA	69

Figura 43 –	Módulo de cisalhamento complexo dos géis EuIDA	70
Figura 44 –	Espectro de excitação (monitorado em 615 nm) e espectro de emissão (com excitação em 395nm) para o gel EuIDA 1:1	71
Figura 45 –	Espectro de excitação (monitorado em 615 nm) e espectro de emissão (com excitação em 395nm) para o gel EuIDA 1:1,5	72
Figura 46 –	Espectro de excitação (monitorado em 615 nm) e espectro de emissão (com excitação em 395nm) para o gel EuIDA 1:2	72
Figura 47 –	Espectro de excitação (monitorado em 615 nm) e espectro de emissão (com excitação em 395nm) para o gel EuIDA 1:2,5	73
Figura 48 –	Espectro de excitação (monitorado em 615 nm) e espectro de emissão (com excitação em 395nm) para o gel EuIDA 1:3	73
Figura 49 –	Gráficos de decaimento monoexponencial para os metalogéis	77
Figura 50 –	Diagrama de cromaticidade CIE para os metalogéis (excitação em 395nm).....	81
Figura 51 –	Espectro de emissão para as diferentes etapas de síntese do gel EuIDA 1:1	83
Figura 52 –	Espectro de emissão para as diferentes etapas de síntese do gel EuIDA 1:2	84
Figura 53 –	Espectro de emissão para as diferentes etapas de síntese do gel EuIDA 1:3	84
Figura 54 –	Espectros de emissão para o EuIDA 1:1 hidrogel e gel seco	87
Figura 55 –	Espectros de emissão para o EuIDA 1:2 hidrogel e gel seco	87
Figura 56 –	Espectros de emissão para o EuIDA 1:3 hidrogel e gel seco	88
Figura 57 –	Espectro de excitação (monitorado em 615 nm) e espectro de emissão (com excitação em 395nm) para o gel EuIDA 1:1 com BTB02809.....	91

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 –	Quantidades utilizadas de reagentes para a síntese dos metalogéis	35
Tabela 2 –	Parâmetros obtidos através do ajuste do modelo Hershel-Bulkley para os dados experimentais de reometria dos géis EuIDA	66
Tabela 3 –	Parâmetros de decaimento radiativo e não-radiativo, eficiência quântica, razão entre áreas integradas de transições eletrônicas e parâmetros de intensidade experimentais para os metalogéis EuIDA.....	79
Tabela 4 –	Efeito nefelauxético observado para os géis e comparação com literatura	86
Tabela 5 –	Parâmetros de decaimento radiativo e não-radiativo, eficiência quântica, razão entre áreas integradas de transições eletrônicas e parâmetros de intensidade experimentais para os metalogéis EuIDA liofilizados	89

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
1.1	Apresentação geral.....	12
1.2	Referencial teórico	14
1.2.1	Lantanídeos e luminescência	14
1.2.2	Reações assistidas por micro-ondas.....	20
1.2.3	Géis e suas propriedades.....	23
1.2.4	Reologia	27
2	OBJETIVOS	34
2.1	Objetivo geral.....	34
2.2	Objetivos específicos	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
3.1	Reagentes.....	35
3.2	Síntese dos metalogéis	35
3.3	Instrumentação	36
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	39
4.1	Síntese dos géis	39
4.2	Espectroscopia de Infravermelho	41
4.3	Análise termogravimétrica (TGA)	43
4.4	Difração de raios X.....	47
4.5	Microscopia eletrônica de varredura	50
4.6	Espalhamento de raios X de baixo ângulo	54
4.7	Espectrometria de massa.....	61
4.8	Reometria.....	63
4.9	Espectroscopia de luminescência	71
4.10	Incorporação do BTB02809 no gel EuIDA.....	90
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	92
6	PERSPECTIVAS FUTURAS.....	94
	REFERÊNCIAS	95

1 INTRODUÇÃO

1.1 Apresentação geral

Géis são materiais extensivamente estudados no meio científico, sendo empregado em áreas como química, física, engenharia e medicina. Os hidrogéis são uma classe de géis a base de água e por isso, estão um passo à frente de outros materiais em termos de biocompatibilidade, biodegradabilidade, custo e impacto ambiental (CHAI; JIAO; YU, 2017). Géis também podem ser classificados de acordo com a natureza do gelificante e, dentro dessa classificação, uma classe que vem ganhando cada vez mais destaque são os metalogéis, também chamados géis metalorgânicos (MOGs). Esses materiais formam estruturas supramoleculares que são sensíveis a vários fatores químicos e físicos, permitindo que suas características sejam alteradas. Além disso, esses materiais são capazes de agregar aos géis propriedades especiais dos íons metálicos como cor, luminescência, magnetismo, catálise, adsorção ou atividade redox. Com isso, metalogéis são empregados em uma gama de aplicações como catálise, dispositivos óticos, sensores, biomedicina e eletrônica (WU et al., 2019; ZHANG; HU; LI, 2018).

O ácido iminodiacético (IDA) tem se mostrado um composto versátil, sendo capaz de se coordenar com metais de modo monodentado até tridentado. Sua aplicação principal é em resinas de troca iônica (LEINONEN; LEHTO, 2000; WANG; CHEN; CHANG, 2002), sendo o IDA capaz de se complexar com uma vasta gama de metais de transição e lantanídeos (YUCHI et al., 1997) e formar polímeros de coordenação e redes supramoleculares com diversos cátions metálicos (CAI et al., 2005; KREMER; TORRES; DOMÍNGUEZ, 2008; NI et al., 2009; SETH et al., 2011). A interação do IDA com íons lantanídeos para a obtenção de hidrogéis tem sido uma aplicação recente e que foi desenvolvida neste grupo de pesquisa, o Laboratório de Terras Raras BSTR (COELHO, 2017; DA SILVA et al., 2014; SILVA et al., 2017).

Uma das aplicações de hidrogéis, incluindo géis supramoleculares, é no carreamento de fármacos (HOARE; KOHANE, 2008; SAWANT, 2016). Um composto com potencial para ser carreado por géis é o BTB02809 pertencente a classe dos 1,2,4-oxadiazóis (nome IUPAC: ácido 4-[3-(3-nitrofenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il]butanóico). Descoberto através de triagens virtuais, o BTB02809 se mostrou promissor como

inibidor da enzima aldose redutase (EISENMANN et al., 2009; KRAEMER et al., 2004). A enzima aldose redutase, que reduz glicose para sorbitol, está associada ao agravamento da retinopatia diabética (RD) devido a hiperglicemia dos pacientes que ocasiona em uma produção excessiva de sorbitol, afetando a concentração osmótica intracelular e outros efeitos como alteração da proteína kinace C, estresse oxidativo e esgotamento do mio-inositol (CHUNG, 2003; LORENZI, 2007).

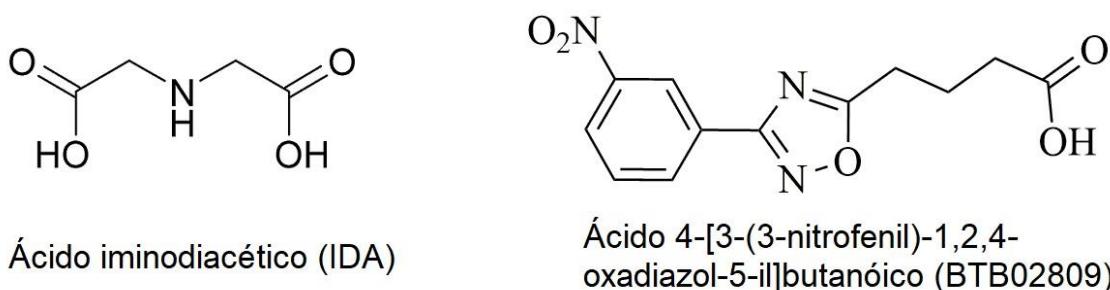


Figura 1 – Estrutura molecular do IDA e do BTB02809

A retinopatia diabética é uma das várias complicações que podem surgir da diabetes, sendo ela a causa mais comum de cegueira no mundo. Após 20 anos com diabetes, 90% com pacientes com diabetes tipo I e 60% dos pacientes com diabetes tipo II apresentam RD. A retinopatia diabética é caracterizada pela permeabilidade vascular aumentada e microaneurismas na retina, evoluindo para RDP quando também se observam a formação de novos vasos sanguíneos na retina e superfície do humor vítreo posterior. O edema macular é identificado pelo espessamento retiniano ou exsudatos duros (depósitos de lipídios ou lipoproteínas) no polo posterior do olho, dificultando a visão e eventualmente causando cegueira. Retinopatia diabética age de maneira silenciosa e muitas vezes é diagnosticada tarde (FONG et al., 2003; SOCIEDADE BRASILEIRA DE DIABETES, 2013). Há atualmente uma grande quantidade de fármacos em testes para o tratamento de RD, atuando através de mecanismos variados. Entre eles, inibidores da aldose redutase como Epalrestat e Fidarestat (BAKRI; DEDANIA, 2015).

1.2 Referencial teórico

1.2.1 Lantanídeos e luminescência

Os lantanídeos são os elementos da tabela periódica que vão do número atômico 57 (lantânio) ao 71 (lutécio). Estes elementos fazem parte do bloco f da tabela periódica e possuem uma série de características específicas, diferenciando-os dos elementos do bloco d. Juntamente com o Ítrio e o Escândio, os lantanídeos compõem um conhecido grupo de elementos, as terras raras. O termo terras raras tem origem no fato de que inicialmente se pensava que estes materiais eram raros, e que só podiam ser encontrados na Escandinávia. Hoje em dia, sabe-se que eles possuem uma abundância razoável e que podem ser encontrados em todos os continentes do globo, sendo que a maior parte das reservas minerais (cerca de 70%) está localizada na China (COTTON, 2006).

Uma das características marcantes dos lantanídeos é a blindagem dos elétrons da camada 4f pelos elétrons $5s^25p^6$ que possuem uma distribuição radial de maior alcance. Isso faz com que os elétrons 4f fiquem mais isolados do meio externo, diminuindo sua influência nas ligações químicas dos complexos de lantanídeos. Já nos metais de transição do bloco d, a camada d está muito mais exposta e tem papel determinante na química desses metais. A blindagem dos elétrons f também possui outro efeito: as propriedades espectroscópicas e magnéticas dos lantanídeos permanecem quase inalteradas pela presença dos ligantes, sofrendo apenas pequenas mudanças.

A forma mais comum dos íons lantanídeos é o cátion trivalente. Embora alguns elementos possuam mais de um estado de oxidação, como é o caso do európio que pode ser encontrado nas formas Eu^{2+} ou Eu^{3+} ou o térbio nas formas Tb^{3+} e Tb^{4+} , a configuração Ln^{3+} é sempre a mais estável. Estes íons trivalentes adotam a configuração eletrônica $[Xe]4f^n$, em que n varia de 0-14 de acordo com a ordem dos lantanídeos na tabela periódica. A medida que o número atômico aumenta na série, um elétron é adicionado à camada f, que está mais internalizada em relação a outras camadas. Um fator importante a se considerar é que o fator de blindagem dos orbitais depende do seu tipo, variando da seguinte maneira: s > p > d > f. Essa tendência é devido a variações na difusividade dos orbitais, em que os orbitais f são os mais difusos. Desse modo, os

elétrons do orbital f blindam o núcleo com menor eficácia, de forma que, quando o número atômico aumenta, a interação entre núcleo e elétrons mais externos aumenta, fazendo com que haja uma diminuição gradual no raio atômico como mostrado na figura 2. Esse fenômeno é chamado contração lantanídica e é mais pronunciado nos íons do que nos átomos pois os elétrons f estão mais difusos nos íons. A consequência disso é que propriedades químicas como alcalinidade, constantes de estabilidade e pH mínimo para precipitação variem de forma uniforme e gradual ao longo da série lantanídica (HUANG, 2010).

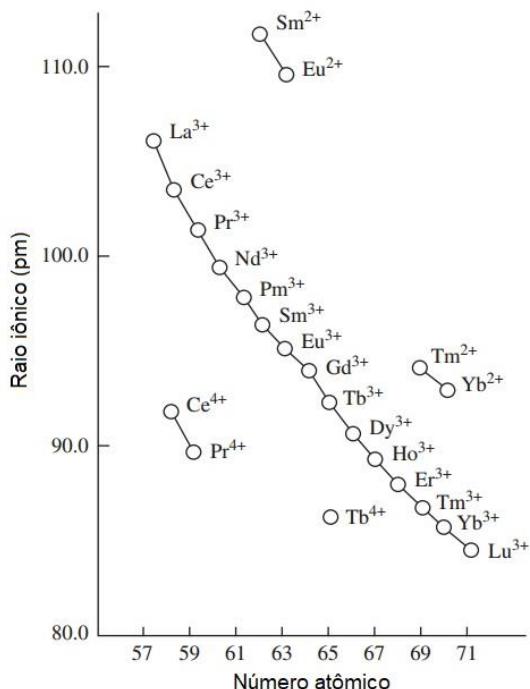


Figura 2 – Variação do raio iônico dos lantanídeos em função do número atômico
Fonte: Adaptado de HUANG, 2010

Para se compreender as propriedades luminescentes dos lantanídeos, é necessário se entender a estrutura eletrônica desses materiais. Existem 4 números quânticos ordinários: n (principal), l (azimutal), m_l (magnético) e m_s (spin). Para a camada $4f$, n é 4 e l é 3, m_l pode variar entre -3, -2, -1, ..., +3 e m_s pode assumir os valores de $+1/2$ ou $-1/2$. Assim, há muitas de possibilidades para se distribuir N elétrons na camada $4f$ variando-se seus m_l e m_s . Cada possibilidade é chamada de microestado. Para sistemas multieletrolétricos, alguns novos números quânticos devem ser introduzidos: L , que é a soma vetorial do momento angular orbital de todos os elétrons numa dada configuração; S , é a soma vetorial do momento angular de spin de todos os elétrons; M_l ,

que é a soma do momento angular orbital projetada no eixo z; M_s , a soma do momento angular de spin projetada no eixo z. Um conjunto de microestados em que M_l e M_s sejam equivalentes a projeção de um valor de L e S, respectivamente, é denominado um termo espectroscópico. A nomenclatura do termo segue a fórmula $(2S+1)\Gamma$ em que Γ varia conforme o valor de L (0=S, 1=P, 2=D, 3=F, 4=G, etc). Cada termo contém $(2S+1)(2L+1)$ microestados e o termo fundamental (aquele de menor energia) para uma dada distribuição eletrônica pode ser determinado pela regra de Hund, em que o termo fundamental é aquele que possui o maior valor possível multiplicidade de spin. Caso haja dois ou mais termos com a mesma multiplicidade de spin, o que possuir a maior multiplicidade de momento angular orbital será o termo fundamental (BÜNZLI; ELISEEVA, 2010).

O momento angular orbital e o momento angular de spin nos íons Ln^{3+} interagem, dando origem ao acoplamento spin-órbita. O modelo de acoplamento adotado é o de Russel-Saunders, que é o adequado quando o acoplamento spin-órbita é menos predominante que a repulsão eletrônica intracamada, como é o caso dos lantanídeos. O acoplamento spin-órbita causa o desdobramento dos níveis energéticos dos termos espectroscópicos, e os números quânticos L e S não são mais suficientes para uma representação completa dos níveis de energia. Desse modo, mais um número quântico é introduzido: J, que é o momento angular total, sendo calculado pela soma vetorial de L e S. A representação mais precisa dos termos espectroscópicos então é $(2S+1)\Gamma_J$ onde cada termo tem multiplicidade $(2J+1)$. Uma terceira regra de Hund pode ser aplicada para se determinar o J do termo fundamental: Se menos da metade da camada 4f está preenchida, o J de menor energia é de menor valor. Se mais da metade da camada 4f está preenchida, então o J de menor energia será o de maior valor (CHEN; LIU; TU, 2014).

O tratamento dado até agora é válido para o íon Ln^{3+} livre, em que há simetria esférica de sua estrutura eletrônica. Na presença de ligantes, essa simetria é quebrada e os níveis resultantes do acoplamento L-S tem sua degenerescência quebrada. O efeito do campo cristalino pode ser incluído por último pois este é o que possui menor predominância frente aos demais efeitos (repulsão eletrônica e acoplamento spin-órbita), causando desdobramentos de energia apenas na ordem de 10^2 cm^{-1} . Isso ocorre devido à blindagem dos elétrons 4f pelos elétrons $5s^25p^6$, reduzindo a intensidade desse

efeito. Os desdobramentos de energia do campo cristalino (também chamados desdobramentos Stark) ocorrem de acordo com a simetria do ambiente químico, de modo que a observação dos níveis Stark pode ser explorada para se determinar o grupo pontual de simetria do íon lantanídeo (BÜNZLI; ELISEEVA, 2010). A Figura 3 mostra como os diferentes efeitos desdobram os níveis energéticos dos íons Ln^{3+} .

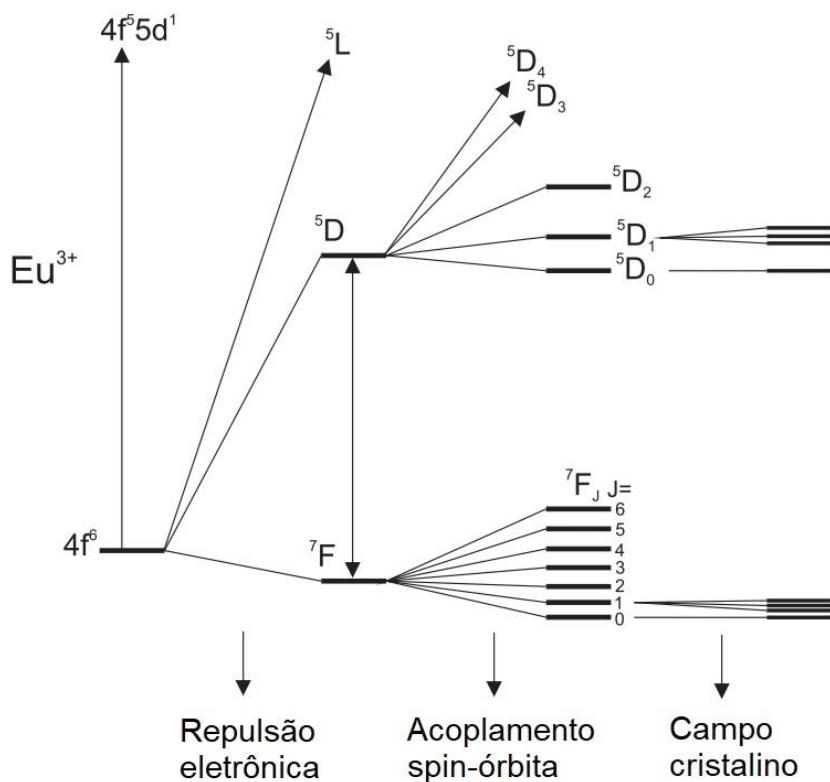


Figura 3 – Desdobramentos dos níveis de energia do íon Eu^{3+}

Fonte: Adaptado de VUOJOLA; SOUKKA, 2014

As transições eletrônicas nos íons Ln^{3+} podem ocorrer em bandas finas e bem definidas, como nas transições f-f, ou em bandas largas, como nas transições 4f-5d e de transferência de carga. As transições f-f acontecem através de mecanismos como dipolo elétrico ou dipolo magnético. Há ainda uma terceira via, o mecanismo de quadrupolo elétrico, mas a intensidade dessas transições está muitas ordens de magnitude abaixo dos outros dois mecanismos para os íons Ln^{3+} , sendo um grande desafio observar essas transições experimentalmente (DODSON; ZIA, 2012). As transições f-f através de dipolo elétrico são proibidas pela regra de seleção de Laporte pois o estado inicial e final

possuem a mesma paridade. Contudo, quando o íon Ln^{3+} está na presença de um ambiente químico, essa regra pode ser relaxada devido aos acoplamentos vibrônicos ou pela mistura de funções de onda do orbital 4f pelo efeito do campo cristalino. Por isso, essas transições muitas vezes são chamadas de dipolo elétrico induzido ou forçado. A intensidade dessas transições é explicada pela teoria de Judd-Ofelt (JUDD, 1962; OFELT, 1962). O outro tipo de mecanismo, o dipolo magnético, é permitido pela regra de seleção de Laporte para transições f-f. Neste tipo de transição, o efeito do campo cristalino pode ser desprezado, de modo que a intensidade praticamente não depende do ambiente químico do íon Ln^{3+} . Íons como o Eu^{3+} possuem, ainda, transições hipersensíveis. Elas têm esse nome pois sua intensidade varia com o meio de forma muito mais acentuada que nas demais. Curiosamente, estas transições obedecem às regras de seleção do mecanismo quadrupolo elétrico, embora suas intensidades são muitas ordens de grandeza acima do esperado para uma transição de quadrupolo elétrico autêntica. Assim, as transições hipersensíveis são por vezes chamadas de transições pseudo-quadrupolo elétrico. Hoje em dia, se sabe que tais transições são dominadas pelo mecanismo de acoplamento dinâmico. (BINNEMANS, 2015).

Uma das propriedades mais conhecidas dos lantanídeos pode ser percebida facilmente em seus espectros de emissão: bandas finas e em comprimentos de onda característicos. Nos metais de transição comuns, o orbital d é mais externo e tem maior participação nas ligações químicas. A consequência disso é que esses íons apresentam bandas largas e cujo comprimento de onda pode variar drasticamente de acordo com os ligantes envolvidos. Já no caso dos lantanídeos, onde o orbital f está mais blindado ao efeito dos ligantes, a geometria do estado fundamental e do estado excitado são muito mais similares, de modo que as distâncias internucleares não sofram mudanças significativas entre os dois estados, resultando em deslocamentos Stokes de baixa magnitude e menor largura de banda. Estes processos de emissão podem ser quantificados pelo rendimento quântico Q, que é a razão entre a quantidade de fótons emitidos e absorvidos. O rendimento quântico intrínseco também pode ser obtido a partir da razão entre a taxa de velocidade das emissões radiativas pela taxa de velocidade de todas as formas de relaxação, que inclui, além das emissões radiativas, formas não-radiativas como através de processos vibracionais ou de transferência de

carga. Devido às regras de seleção de Laporte, as transições f-f são proibidas e, ainda que ocorram por causa da relaxação das regras de seleção, suas intensidades são baixas, de modo que a excitação direta nos íons tenha rendimentos quânticos baixos. Uma forma de contornar isto e aumentar o rendimento quântico é através do uso de ligantes que absorvam fôtons e transfiram a energia para os íons Ln^{3+} , no chamado efeito antena. A Figura 4 mostra de forma simplificada como funciona o processo: o ligante em seu estado fundamental, absorve energia e vai para um de seus estados excitados. Caso o fóton absorvido vá para um estado excitado de maior energia, ele sofre um processo de conversão interna, partindo para o primeiro estado excitado. Processos de relaxação vibracional permitem a passagem dentro de um mesmo estado. Do primeiro estado excitado, S_1 , é possível que ocorram processos de decaimento radiativo (fluorescência) ou não radiativo para o estado fundamental. Alternativamente, um cruzamento intersistema pode ocorrer, este assim sendo chamado pois envolve mudança de spin. É comumente do estado T_1 que há a transferência de energia para o estado excitado do íon Ln^{3+} . Também é possível que ocorra emissão radiativa do estado T_1 para o estado fundamental, neste caso, o processo é chamado fosforescência, pois há mudança de spin, o que faz com que este processo seja mais lento e tenham tempo de vida muito maior que processos de fluorescência. É importante mencionar que o diagrama representado na Figura 4 não representa o único mecanismo de sensibilização de íons Ln^{3+} por ligantes, mas apenas o mais usual e disseminado (BÜNZLI; ELISEEVA, 2010; RONDA, 2007).

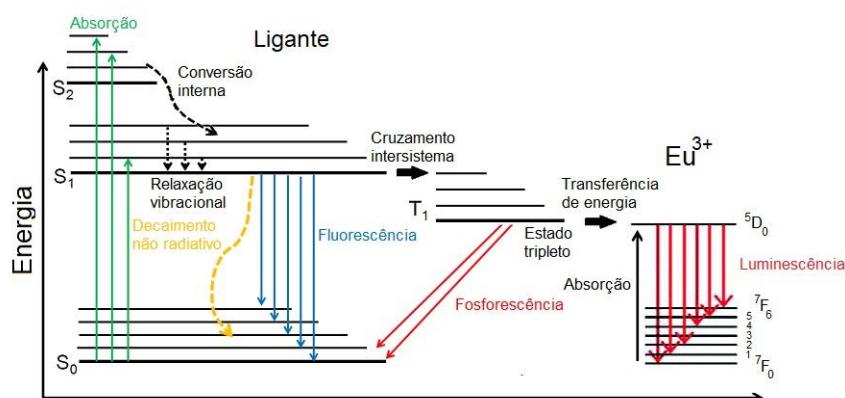


Figura 4 – Diagrama de Jablonski para o íon Eu^{3+}

Fonte: Adaptado de BOUCHAALA, 2017

1.2.2 Reações assistidas por micro-ondas

A radiação micro-ondas abrange as ondas eletromagnéticas com comprimento de onda entre 1 milímetro e 1 metro, ou, em termos de frequência, de 0,3 até 300 GHz e sua história é relativamente recente. Foi em 1946 que Percy Spencer fez o primeiro relato do efeito de aquecimento através de radiação micro-ondas e, em 1986, surgiram os primeiros artigos demonstrando sua utilidade para aplicações em reações químicas. Finalmente, nos anos 90 surgiram os primeiros equipamentos comercialmente disponíveis para uso dedicado em laboratório e assim houve uma maior popularização da técnica, impulsionada principalmente pela dramática diminuição no tempo necessário para que as reações químicas ocorressem em comparação ao aquecimento convencional (RANA; RANA, 2014).

Como mencionado anteriormente, a radiação micro-ondas vai de 0,3 até 300 GHz, contudo foi estabelecido um valor padrão em 2,45 GHZ (correspondente a um comprimento de onda de 12,24 cm) para a operação dos fornos micro-ondas, sejam eles caseiros ou para uso em laboratório. Essa foi uma medida para evitar interferências com ondas de telecomunicações. Um fóton nessa frequência possui apenas 1.0×10^{-5} eV e não tem energia suficiente para promover transições eletrônicas nem mesmo vibracionais, sendo sua energia capaz de interagir apenas com as rotações moleculares. O mecanismo de aquecimento via micro-ondas se dá pela interação da componente elétrica da onda eletromagnética com o dipolo elétrico das moléculas. Este dipolo tenta se alinhar ao campo elétrico, o que é realizado com facilidade no estado gasoso, mas com restrições no estado líquido devido à mobilidade reduzida neste estado. Se a frequência de oscilação do campo é muito baixa (menor que 0,3 GHz), as moléculas conseguem se alinhar em fase com o campo e não há praticamente geração de calor, porém se a frequência for mais alta (entre 0,3 e 300 GHz), os dipolos não conseguem se alinhar ao campo elétrico em perfeita fase, de modo que enquanto o dipolo está se alinhando numa direção, o campo já está mudando de direção. Esse retardamento ocasiona numa diferença de fase que faz com que a energia seja dissipada através de fricção entre as moléculas, causando o chamado aquecimento dielétrico (LIDSTRÖM et al., 2001).

Uma das características interessantes da radiação micro-ondas é que ela provoca aquecimento seletivamente. Devido ao mecanismo de aquecimento dielétrico,

moléculas com dipolo elétrico maior interagem muito mais significativamente do que aquelas com dipolo elétrico menor. Solventes como etanol aquecem de modo muito eficiente enquanto que solventes mais apolares como o tetracloreto de carbono não sofrem o efeito das micro-ondas. A capacidade dos materiais em sofrer aquecimento dielétrico é medida através de um índice chamado fator de perda, que é a razão entre a perda dielétrica e a constante dielétrica de um material. A perda dielétrica está relacionada a eficiência em que a radiação absorvida é transformada em calor. Um fator de perda acima de 0,5 é considerado alto enquanto que abaixo de 0,1 é considerado baixo. A água possui um fator de perda de 0,123, o etanol de 0,941 e o hexano de 0,020. Além disso, materiais isolantes como vidro de quartzo, teflon ou porcelana não absorvem radiação micro-ondas e praticamente não a refletem, sendo esses materiais considerados como transparentes diante dessa radiação. Isso possibilita seu uso como recipientes para reações em fornos micro-ondas (SURATI; JAUHARI; DESAI, 2012).

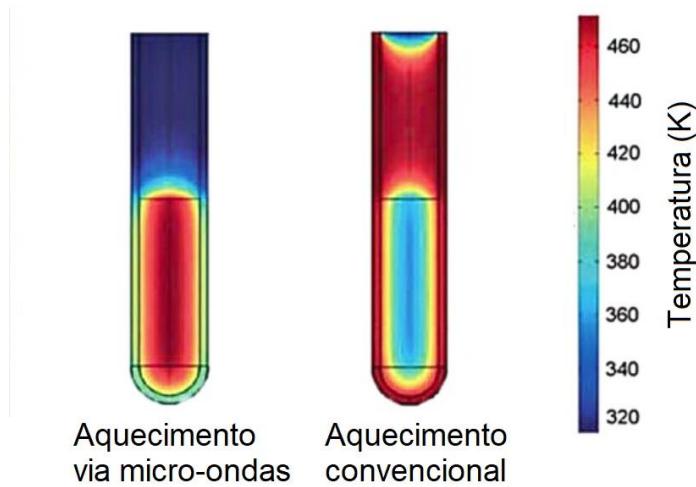


Figura 5 – Comparaçao do perfil de aquecimento via micro-ondas em relação ao aquecimento convencional

Fonte: Adaptado de DE SOUZA, 2015

A forma de aquecimento convencional difere grandemente do aquecimento via micro-ondas como é ilustrado na Figura 5. No aquecimento convencional, uma fonte externa gera o calor que é transmitido “de fora para dentro”, precisando passar pelas paredes do recipiente. Já no aquecimento via micro-ondas, as ondas atravessam o recipiente, não sendo limitadas pela condutividade térmica destes, e atingem diretamente as moléculas que possuem momento dipolar elétrico, gerando um

superaquecimento localizado, mais homogêneo e com possibilidade de seletividade. Assim, reações que levam horas ou dias podem ser realizadas em minutos ou mesmo segundos em um reator micro-ondas. A causa deste efeito de redução de tempo ainda não é um consenso entre cientistas, onde há duas teorias distintas: A do efeito térmico e a do efeito micro-ondas específico. A primeira teoria defende que a redução do tempo de reação é simplesmente causada pelo aumento da temperatura do sistema como um todo, não havendo mudanças na cinética ou mecanismo de reação. Já a segunda teoria diz que existe um efeito micro-ondas específico, e que a aceleração da reação não pode ser replicada por um sistema de aquecimento convencional, ainda que a temperatura final seja a mesma, sugerindo que a reação via micro-ondas tome rumos com barreiras de energia de ativação diferentes (DAS; MEHTA; BHARDAWAJ, 2012; SURATI; JAUHARI; DESAI, 2012).

Uma grande gama de solventes pode ser utilizada para sínteses em fornos micro-ondas. Solventes polares como etanol, isopropanol e etilenoglicol posuem grandes fatores de perda. Ainda é possível utilizar solvente mais apolares como tolueno ou hexano, desde que haja no sistema outro componente que seja capaz de sofrer aquecimento dielétrico. Líquidos iônicos fazem parte de uma classe de solventes que tem se destacado para sínteses assistidas por micro-ondas, pois eles possuem um bom fator de perda e ainda são capazes de dissolver substâncias de menor polaridade, ao contrário de solventes muito polares. A água também é um solvente muito interessante para uso em micro-ondas pois sua constante dielétrica é sensível à temperatura, de modo que numa temperatura de 300 °C, a constante dielétrica da água atinge valores semelhantes ao da acetona ou etanol, permitindo que a água seja utilizada em situações onde seria necessário um solvente orgânico. Evidentemente, é necessário o uso de um aparato que opere sobre altas pressões para que se empregue a água desta forma (LIDSTRÖM et al., 2001).

1.2.3 Géis e suas propriedades

O conceito de gel foi alvo de muitas discussões ao longo da história. Há mais de 150 anos, o estado gel tem sido alvo de observações científicas e uma das primeiras descrições foi dada por Thomas Graham em 1861: “Enquanto a rigidez da estrutura cristalina impede expressões externas, a maciez dos coloides gelatinosos os dá fluidez, permitindo que eles se tornem um meio para difusão líquida, como a própria água”. Já em 1926, Dorothy Jordon Lloyd mencionou que um gel é mais fácil de reconhecer do que de definir e disse ainda: “Apenas uma regra parece permanecer válida para todos os géis, que é de que eles devem ser formados por dois componentes, um sendo um líquido e outro sólido, que seria o próprio agente gelificante. O gel tem propriedades mecânicas características de sólidos, isto é, ele é capaz de manter sua forma sob estresse de seu próprio peso e quando está sob um estresse mecânico externo, ele exibe o fenômeno da deformação”. No entendimento atual, para que um material seja um gel, ele deve devem cumprir dois requisitos básicos: Primeiro, ele deve ter uma estrutura microscópica contínua, com dimensões macroscópicas, que seja estável na escala de tempo dos experimentos. Segundo, ele deve ter propriedades reológicas de um sólido, apesar de ser composto majoritariamente de líquido. Já a definição da IUPAC é de que um gel é uma rede polimérica ou coloidal não-fluida, completamente expandida por um fluido. (ZWEEP; VAN ESCH, 2015).

Géis podem ser classificados de muitas formas diferentes, de acordo com sua origem, constituição, tipo de crosslinking (ligações entre cadeias) ou meio da fase dispersa. Essas classificações são mostradas na Figura 6. Quanto ao meio, um gel em que a fase dispersa é um solvente orgânico é chamado de organogel, se a fase é água, é chamado de hidrogel e se é um gás, é chamado de aerogel. Há ainda certa distinção entre um aerogel e um xerogel. Num aerogel, a fase líquida é substituída por um gás sem que a fase sólida tenha sua estrutura modificada, havendo pouco ou nenhum encolhimento no volume do gel. Já um xerogel é um gel cujo solvente foi removido por evaporação e ele sofre encolhimento, tornando-se um material quebradiço. Quanto à constituição, um gel pode ser macromolecular ou supramolecular. Um gel macromolecular é aquele composto por moléculas de alto peso molecular como longos polímeros. Já um gel supramolecular é aquele que é composto por moléculas de

pequeno peso molecular. Os géis podem ainda ser divididos de acordo com o tipo de crosslinking, ou seja, o tipo de ligação que sustenta a microfase sólida do gel. Géis químicos são aqueles em que se observa ligações covalentes como forma de crosslinking, enquanto que géis físicos são mantidos por interações intermoleculares como ligações de hidrogênio, interações Van der Waals, etc (SANGEETHA; MAITRA, 2005).

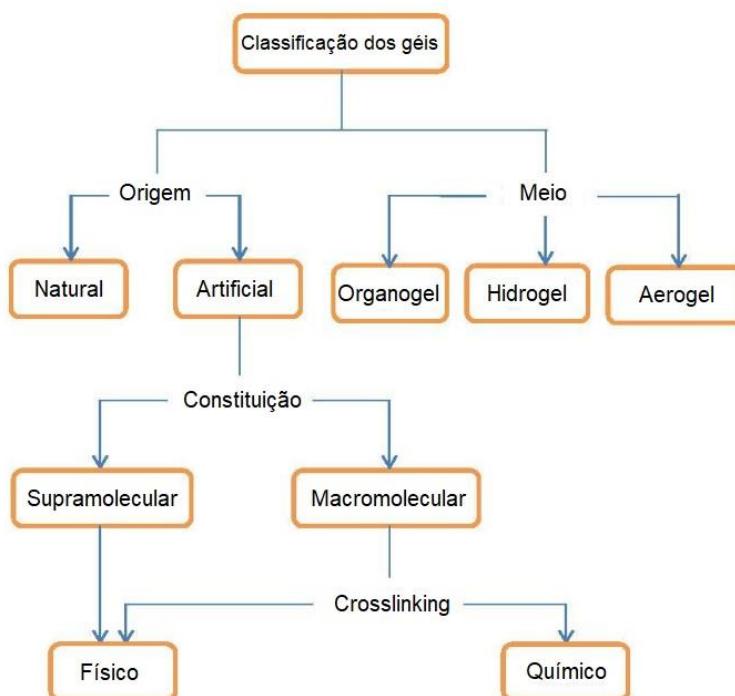


Figura 6 – Diagrama de classificação de géis

Os géis supramoleculares são uma classe específica de géis que, embora tenham sido relatados desde o começo do século 19, só ganharam atenção no meio científico a partir de 1990, impulsionados pelo maior destaque ocupado pela química supramolecular, que foi o tema do prêmio Nobel de 1987. Jean-Marie Lehn, um dos ganhadores deste Nobel, definiu a química supramolecular como a “química das ligações intermoleculares” ou a “química além das moléculas”. Enquanto que as moléculas são compostas de átomos ligados entre si através de ligações covalentes, as estruturas supramoleculares são compostas de moléculas que se mantém unidas através de interação não-covalentes, tais como: íon-íon, Van der Waals, Íon-dipolo, dipolo-dipolo, ligações de coordenação, ligação de hidrogênio, empilhamento π - π , interações cátion- π e ânion- π (STEED; ATWOOD; GALE, 2012). Géis supramoleculares,

muitas vezes chamados simplesmente de géis moleculares, são uma categoria de géis com características muito particulares: Esses materiais são compostos por gelificantes de baixa massa molecular (*LMWG, low molecular weight gellators*) que, através de interações intermoleculares, se agregam e formam fibras. O conjunto dessas fibras forma a chamada rede fibrilar automontada (*SAFIN, self-assembled fibrillar network*) que é a estrutura que é capaz de aprisionar o solvente, dando origem ao gel. Esse processo é ilustrado na Figura 7. Concentrações baixas de gelificante são necessárias para a síntese, geralmente inferiores a 2% m/m. O processo de formação se dá quando uma solução supersaturada com o gelificante é resfriada abaixo da temperatura de gelificação T_g , onde ocorre separação de fase microscópica, diferentemente de um cristal, onde a separação é macroscópica. As moléculas do gelificante se agregam com interações altamente específicas, que priorizam o crescimento monodimensional, formando as fibras, que fazem o mesmo papel das cadeias poliméricas nos géis poliméricos. Essas fibras interagem entre si e formam uma estrutura maior, tridimensional e porosa, capaz de inibir o solvente encapsulado. Por se tratar de um processo de automontagem, sem ligações covalentes, os géis supramoleculares são geralmente termorreversíveis e suas propriedades físicas são sensíveis ao meio, o que permite sua utilização como sensores dos mais variados tipos: temperatura, pH, luz, ultrassom, estresse mecânico, cátions ou anionas específicos, etc (DE LOOS; FERINGA; VAN ESCH, 2005; PO; YAM, 2006).

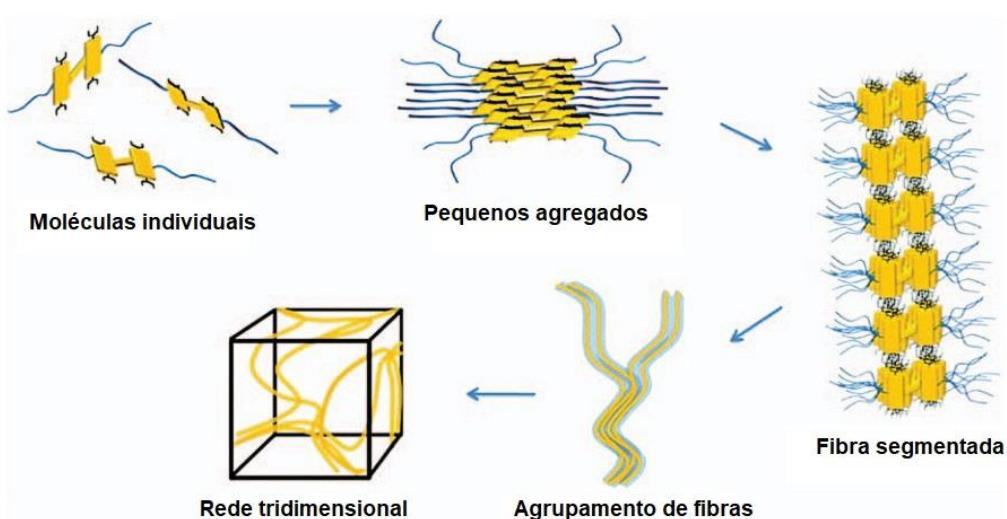


Figura 7 – Diagrama de formação de um gel supramolecular

Fonte: Adaptado de KRIEG et al., 2009

Uma classe particularmente interessante de géis supramoleculares são os metalogéis ou géis metalorgânicos (MOGs). Neste tipo de gel, um íon metálico participa da rede do gel, abrindo novas possibilidades estruturais e de aplicações. Existem basicamente dois tipos de metalogéis: Os géis de polímeros de coordenação, onde os metais atuam como nódulos ou conectores e os ligantes atuam como pontes, formando uma rede tridimensional capaz de encapsular o solvente. O segundo tipo de metalogel é aquele em que o agente gelificante é um complexo metálico discreto, onde as interações intermoleculares entre complexos permitem a formação da estrutura supramolecular do gel, e o metal participa de modo mais passivo neste caso. A inclusão de um íon metálico na estrutura do gel gera uma nova gama de aplicações, devido às propriedades magnéticas, espectroscópicas e catalíticas dos metais. Além dos metais de transição, os íons lantanídeos também podem ser usados para a obtenção de metalogéis, possibilitando que os géis apresentem luminescência e sejam utilizados como sensores ou no carreamento de fármacos (SUTAR; MAJI, 2016; TAM; YAM, 2013).

Um grande desafio na pesquisa de géis, particularmente de géis supramoleculares e metalogéis, é a caracterização desses materiais. A maioria das técnicas de caracterização são voltadas para materiais no estado sólido ou líquido, não contemplando o “estado gel”. Técnicas como microscopia eletrônica de varredura, de transmissão ou de força atômica necessitam de amostras no estado sólido. Para isso, é necessário que o gel tenha seu solvente removido por métodos como liofilização, mas não há uma garantia absoluta que a estrutura do gel se mantenha intacta durante esse processo. Uma técnica muita poderosa de caracterização, a difração de raios-X de monocrystal não pode ser aplicada nesse caso por causa das pequenas dimensões e grande quantidade de defeitos da estrutura cristalina desses materiais. A difração de raio-X de pó também possui a limitação de que o material deve estar no estado sólido. Já a ressonância magnética nuclear (RMN) necessita de amostras no estado líquido e, para géis, resulta em picos demasiadamente largos ou inobserváveis, dificultando sua caracterização. O espalhamento de Raios-X ou nêutrons de baixo ângulo (SAXS ou SANS) pode ser utilizado no estado gel mas fornece informações indiretas, sendo necessários modelos matemáticos e prévio conhecimento estrutural para que os resultados sejam extraídos e, além disso, caso as dimensões das fibras não sejam monodispersas, há uma

maior dificuldade para interpretar os resultados. Técnicas como espectroscopia de infravermelho ou espalhamento RAMAN também podem ser utilizadas no gel em seu estado nativo mas fornecem uma quantidade limitada de informações, sendo essas técnicas geralmente utilizadas como complementares na caracterização desses materiais. A espectroscopia de luminescência também pode ajudar a revelar informações sobre a estrutura e pode ser utilizado no estado nativo do gel, mas sofre limitações como a necessidade de que haja um centro emissor e de que as bandas de emissão estejam bem resolvidas. (ZWEEP; VAN ESCH, 2015).

1.2.4 Reologia

A reologia é o ramo da ciência que estuda as deformações e escoamento dos materiais quando estes são submetidos a uma tensão externa. Um sólido ideal ou elástico se deforma elasticamente, retornando à sua forma original após a remoção da força externa. Em um sólido ideal (ou de Hook), a deformação é linearmente proporcional à tensão aplicada. Já um líquido viscoso não tem forma definida, escoando mediante uma tensão de modo irreversível. A viscosidade é o parâmetro que rege o escoamento e pode ser compreendida como o nível de resistência ou fricção interna do líquido. Em um líquido ideal (ou Newtoniano), a viscosidade é constante e não depende da força aplicada. No mundo real, muitos materiais têm uma resposta intermediária entre os casos extremos do sólido e do líquido, denominando-se materiais viscoelásticos (PICOUT; ROSS-MURPHY, 2003).

Nos estudos reológicos, dois conceitos fundamentais são: a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação (BARNES; HUTTON; WALTERS, 1989). A Figura 8 é um típico diagrama de fluxo de Couette, mostrando um fluido entre duas placas paralelas, em que cada placa tem área superficial A . Uma força F é aplicada na placa superior na direção horizontal, movimentando a placa com uma velocidade u . Uma força de reação, aqui chamada de força de cisalhamento é ocasionada, com mesma intensidade e direção contrária a força aplicada. A tensão de cisalhamento, τ , é expressa por:

$$\tau = \frac{F}{A} \quad (1)$$

Em que τ é a tensão de cisalhamento em Pa, F é a força de cisalhamento em N e A é a área superficial da placa, em m^2 .

Esta tensão de cisalhamento produzirá um movimento no fluido, em que camadas do fluido mais próximos da placa móvel irão se movimentar mais rapidamente que as camadas mais distantes da placa móvel. Assim, a velocidade de deformação do fluido não é constante, mas varia de acordo com a altura y . Deste modo, é possível definir um gradiente de velocidade em função da altura:

$$\gamma = \frac{\partial u}{\partial y} \quad (2)$$

Onde γ é a taxa de deformação, expressa em s^{-1} , u é a velocidade do fluido (m/s) e y a altura (m).

A taxa de deformação e a tensão de cisalhamento estão relacionadas através da viscosidade:

$$\tau = \eta \gamma \quad (3)$$

Onde η é a viscosidade, expressa em $Pa.s$, que é constante, no caso dos fluidos Newtonianos.

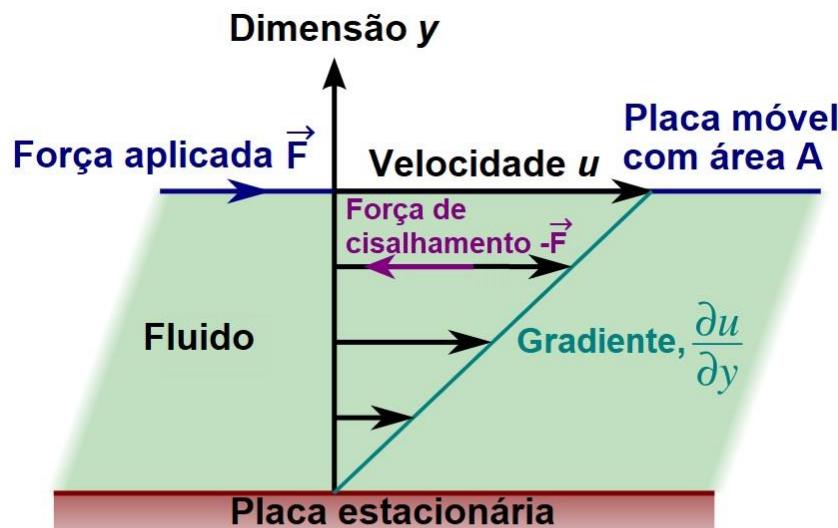


Figura 8 – Diagrama de fluxo de Couette

No caso dos fluidos não-Newtonianos, a viscosidade não é constante, variando em função da taxa de deformação, de modo que a tensão de cisalhamento para fluidos não-Newtonianos pode ser calculada como:

$$\tau = \mu_a \gamma \quad (4)$$

Onde μ_a é a viscosidade aparente, expressa em Pa.s, que é válida apenas para um único valor de taxa de deformação (SHIROMA, 2012).

Os fluidos podem ser classificados em várias categorias, como mostra a Figura 9. De modo mais abrangente, é possível dividi-los entre fluidos sem tensão inicial e com tensão inicial (ou com limite de escoamento). Os fluidos sem tensão inicial são aqueles que sofrem deformação assim que a tensão de cisalhamento for maior que zero. Já os fluidos com tensão inicial (como plástico de Bingham e Hershel-Bulkley) são aqueles que sofrem deformação somente quando o valor da tensão de cisalhamento ultrapassa um valor mínimo, τ_0 . (MEWIS; WAGNER, 2011)

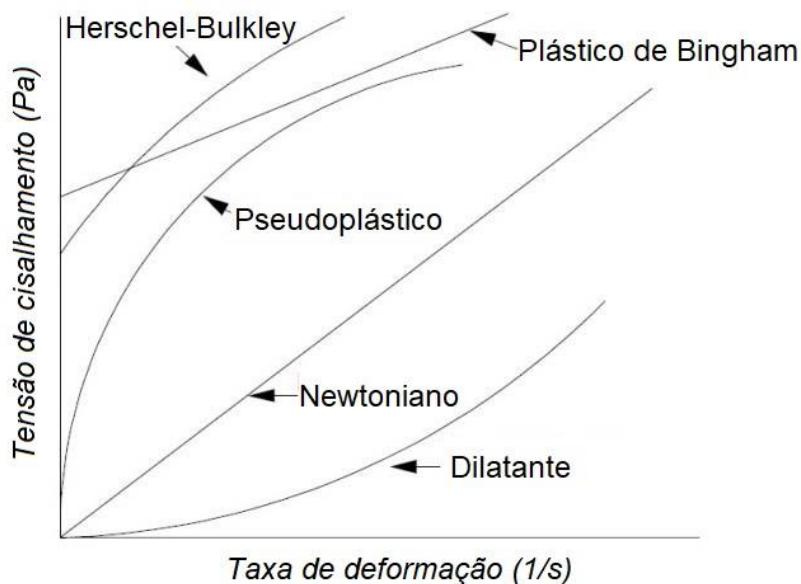


Figura 9 – Curva de escoamento de fluidos independente do tempo

Fonte: Adaptado de STEFFE, 1996

Os fluidos sem tensão inicial podem ser divididos entre Newtonianos, dilatantes e pseudoplásticos. Os fluidos Newtonianos são aqueles em que a relação entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento é linear, isto é, a viscosidade é constante para todas as taxas de deformação. Já os fluidos dilatantes apresentam aumento da

viscosidade com o aumento da taxa de deformação. Por outro lado, em fluidos pseudoplásticos, a viscosidade diminui com o aumento da taxa de deformação. Os fluidos sem tensão inicial podem ser representados matematicamente pelo modelo de Ostwald de Waele ou modelo *power-law*:

$$\tau = K\gamma^n \quad (5)$$

Onde K é denominado índice de consistência e n é o índice de comportamento. Observa-se que a equação para fluidos Newtonianos (equação 3) é um caso particular da equação 5 quando $n=1$. Quando o índice de comportamento $n > 1$, o fluido é considerado dilatante, enquanto que se $0 < n < 1$, o fluido é considerado pseudoplástico.

Todos os fluidos mencionados até agora são independentes do tempo. Entretanto, existem fluidos cuja viscosidade varia com o tempo se uma taxa de deformação é mantida constante. Os fluidos tixotrópicos são aqueles que tem sua viscosidade diminuída ao longo do tempo mediante uma taxa de deformação constante, o que é resultado do rompimento estrutural do fluido, como por exemplo, na transição gel-sol. A situação oposta é a dos fluidos reopéticos, que sofrem um aumento de viscosidade ao longo do tempo quando uma taxa de deformação constante é aplicada. O fenômeno da reopexia está geralmente associado a agregação ou gelificação, e fluidos reopéticos são considerados raros, mas um exemplo é uma suspensão de amido ou bentonita.

Os materiais viscoelásticos possuem características intermediárias entre um sólido e um líquido. Uma forma de estudar este comportamento é através dos testes reométricos oscilatórios. Esse tipo de teste se tornou mais utilizado a partir dos anos 80 devido a melhorias tecnológicas dos reômetros e de seus softwares operacionais. O teste oscilatório se baseia em provocar uma oscilação sinusoidal com frequência angular ω e amplitude de deformação γ_M . Em geral, se observa uma diferença de fase δ entre a tensão de cisalhamento e a deformação, como mostra a Figura 10. Para sólidos perfeitamente elásticos, $\delta = 0$ enquanto que para fluidos viscosos ideais, $\delta = 90^\circ$. Os materiais em que $0 < \delta < 45^\circ$ são chamados sólidos viscoelásticos. Já os materiais em que $45^\circ < \delta < 90^\circ$ são chamados líquidos viscoelásticos (GOODWIN; HUGHES, 2008).

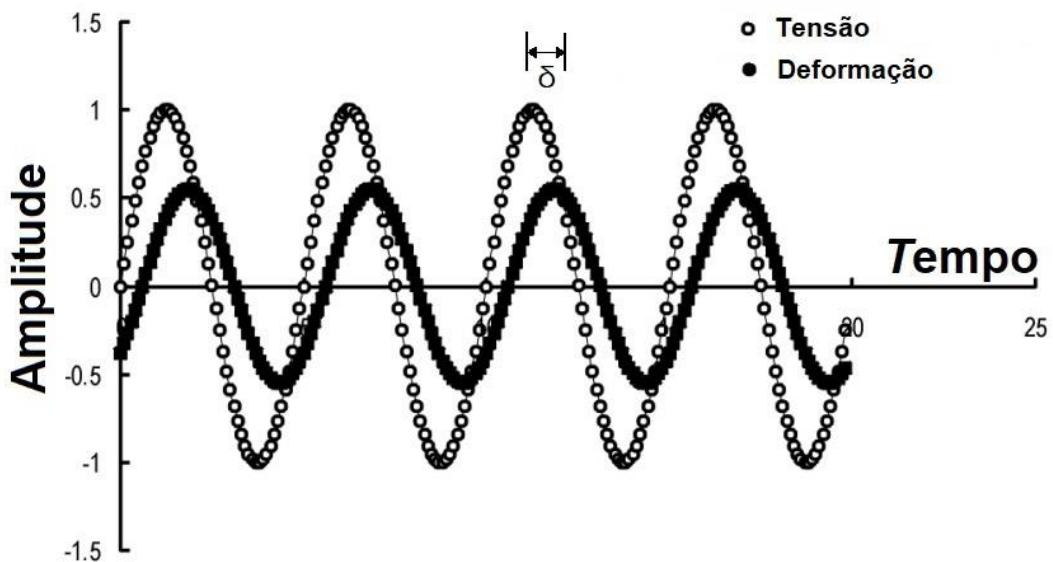


Figura 10 – Teste reométrico oscilatório

Fonte: Adaptado de PICOUT; ROSS-MURPHY, 2003

Os testes reométricos oscilatórios permitem analisar os fluidos viscoelásticos e deles extrair dois componentes: sólido (elástico) e líquido (viscoso). O componente sólido, G' , é chamado de módulo de armazenamento e o componente líquido, G'' , é chamado módulo de dissipação (RODRIGUES, 2014). Através da diferença de fase δ , é possível se obter a razão entre os dois módulos:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (6)$$

Onde a tangente de δ pode ser interpretada como a razão entre o caráter viscoso e elástico do material.

Com base no ensaio oscilatório, também é possível extrair o módulo de cisalhamento complexo G^* , que está associado a resistência total do sistema contra deformações, sejam elas reversíveis (elásticas) ou não (viscosas), e pode ser calculado pela razão entre as amplitudes da tensão de cisalhamento e da deformação. Assim, para um ensaio realizado numa determinada frequência angular ω , temos:

$$|G^*(\omega)| = \frac{\tau_M}{\gamma_M} \quad (7)$$

Onde τ_M é a amplitude da curva de tensão e γ_M é a amplitude da curva de deformação. O módulo de cisalhamento complexo está ainda relacionado com os módulos de armazenamento e dissipação através das seguintes relações:

$$G^*(w) = G'(w) + iG''(w) \quad (8)$$

$$|G^*(\omega)| = \sqrt{G'(w)^2 + G''(w)^2} \quad (9)$$

$$G'(w) = G^*(w) \cos(\delta) \quad (10)$$

$$G''(w) = G^*(w) \sin(\delta) \quad (11)$$

Onde fica evidente que os módulos de armazenamento e dissipação são os componentes real e imaginário, respectivamente, do módulo de cisalhamento complexo.

A viscosidade, quando obtida através de experimentos oscilatórios, recebe o nome de viscosidade complexa η^* . Este parâmetro é um número complexo em que o componente real é a viscosidade dinâmica η' , e o componente imaginário é a viscosidade imaginária ou fora de fase η'' . A viscosidade dinâmica está relacionada com a taxa de energia dissipada por um fluido viscoelástico enquanto que a viscosidade imaginária está relacionada com a energia armazenada (WILLENBACHER; GEORGIEVA, 2013). A viscosidade complexa, dinâmica e imaginária podem ser calculadas pelas seguintes expressões:

$$\eta^* = \eta' - i\eta'' \quad (12)$$

$$\eta'(w) = \frac{G''(w)}{w} \quad (13)$$

$$\eta''(w) = \frac{G'(w)}{w} \quad (14)$$

Géis supramoleculares, do ponto de vista reológico, podem ser divididos entre géis fortes e fracos. Géis fortes são aqueles que tem ligações intermoleculares bem estabelecidas, com estrutura robusta e apresentam caráter mais próximo de sólido. Já um gel supramolecular fraco é aquele em que sua estrutura é dinâmica, com ligações intermoleculares mais fracas e em constante mudança. Ambos os casos são mostrados na Figura 11. Um gel supramolecular forte apresenta módulos de armazenamento e dissipação pouco sensíveis a variações de frequência em testes oscilatórios (até um certo limite, o ponto sol-gel), além disso, para estes géis, G' costuma estar ao menos uma ordem de magnitude acima de G'' . Os géis fracos, por outro lado, costumam exibir módulos que variam significativamente em função da frequência, também

apresentando um menor distanciamento entre G' e G'' (DAWN; KUMARI, 2018; ROSS-MURPHY, 2002).

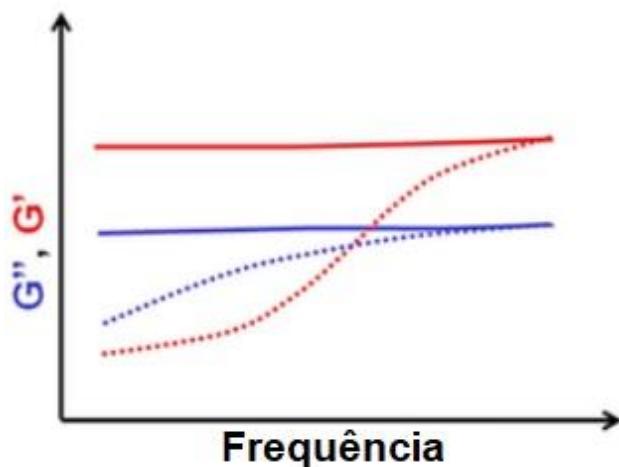


Figura 11 – Varredura de frequência para gel forte (linhas contínuas) e gel fraco (linhas pontilhadas)
Fonte: Adaptado de DAWN; KUMARI, 2018

Tendo em vista todos os pontos discutidos acima, no presente trabalho se propôs a produção de hidrogéis usando o íon metálico Eu^{3+} e o ácido iminodiacético. Esse hidrogel é considerado um gel metalorgânico e, consequentemente, um gel supramolecular. A síntese dos géis foi mediada por micro-ondas, para que houvesse uma grande redução do tempo de síntese comparado ao método convencional de aquecimento. Por conter o íon Eu^{3+} em sua composição, o metalogel EulDA exibe o fenômeno da luminescência, abrindo território para investigações espectroscópicas. As mudanças nas propriedades dos materiais pela variação na proporção de Eu para IDA usada para a síntese dos géis foram investigadas e as propriedades reológicas destes materiais foram analisadas a partir de medidas reométricas rotacionais e oscilatórias, que permitem avaliar características importantes como a viscosidade e os módulos de armazenamento e de perda.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Producir e caracterizar metalogéis a base de água com o íon Eu³⁺ e o ácido iminodiacético, e estudar suas propriedades reológicas e fotoluminescentes, bem como seu potencial para aplicações biomédicas.

2.2 Objetivos específicos

- Otimizar parâmetros de síntese para uma produção bem-sucedida dos metalogéis Eu:IDA com diferentes proporções de IDA.
- Obter informações estruturais dos materiais através de diversas técnicas de caracterização.
- Estudar as propriedades reológicas dos materiais, analisando como elas podem ser modeladas pela razão Eu:IDA.
- Estudar as propriedades luminescentes do material, importantes para uma série de aplicações e que também revelam informações estruturais dos géis.
- Utilizar os géis como carreadores para o composto BTB02809 e verificar a eficácia médica e biocompatibilidade desse material.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Reagentes

Óxido de európio (III) e ácido aminodiacético (IDA) com grau analítico, produzido pela Sigma-Aldrich. Hidróxido de sódio também de grau analítico, proveniente da Neon. Ácido nítrico concentrado (65%) de grau analítico, da marca Neon. O ácido 4-[3-(3-nitrofenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il]butanóico (BTB02809) foi sintetizado e fornecido pelo grupo de pesquisa da Profª Janaína Versiani dos Anjos (Laboratório de Síntese Orgânica - Departamento de Química Fundamental/UFPE), tendo sua estrutura confirmada por ressonância magnética nuclear de ^1H e ^{13}C .

3.2 Síntese dos metalogéis

A síntese dos metalogéis assistida por micro-ondas é baseada no procedimento utilizado no grupo de pesquisa (SILVA et al., 2017). Em um tubo apropriado para sínteses micro-ondas, Eu_2O_3 e IDA são adicionados juntamente com 4 mL de água destilada e 50 μL de ácido nítrico concentrado. As quantidades de Eu_2O_3 e IDA são apresentadas na Tabela 1. A solução é irradiada por micro-ondas a 160°C (potência 100W) durante 10 minutos sob agitação magnética. Em seguida, o pH da solução é ajustado para 9 com uma solução de hidróxido de sódio 1,0 M. A solução é mais uma vez colocada no micro-ondas usando-se exatamente os mesmos parâmetros de temperatura e tempo. Por fim, os géis são transferidos para vidros de penicilina com rolha e armazenados sob refrigeração (4°C).

Tabela 1 – Quantidades utilizadas de reagentes para a síntese dos metalogéis

Amostra	Eu_2O_3 (mmol)	IDA (mmol)
EuIDA 1:1	0,075	0,150
EuIDA 1:1,5	0,075	0,225
EuIDA 1:2	0,075	0,300
EuIDA 1:2,5	0,075	0,375
EuIDA 1:3	0,075	0,450

O metalogel EuIDA 1:1 incorporado com BTB02809 foi produzido de modo ligeiramente diferente: Após a primeira etapa de radiação micro-ondas, 40 mg de BTB02809 foram adicionados, o pH foi corrigido para 9 e foi utilizado o processo de banho ultrassônico por 60 minutos para auxiliar na dissolução. Após o banho ultrassônico, a mistura é colocada sob agitação magnética em temperatura ambiente por 12 horas.

3.3 Instrumentação

Análise termogravimétrica (TGA)

As análises de TGA foram realizadas em um analisador termogravimétrico Shimadzu TGA-60/60H, utilizando-se ar sintético (fluxo de ar de 100mL/min), com taxa de aquecimento de 10 °C/min até 900 °C. Medidas realizadas no laboratório BSTR/UFPE.

Difração de Raios X de Pó (DRX)

Os difratogramas de Raios X de pó do gel liofilizado foram medidos em um difratômetro de raios X Bruker D8 Advance, com incremento de 0,02°, tempo de aquisição de 1 segundo por incremento e varredura angular de 2° até 60°. As medidas foram realizadas pelo Departamento de Física da UFPE.

Espectroscopia de Absorção Ultravioleta e Visível

Os espectros de absorção no ultravioleta-visível foram adquiridos em um espectrofotômetro PerkinElmer Lambda 60 utilizando-se cubeta com caminho ótico de 1 cm. Região de varredura de 190nm até 720nm com incremento de 1 nm. Medidas realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental/UFPE.

Reometria

As análises reométricas dos géis foram realizadas em um Reômetro Oscilatório Anton Paar MCR 101 em um sistema placa-cone, com placa de aço inoxidável de diâmetro de 50mm. No ensaio de escoamento, a taxa de cisalhamento foi variada entre 0,01 e 100 Hz. O ensaio reológico oscilatório foi feito no modo de varredura de frequência, variando-se a frequência angular de 6 a 60 rad/s, com tensão constante de 5 Pa. As medidas foram realizadas no CETENE.

Espectroscopia de Luminescência

As medidas de luminescência dos géis (Espectro de Excitação, Emissão, tempo de vida e rendimento quântico) foram obtidos em um espectrofluorímetro Horiba Jobin Yvon Fluorolog-3 ISA com lâmpadas contínua de xenônio com potência de 450 W e pulsada de xênon de 150 W, fotomultiplicadora R928P. Os fôtons foram coletados em um ângulo de 90° em relação ao feixe de emissão, em temperatura ambiente, com fenda de excitação de 2 nm e fenda de emissão de 1 nm, incrementos de 0,5 nm e tempo de integração de 0,2 segundos por incremento. Medidas realizadas no laboratório BSTR/UFPE.

Espalhamento de Raios X de baixo ângulo (SAXS)

As medidas de SAXS foram realizadas em um instrumento de bancada modelo Bruker Nanostar U. A fonte de raios-X foi um ânodo de cobre a 50kV e 600 µA, que foi filtrada por um espelho Göbel para a radiação monocromática K_{α} do cobre (1,5406 Å). O detector utilizado foi um Bruker VÂNTEC-2000 com área de 140 x 140 mm² e tamanho de pixel de 68 µm. Tempo de detecção de 60 minutos e distância entre amostra e detector de 1,05 m. As amostras foram colocadas em capilares finos selados para proteção do vácuo. O sinal de cada amostra foi subtraído de uma amostra representativa do solvente, que consistia em água destilada ajustada para pH 9 com NaOH. As medidas foram realizadas no Laboratório de Biointerfaces do instituto EMPA em St. Gallen, Suíça.

Espectrometria de massa

As medidas de espectrometria foram realizadas pela técnica MALDI-TOF (ionização e dessorção a laser assistida por matriz com detecção de tempo de voo). A matriz utilizada foi o ácido α -ciano-4-hidroxicinâmico (CHCA). As medidas foram realizadas pelo CETENE.

Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho foram obtidos das amostras de gel liofilizadas em um espetrômetro Perkin Elmer 400 com acessório de refletância total atenuada (ATR),

resolução espectral de 2 cm^{-1} e 64 acumulações por amostra. As medidas foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LAC) da UFPE.

Microscopia de varredura eletrônica (MEV)

As imagens de MEV foram obtidas em um equipamento Tescan Mira 3 com voltagem de aceleração entre 5 e 10 kV. As amostras de gel liofilizado foram metalizadas com ouro antes das medidas. As medidas foram realizadas no Laboratório de Materiais Híbridos, Interfaces e Coloides do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

Banho ultrassônico

O banho ultrassônico utilizado foi um Elmasonic Easy 20-H com capacidade de 1,75 litros, frequência de operação de 37 kHz e potência ultrassônica efetiva de 35 W.

Síntese micro-ondas

As sínteses assistidas por micro-ondas foram realizadas em um equipamento CEM Discover SP 908005 pertencente ao laboratório BSTR/UFPE.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos géis

O uso do método de síntese assistida por micro-ondas reduz drasticamente o tempo de síntese dos géis de 6 dias (DA SILVA et al., 2014) para menos de 1 hora. No início do processo de síntese dos géis, o ácido iminodiacético é dissolvido em água e, assim que o Eu₂O₃ é adicionado, ele não se dissolve, turvando a solução. Após 10 minutos de micro-ondas, uma solução transparente é obtida. Isto indica que o íon Eu³⁺ não está mais na forma de óxido, mas sim de algum complexo solúvel em água. Contudo, nesta etapa a solução ainda está completamente líquida, isto é, a viscosidade observada visualmente não difere da água pura. Após correção de pH para 9 e mais 10 minutos no micro-ondas, o material torna-se mais viscoso e continua completamente transparente. A amostra sai aquecida do equipamento micro-ondas e, ao esfriar naturalmente para a temperatura ambiente, o gel torna-se ainda mais viscoso. A Figura 12 mostra duas amostras do gel EuIDA 1:1 no clássico teste para géis em que se colocam os fracos invertidos para verificar se o material escorre ou não.



Figura 12 – Duas amostras do gel EuIDA 1:1 em frascos dedicados a sínteses micro-ondas

Um teste de adição de ácido mostra que o gel diminui drasticamente sua viscosidade quando o pH do meio passa a ser ácido, passando a ser uma simples solução aquosa. Isto indica que as estruturas supramoleculares necessitam de um pH neutro ou

básico para se sustentarem. Isso deve estar associado ao fato que o ligante IDA tem os seus grupos ácidos carboxílicos desprotonados em pH básico, e que esses grupos ácidos devem ter função importante na estrutura supramolecular.

Durante a síntese, a amostra EuIDA 1:1, após ter seu pH corrigido para 9, espontaneamente se transforma em um gel após algumas horas, não sendo necessário que seja submetida a radiação micro-ondas. Foi realizado um teste com a amostra EuIDA 1:3 e mesmo após 3 dias de espera, esta amostra continuou líquida. Isso mostra que, enquanto a primeira etapa de uso do micro-ondas é fundamental para que o Eu³⁺ sofra reações químicas e passe a ser solúvel, a segunda etapa de uso do micro-ondas (após correção de pH) pode estar relacionada apenas com o fornecimento de energia para que a estrutura supramolecular seja estabelecida, sem que ocorra formação de novas ligações químicas. Essa característica do gel EuIDA 1:1 o torna particularmente interessante para incorporação de fármacos e outras substâncias no gel pois elas podem ser dissolvidas enquanto o gel ainda não apresenta alta viscosidade e não precisam passar por condições mais extremas de temperatura e pressão como a etapa de micro-ondas. É importante mencionar que os géis EuIDA 1:1 formados através de ambos os métodos apresentam as mesmas características.

Todos os géis apresentam luminescência vermelha quando excitados na região do ultravioleta. A Figura 13 mostra a luminescência do gel EuIDA 1:1 quando exposto a uma lâmpada ultravioleta que opera com comprimento de onda de 360 nm.

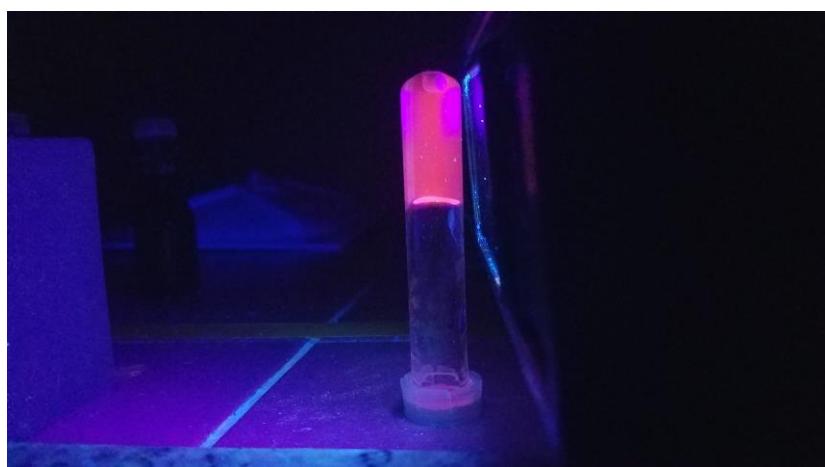


Figura 13 – Luminescência dos géis EuIDA liofilizados

4.2 Espectroscopia de Infravermelho

A espectroscopia de infravermelho usa radiação na região do infravermelho para estudar as vibrações moleculares. Se existir alguma transição vibracional com a mesma energia da radiação emitida, o material absorverá aquela radiação e o detector registrará uma diminuição na transmitância do feixe incidente. É analisando as frequências em que ocorre absorções que se extrair informações sobre as ligações químicas presentes no material (NAKAMOTO, 2009). Os espectros na região do infravermelho são apresentados na Figura 14 e a região onde a maior parte das bandas se concentram (520 a 1800 cm^{-1}) é mostrada na Figura 15.

O espectro do IDA é composto de muitas bandas, principalmente abaixo de 1800 cm^{-1} e por estas serem próximas e sobrepostas, são de difícil atribuição. Contudo, para este estudo apenas algumas bandas mais relevantes foram analisadas. A banda observada para o estiramento $\nu(\text{N-H})$ centrada em 3100 cm^{-1} para o IDA sofre um deslocamento para 2920 cm^{-1} nos metalogéis. A principal evidência da coordenação do IDA com o íon Eu^{3+} está na banda relacionada ao estiramento $\nu(\text{C=O})$ em 1700 cm^{-1} que desaparece nos espectros dos géis e dá lugar ao estiramento simétrico $\nu_s(\text{COO}^-)$ em 1390 cm^{-1} e ao estiramento assimétrico $\nu_{as}(\text{COO}^-)$ em 1585 cm^{-1} (KUMAR; KIREMIRE, 2007).

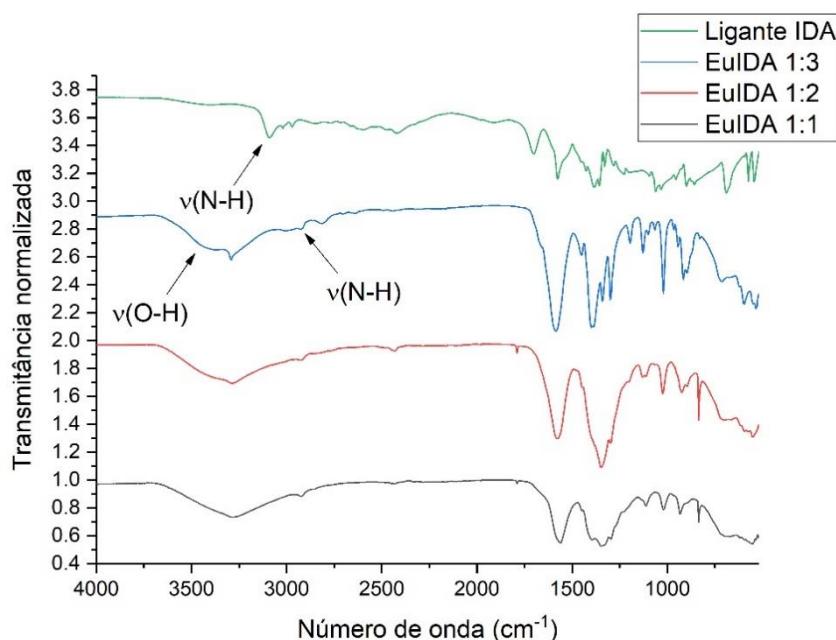


Figura 14 – Espectros de infravermelho dos metalogéis

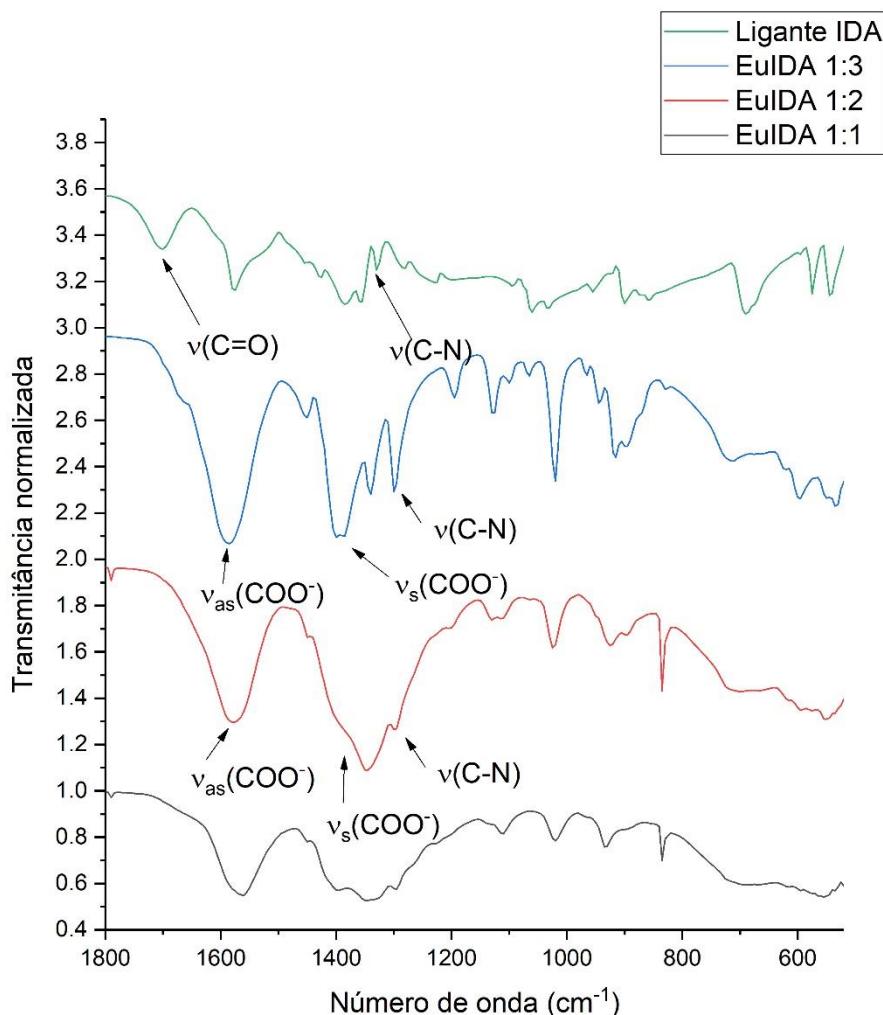


Figura 15 – Espectros de infravermelho dos metalogéis magnificado na região entre 520 a 1800 cm⁻¹

4.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica ou termogravimetria é uma técnica de caracterização que analisa a variação da massa de uma amostra em função da temperatura ou do tempo. Nesses experimentos, a amostra é sujeita a uma rampa controlada de temperatura e as alterações de massa podem fornecer informações sobre a estabilidade, estrutura ou forma de decomposição da amostra. As curvas de TGA dos metalogéis secos com razões molares Eu:IDA 1:1, 1:2 e 1:3 são apresentadas nas Figuras 16-18. Nestas figuras também são mostradas as curvas das derivadas da massa em função da temperatura, o que ajuda a enfatizar as variações de inclinação das curvas de TGA. Para facilitar as comparações, as curvas de TGA dos géis secos, juntamente com a do ligante IDA puro, são mostradas agrupadas na Figura 19. A escolha de analisar os géis pela técnica de TGA apenas quando os mesmos estão secos é baseada no fato de que os hidrogéis produzidos nesse estudo possuem um alto teor de água (aprox. 98% da massa), de modo que a perda de massa da água por simples evaporação seria muito dominante na curva de TGA e os outros eventos estariam misturados com o ruído.

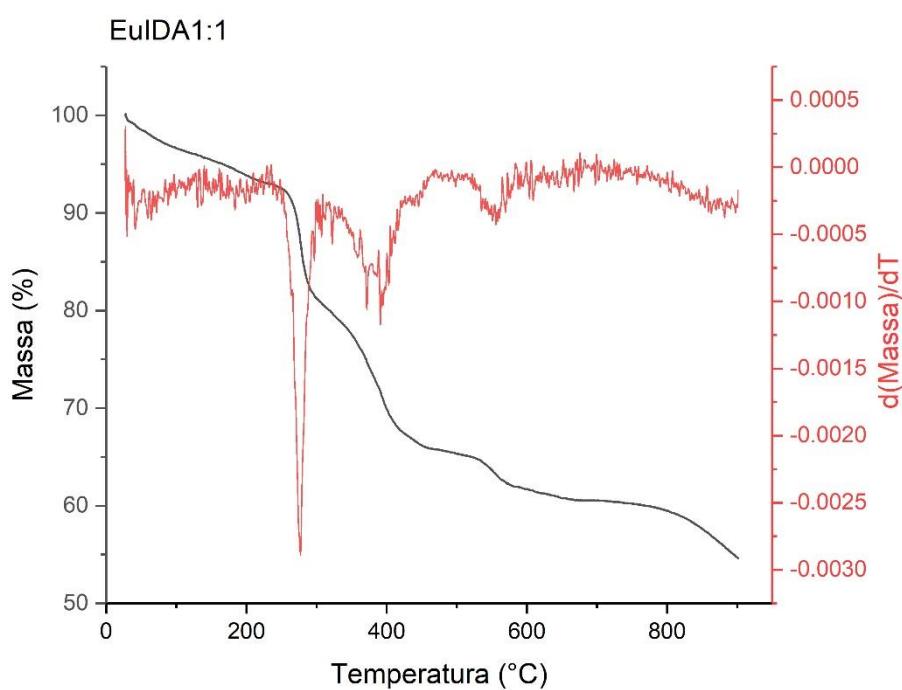


Figura 16 – Curva termogravimétrica e sua derivada para gel seco EulDA 1:1

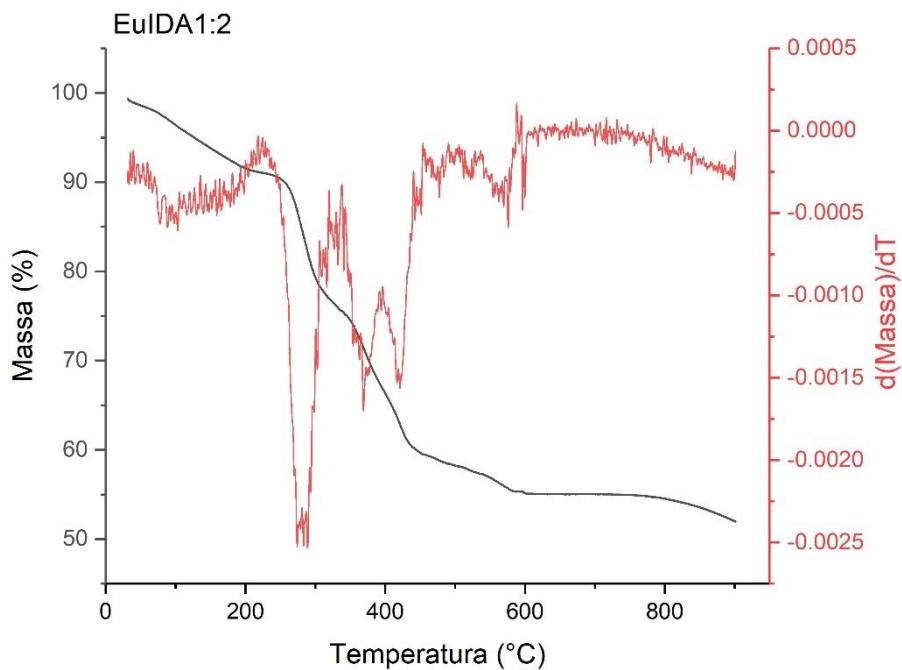


Figura 17 – Curva termogravimétrica e sua derivada para gel seco EulDA 1:2

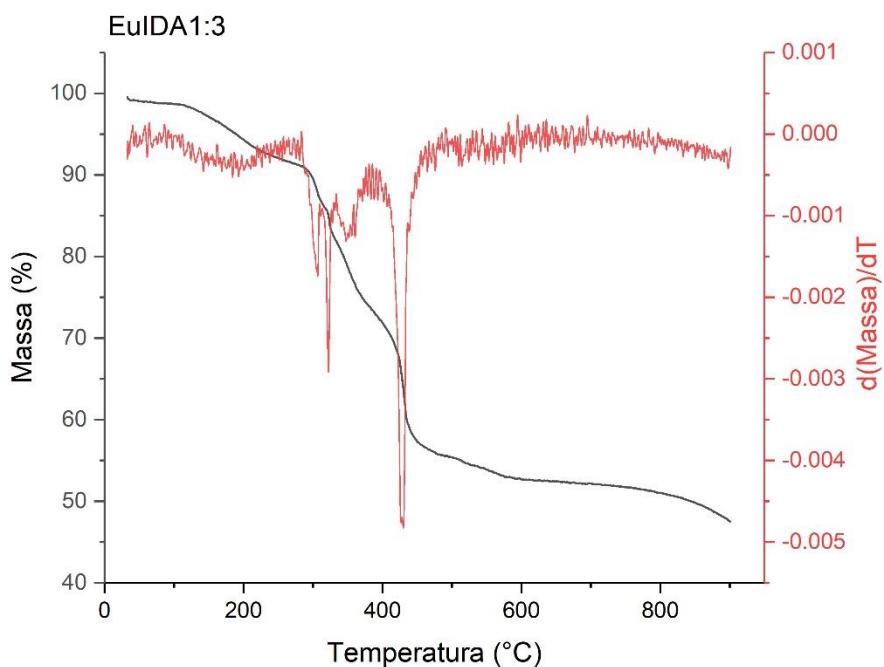


Figura 18 – Curva termogravimétrica e sua derivada para gel seco EulDA 1:3

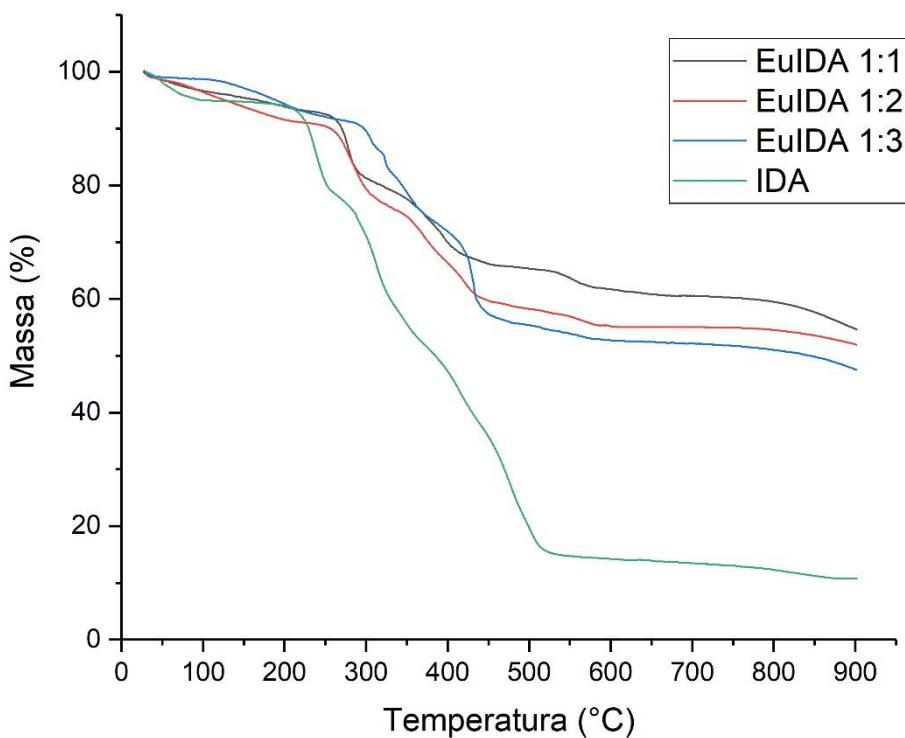


Figura 19 – Curvas termogravimétricas para os metalogéis e ligante IDA

Os géis secos EuLDA 1:1, 1:2 e 1:3 perdem, respectivamente, 6,2%, 8,5% e 5,7% de suas massas até 200°C. Essa perda de massa inicial está relacionada com moléculas de água coordenadas ao íon Eu³⁺ e também com uma certa quantidade de água residual do processo de secagem do gel (CUI; YU; WANG, 2008). A partir dos 200 °C, as perdas de massa dos géis seguem semelhantes ao perfil do ligante IDA puro, indicando que o que está ocorrendo nos géis daí em diante é a decomposição da parte orgânica do material. Contudo, tais perdas de massa ocorrem com um certo atraso de temperatura nos géis secos quando comparados ao ligante puro. A primeira grande perda de massa para o IDA puro ocorre a partir de 215 °C. Para os géis EuLDA 1:1 e EuLDA 1:2 esse evento ocorre em torno de 255 °C. Já para o gel EuLDA 1:3, a partir de 290 °C. Isso indica que a estabilidade térmica do ligante é alterada pela coordenação com o Eu³⁺. Há evidências na literatura de que materiais podem apresentar diferente grau de estabilidade térmica devido a interação metal-ligante (EKENNIA et al., 2015; GAWANDE; MANDLIK; ASWAR, 2015).

A massa restante no final do experimento de TGA, quando a temperatura atinge 900 °C, difere um pouco entre os géis. Para o EuIDA 1:1, a massa final foi de 54,6%. Para o EuIDA 1:2 foi de 51,9% e para o EuIDA 1:3 foi de 47,5%. Essa diferença gradual é causada pelas distintas razões entre metal e parte orgânica em cada gel. Quanto maior for a contribuição de Eu³⁺ na composição da massa do gel seco, maior será a massa final após o experimento de TGA pois o íon Eu³⁺ não forma compostos voláteis durante a rampa de temperatura, mas sim óxidos sólidos, não se desprendendo da balança do equipamento. O IDA, por outro lado, decompõe-se, gerando uma grande gama de gases: CO, CO₂ e NH₃ majoritariamente e também outros gases em menor quantidade como CH₄, C₂H₆, C₂H₄ e H₂CO (GONZÁLEZ VÍLCHEZ; PUERTA VIZCAÍNO; GARGALLO ESTEBAN, 1980).

4.4 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) permite estudar a cristalinidade dos materiais e seus parâmetros de rede a partir da análise dos ângulos em que ocorre o fenômeno da difração. Para a utilização do equipamento de DRX de pó, foi necessário que as amostras dos metalogéis fossem secas através de liofilização já que não é possível utilizar amostras no estado de gel. O procedimento de liofilização pode gerar alterações na estrutura cristalina dos materiais e, portanto, os resultados de DRX para géis secos devem sempre ser levados em conta com certa cautela.

Materiais cristalinos exibem em seus difratogramas picos estreitos e bem definidos, enquanto que materiais amorfos apresentam bandas largas (STANJEK; HÄUSLER, 2004). A Figura 20 mostra os difratogramas dos géis secos EuIDA 1:1, EuIDA 1:2 e EuIDA 1:3. A presença de picos de difração em todas as amostras indica que em todas elas existem fases cristalinas. A grande quantidade de picos para a amostra EuIDA 1:3 sugere a presença de uma fase de alta complexidade como triclínica ou monoclínica, ou então que há uma mistura de fases. Todas as três amostras possuem ainda uma banda larga em baixo ângulo, com 2θ na região de $4,2^\circ$ até 8° . Isto corresponde a uma distância de 11 \AA a 21 \AA pela lei de Bragg. A presença dessa banda larga mostra que todas as amostras possuem uma fase amorfica.

Nas amostras EuIDA 1:1 e EuIDA 1:2 se observa que os picos estão na mesma posição, o que significa a presença de uma mesma fase nas duas amostras. Tal fase foi buscada no banco de dados COD - *Crystallography Open Database* (GRAŽULIS et al., 2009; HALL-WALLACE; DOWNS, 2003) através do software QualX (ALTOMARE et al., 2015). A fase cristalina encontrada no banco de dados COD correspondente às amostras EuIDA 1:1 e EuIDA 1:2 é a do nitrato de sódio (Ficha nº 9007561). A partir da ficha cristalográfica do nitrato de sódio (PAUL; PRYOR, 1972), o difratograma de pó foi simulado pelo software Mercury (MACRAE et al., 2008) e comparado com o difratograma da amostra EuIDA 1:1 na Figura 21. A presença de nitrato de sódio nos géis secos é explicada pelo uso dos reagentes hidróxido de sódio e ácido nítrico durante a síntese dos géis. Os íons sódio e nitrato que devem estar presentes na água aprisionada pelo gel devem se cristalizar na forma de nitrato de sódio quando o gel é liofilizado.

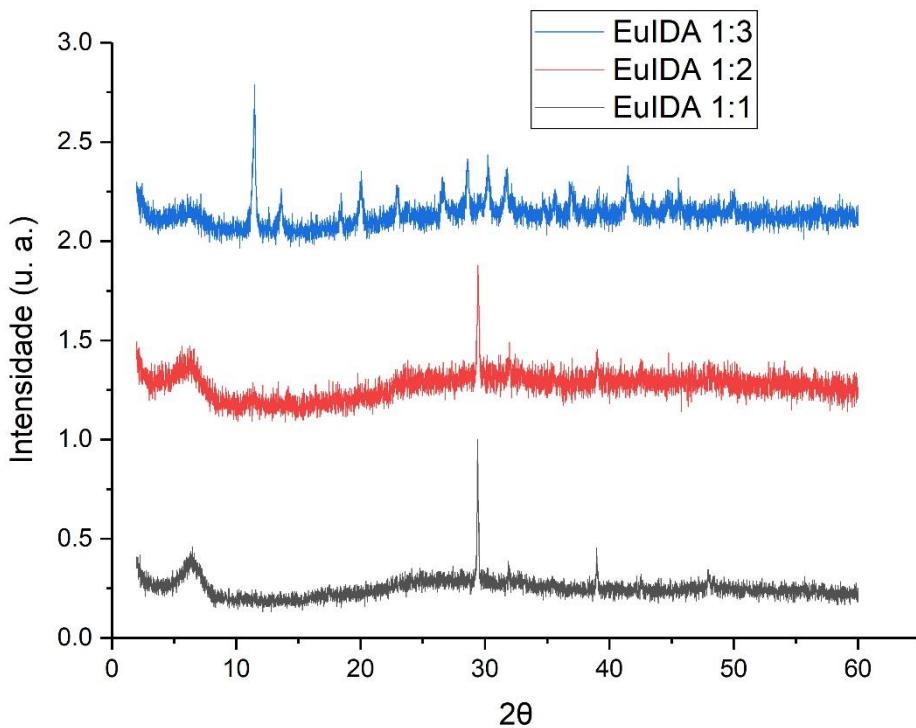


Figura 20 – Difratogramas dos géis secos

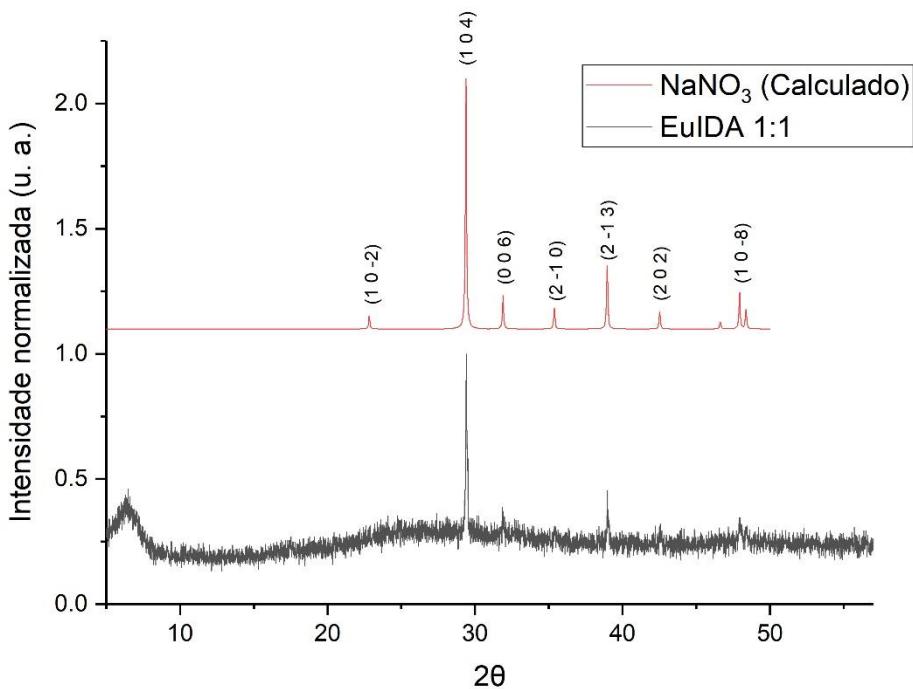


Figura 21 – Comparação do gel seco EuIDA 1:1 com NaNO₃

A fase cristalina do gel seco EuIDA 1:3 não foi encontrada no banco de dados COD. Também não foi possível calcular os parâmetros de rede de sua cela unitária por meio de métodos de primeiros princípios (ALTOMARE et al., 2013; BOULTIF; LOUËR, 2004) devido à baixa intensidade do difratograma, onde muitos picos estão misturados com o ruído. Quando o gel seco EuIDA 1:3 é comparado com seus precursores de síntese, há grande diferenças nos difratogramas, provando que a fase obtida não se trata de um mero excesso de reagentes. Essa comparação é mostrada na Figura 22, onde as intensidades foram normalizadas e equiparadas para facilitar a visualização. Contudo, a intensidade absoluta dos picos do gel EuIDA 1:3 é muito inferior às outras amostras, o que pode ser notado pelo nível de ruído no seu difratograma. Isso mostra que a fase cristalina que está presente nesse material está em uma quantidade reduzida.

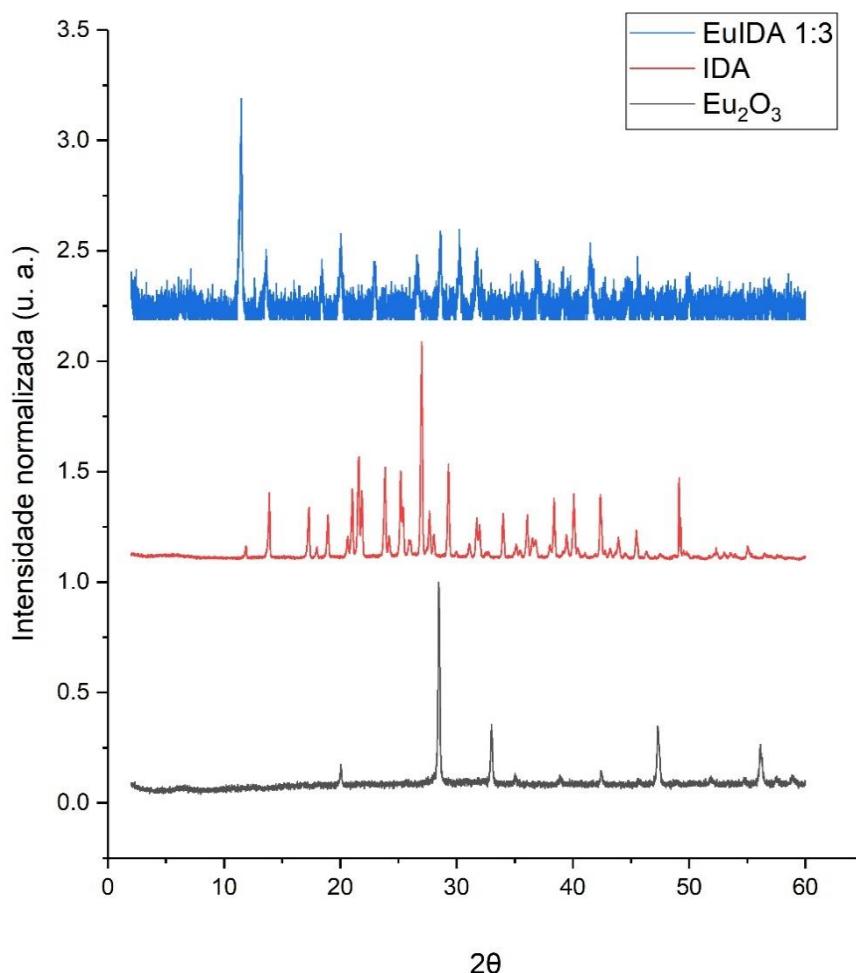


Figura 22 – Comparação do difratograma do gel seco EuIDA 1:3 com seus precursores

4.5 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é baseada no uso de um feixe de elétrons que varre a área a ser analisada ponto a ponto, e os elétrons resultantes da interação do feixe com a amostra são coletados em um detector e essa informação é convertida em uma imagem (GOLDSTEIN et al., 2003). Para o funcionamento do equipamento, é necessário que a câmara onde se localiza a amostra esteja em alto vácuo, evitando que o feixe interaja com umidade ou o ar do ambiente, o que causaria degradação da imagem e danos ao equipamento. Assim, as amostras dos metalogéis precisaram ser liofilizadas para garantir que não haja água na amostra. As Figuras 23-25 mostram as imagens de MEV para os géis secos EulDA 1:1, 1:2 e 1:3. É possível notar em todos os casos que os materiais possuem uma textura fibrosa, o que é esperado de géis. O diâmetro das fibras está além da resolução dessas imagens, porém é possível inferir que o diâmetro é, ao menos, inferior a 100 nm. A Figura 26 foi magnificada digitalmente para melhor exibir essas fibras que compõem o material.

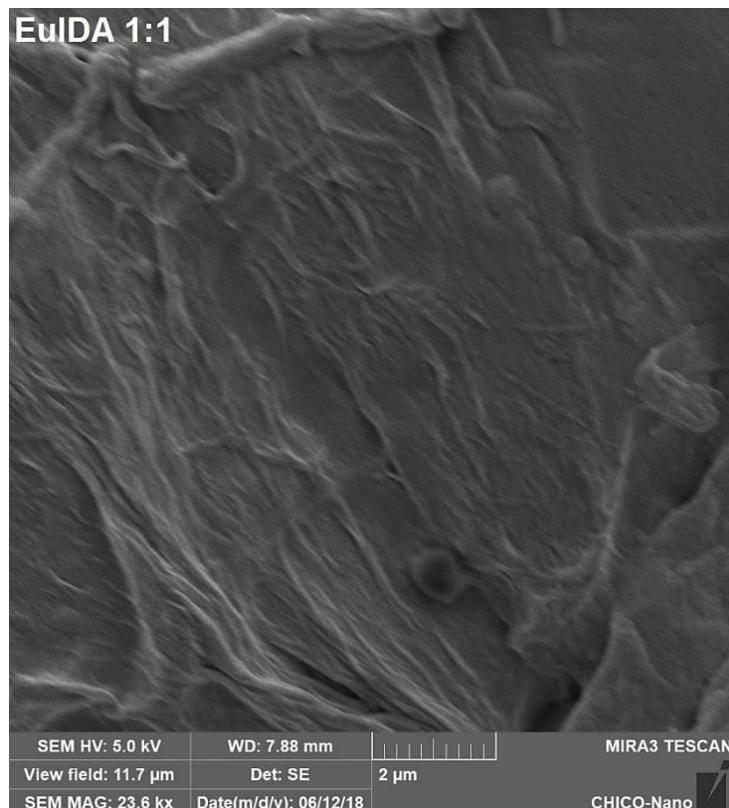
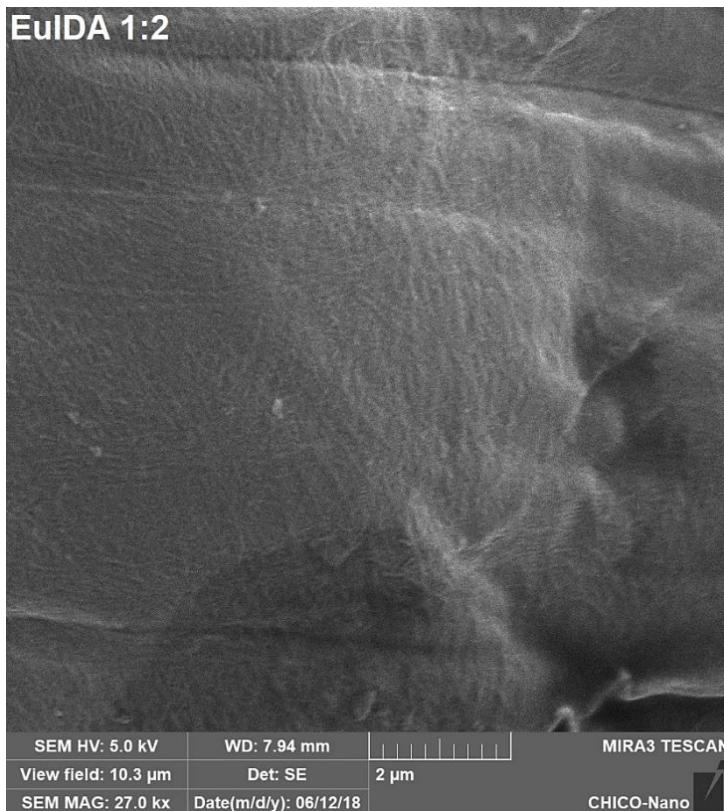
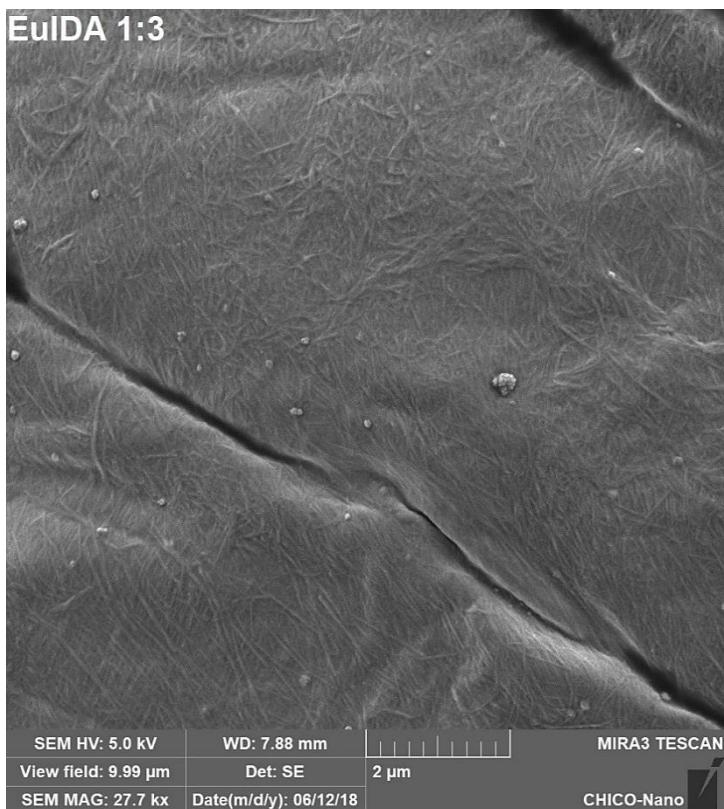


Figura 23 – Imagem de MEV do gel seco EuIDA 1:1

EulDA 1:2**Figura 24 – Imagem de MEV do gel seco EulDA 1:2****EulDA 1:3****Figura 25 – Imagem de MEV do gel seco EulDA 1:3**

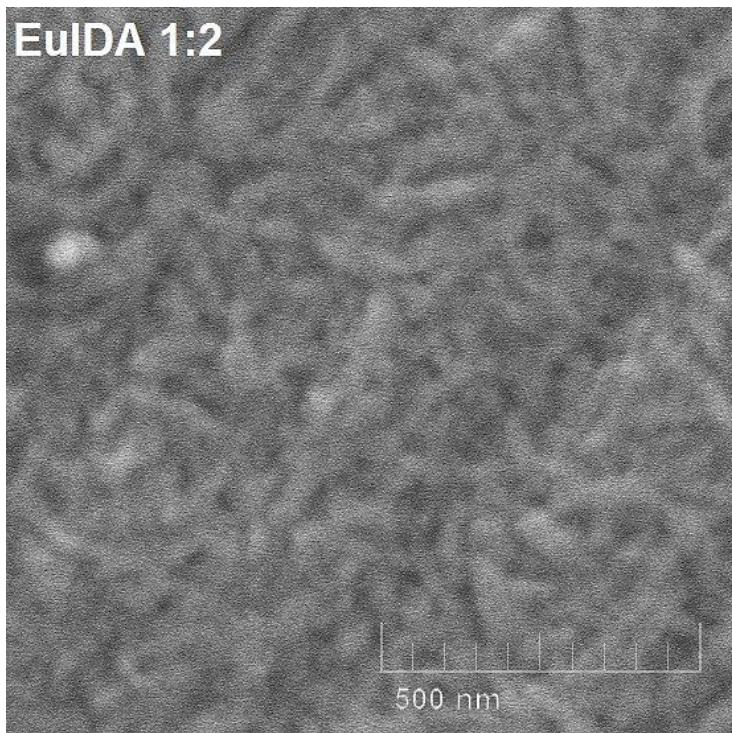


Figura 26 – Imagem de MEV do gel seco EulDA 1:2 com magnificação digital

Apesar do equipamento ser capaz de magnificações ainda maiores, não foi possível aumentar a magnificação para que uma maior quantidade de detalhes das fibras pudesse ser examinada devido à baixa condutividade das amostras. Em amostras condutoras, a perda de elétrons de valência causadas pela alta voltagem de aceleração do equipamento não tem grandes consequências, pois outro elétron do material é capaz de prontamente migrar para a vacância, impedindo o colapso estrutural. No caso de amostras não-condutoras, não há uma grande mobilidade eletrônica e a perda dos elétrons de valência resulta em acúmulo de cargas e degradações do material. Uma forma de proteger amostras não-condutoras é através da metalização com ouro, processo que deposita uma camada condutora de ouro na superfície do material. Entretanto, isso apenas minimiza o problema pois essa camada precisa ser muito fina para que os detalhes e estruturas finas do material permaneçam observáveis (ECHLIN, 2009).

Em algumas imagens obtidas dos metalogéis, algumas partículas foram encontradas depositadas sobre o gel. Na Figura 27, tais partículas podem ser observadas como pontos mais escuros. Através da técnica de difração de raios X, se constatou a presença de cristais de nitrato de sódio nas amostras devido a evaporação do solvente

que levou os íons sódio e nitrato presentes na solução a se cristalizarem. Assim, as partículas observadas na Figura 27 devem corresponder a estes cristais.

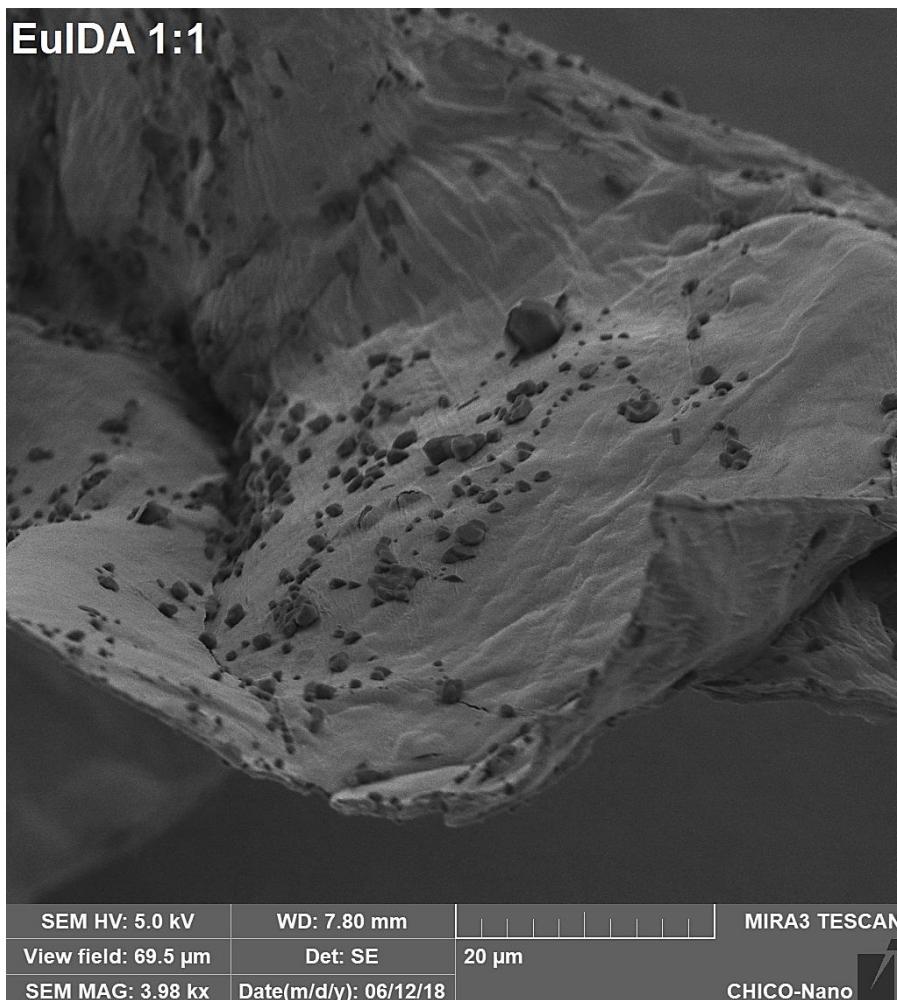


Figura 27 – Imagem de MEV do gel seco EulDA 1:1 revelando a presença de cristais de nitrato de sódio

4.6 Espalhamento de raios X de baixo ângulo

A técnica de espalhamento de raios X de baixo ângulo, conhecida por sua sigla em inglês, SAXS, é usada para estudar estruturas na escala manométrica através da intensidade de espalhamento de raios X em função do ângulo, focando em ângulos próximos a 0. Essa técnica é comumente usada para extrair informações como tamanho e forma de partículas, raio de giração, peso molecular, entre outras (YU et al., 2013). Uma grande vantagem dessa técnica na caracterização de géis é que é não é necessário secar o gel para a análise, de modo que as informações obtidas na medida corresponderão ao gel em seu estado original. A Figura 28 mostra as curvas de SAXS obtidas para os géis EuIDA 1:1, 1:2 e 1:3. Nesta Figura, o eixo horizontal está representado na forma do vetor de espalhamento q , sendo esta forma de mais comum utilização do que o ângulo incidente. O vetor de espalhamento q e o ângulo incidente estão relacionados pela expressão:

$$q = \frac{4\pi \operatorname{sen}(\theta)}{\lambda} \quad (15)$$

Onde λ é o comprimento de onda do feixe incidente e θ é o ângulo incidente.

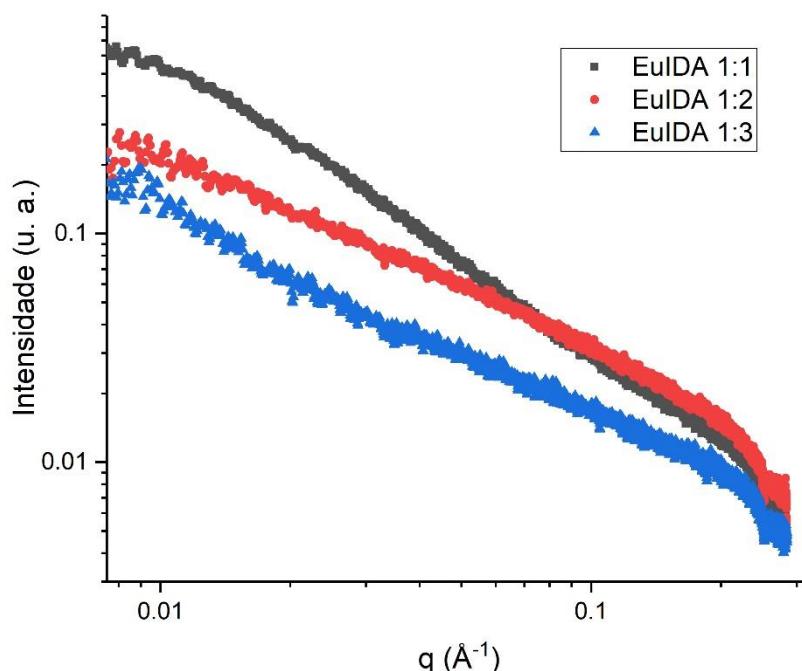


Figura 28 – Curvas de SAXS para os géis EuIDA 1:1, 1:2 e 1:3

Uma das informações que pode ser extraída de forma bem direta das curvas SAXS é como a intensidade decai para os valores iniciais de q . Numa estrutura globular ou esférica, a intensidade do espalhamento decai proporcionalmente a q^0 . Em estruturas cilíndricas ou predominantemente unidimensionais, a intensidade do espalhamento decai proporcionalmente a q^{-1} . Já em estruturas predominantemente bidimensionais ou lamelares, a intensidade para os valores mais baixos de q decai em função de q^{-2} (POROD, 1982). A Figura 29 mostra a curva de SAXS do gel EulDA 1:3 sobreposta com curvas de decaimento proporcionais a q^0 , q^{-1} e q^{-2} . Facilmente se percebe que os pontos experimentais do gel EulDA 1:3 possuem uma concordância muito maior com um decaimento em função de q^{-1} do que com os outros dois tipos, indicando que se trata de uma estrutura unidimensional, como é esperado para uma fibra de gel. Isso prova que o padrão de fibras observado em imagens de MEV não é um artefato do processo de liofilização, já o que o material também apresenta fibras em seu estado original.

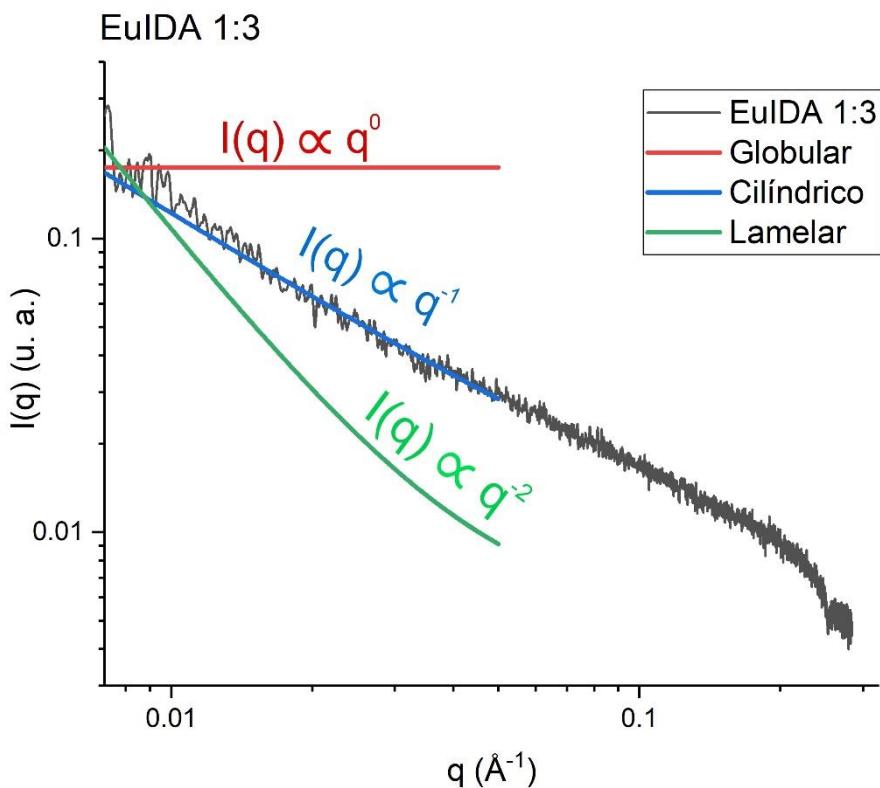


Figura 29 – Curva de SAXS do gel EuLDA 1:3 contrastado com curvas para estruturas de diferentes formatos

Assim como o gel EuIDA 1:3, os géis EuIDA 1:1 e EuIDA1:2 também apresentam um decaimento para valores iniciais de q próximo de q^{-1} . Realizando um fitting da potência de decaimento de todos os géis na região inicial da curva, precisamente para valores de q entre $0,0072 \text{ \AA}^{-1}$ e $0,05 \text{ \AA}^{-1}$, se encontram os seguintes valores de potência: -1,30 para EuIDA 1:1, -0,86 para EuIDA 1:2 e -1,00 para EuIDA 1:3. O gel EuIDA 1:3 foi o que apresentou um comportamento mais próximo da previsão teórica para cilindros. Os outros dois géis apresentaram algumas divergências que podem ser causadas pela interação entre diferentes fibras. Efeitos de interação interestrutura causam influência na curva de SAXS, principalmente em valores mais baixos de q , que estão relacionados a distâncias maiores. De modo análogo à difração de raios X, onde o ângulo de difração pode ser relacionado a uma distância d através da lei de Bragg, um valor de q pode ser convertido para um valor de distância d através da relação:

$$d = \frac{2\pi}{q} \quad (16)$$

Onde é possível perceber que valores baixos de q estão associados a valores altos de d .

A intensidade do espalhamento de raios X em função de q para uma determinada estrutura pode ser descrita como um produto de duas funções:

$$I(q) = F(q) S(q) \quad (17)$$

Onde $I(q)$ é a intensidade observada, $F(q)$ é o fator de forma e $S(q)$ é o fator de estrutura. O fator de forma só depende do formato da estrutura enquanto que o fator de estrutura está relacionado a interações interestruturais. Em amostras onde não há uma forte interação entre estruturas como em soluções diluídas ou sistemas com partículas que tendem a não se agregar, o fator de estrutura pode ser muitas vezes desprezado. Além disso, o fator de estrutura é mais relevante em valores baixos de q . Em valores mais altos de q , o fator de estrutura se aproxima gradualmente de 1, de modo que a intensidade observada passa a depender somente do fator de forma (POROD, 1982). Para uma estrutura cilíndrica, o fator de forma pode ser descrito (GUINIER; FOURNET, 1955) como:

$$F(q, \alpha) = \frac{1}{\pi R^2 L} C^2(q, \alpha) \sin(\alpha) \quad (18)$$

Em que:

$$C(q, \alpha) = 2(\Delta\rho)\pi R^2 L \frac{\sin(q \frac{1}{2}L \cos(\alpha))}{q \frac{1}{2}L \cos(\alpha)} \frac{J_1(q R \sin(\alpha))}{q R \sin(\alpha)} \quad (19)$$

Onde R é o raio do cilindro, L é o comprimento do cilindro, α é o ângulo de orientação do cilindro, $\Delta\rho$ é o contraste (densidade de espalhamento), J_1 é a função de Bessel de ordem 1. Esta equação vale apenas para um cilindro com ângulo de orientação α em relação ao vetor q. Num sistema onde os cilindros estão com ângulos de orientação aleatórios (como é o caso), é preciso levar em conta as contribuições de cilindros em todos os ângulos possíveis, integrando a função C de 0 até 90°, de modo que a nova função C_r passe a depender somente de q ao invés de q e α :

$$C_r^2(q) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} C^2(q, \alpha) \sin(\alpha) d\alpha \quad (20)$$

Tal que o fator de forma para um cilindro com orientação aleatória torna-se:

$$F(q) = \frac{1}{\pi R^2 L} C_r^2(q) \quad (21)$$

O fitting dessa função foi realizada para as curvas de SAXS dos metagéis com auxílio do software Sasview. Outros géis supramoleculares foram ajustados para modelos cilíndricos ou derivados (como um cilindro oco, ou cilindro flexível) (ABREU et al., 2014; DRAPER; ADAMS, 2018; HUANG et al., 2005; JEONG et al., 2005). Como o comprimento da fibra deve estar fora da faixa de q medida no experimento, foi atribuído um valor arbitrário de comprimento de 10000 Å, que representa, na prática, um cilindro “infinitamente longo” onde $L \gg R$. O valor de $\Delta\rho$ não é relevante para a solução do problema pois trata-se apenas de uma constante multiplicativa e o fitting pode ser escalado para compensá-la. Além disso, o fator de estrutura $S(q)$ está sendo desconsiderado nesse tratamento pois este é um parâmetro de alta complexidade e seria necessário um estudo dedicado para sua determinação. Para compensar o desconhecimento desse fator, apenas valores de q acima de 0,05 Å⁻¹ foram utilizados no input do ajuste, desprezando informações estruturais maiores que 125 Å. Por fim, é assumido que os valores para diâmetro de cada amostra são monodispersos. A Figura 30 ilustra a forma geral de curvas para cilindros (infinitamente longos) com diferentes diâmetros e os compara com os pontos experimentais do gel EuIDA 1:2. Os resultados dos ajustes propriamente ditos são exibidos nas Figuras 31-33.

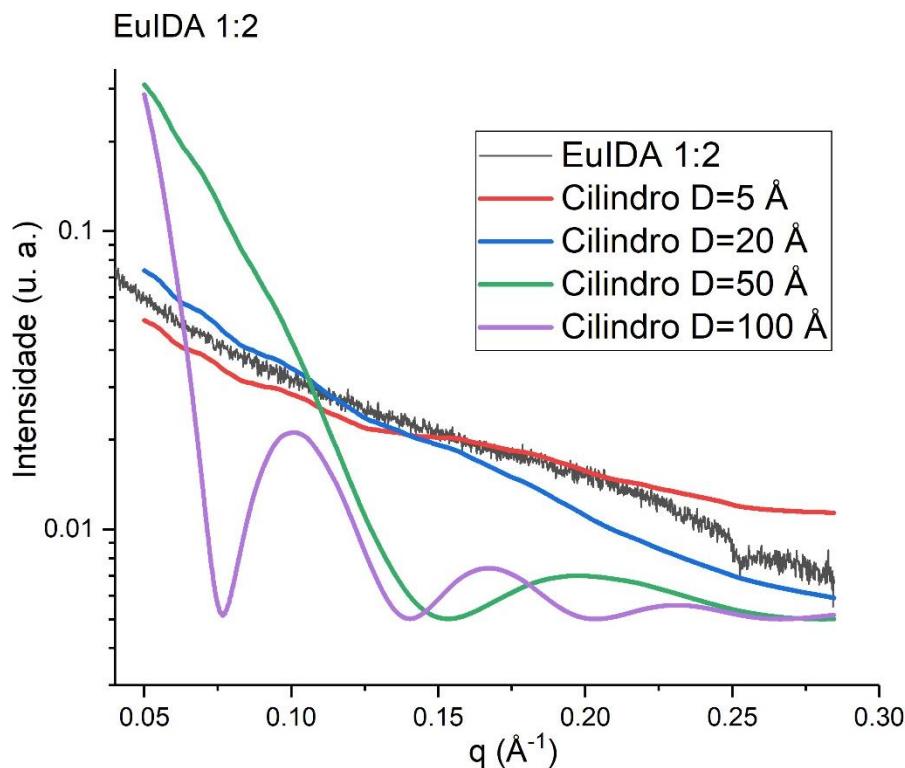


Figura 30 – Curva de SAXS do gel EuIDA 1:2 comparada com modelos cilíndricos de comprimento infinito e com diferentes diâmetros D

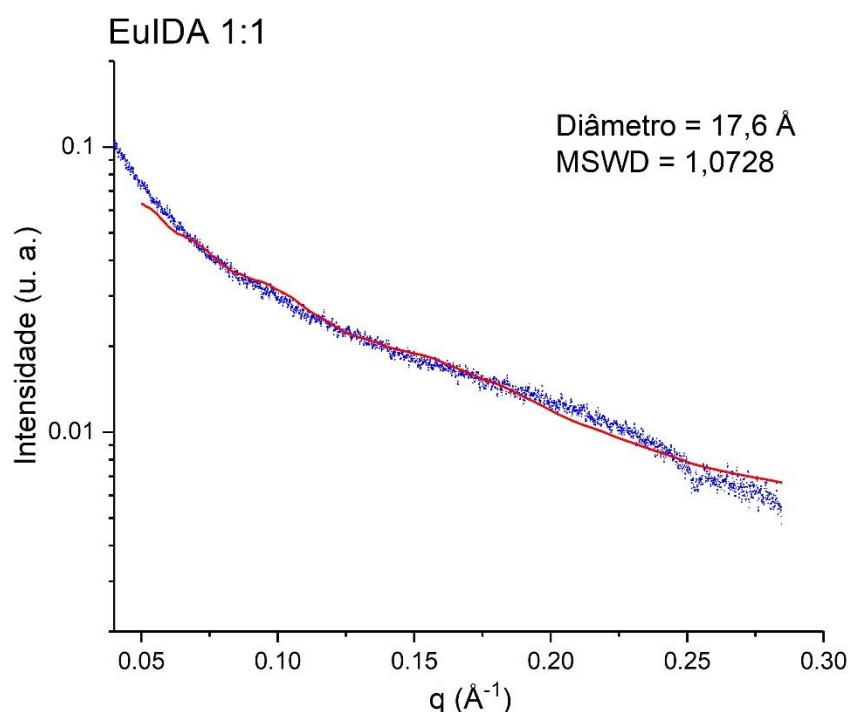


Figura 31 – Ajuste do modelo cilíndrico para a curva de SAXS do gel EuIDA 1:1

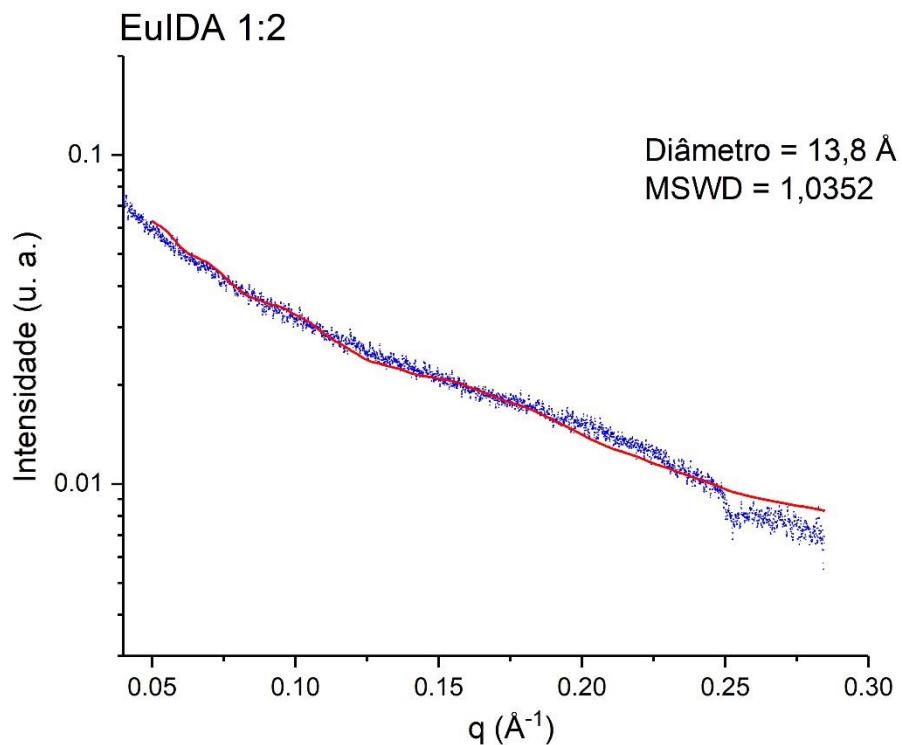


Figura 32 – Ajuste do modelo cilíndrico para a curva de SAXS do gel EuIDA 1:2

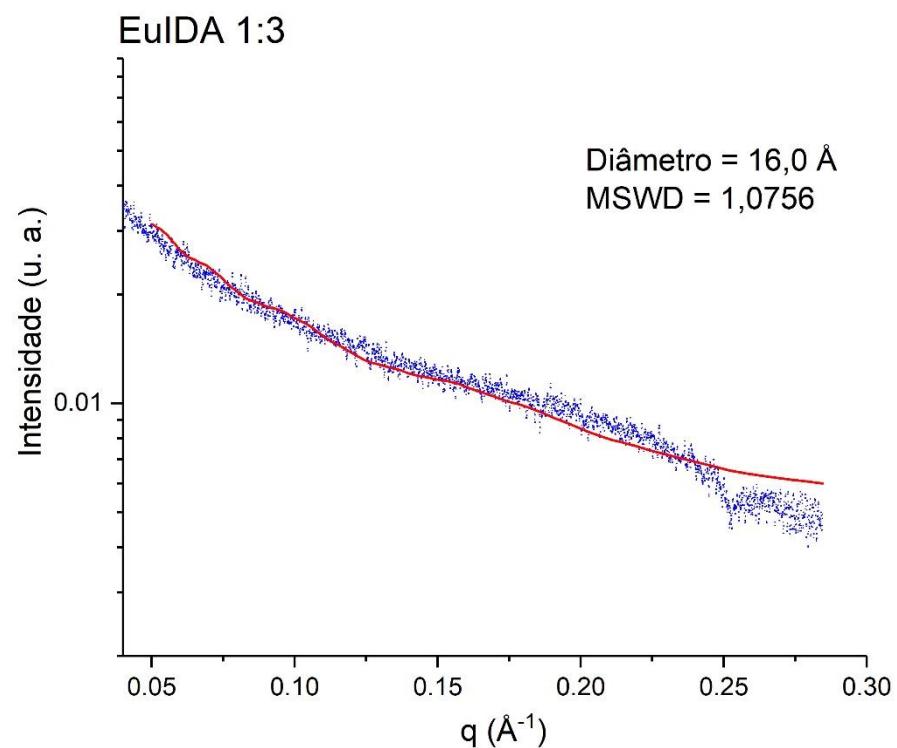


Figura 33 – Ajuste do modelo cilíndrico para a curva de SAXS do gel EuIDA 1:3

Como se pode notar na Figura 30, para valores de diâmetro maiores, como 50 Å ou 100 Å, a forma da curva toma formas bastante diferentes. Contudo, para valores pequenos de diâmetro, como 20 Å ou menos, as mudanças na forma da curva são mais sutis, aumentando a margem de erro. Os valores obtidos de diâmetro no ajuste do modelo cilíndrico de comprimento infinito para os géis EuIDA 1:1, 1:2 e 1:3 foram, respectivamente, 17,6, 13,8 e 16,0 Å. Como mencionado acima, para valores pequenos de diâmetro há uma grande margem de erro pois as curvas do modelo não sofrem muitas alterações, por isso esses resultados devem ser interpretados com cautela. Além disso, a aproximação de que o fator estrutural $S(q) = 1$ para todo q , que foi assumida neste tratamento, pode levar a erros consideráveis já que as amostras estão com uma concentração alta de gel. Foi necessário usar uma concentração mais alta para compensar a baixa potência da fonte de raios X do equipamento de SAXS de bancada. Para equipamentos de SAXS que usam um sincrotron para gerar os raios X, a relação sinal/ruído é muito mais alta e, portanto, amostras com concentrações muito baixas podem ser medidas. De toda forma, a ordem de grandeza dos valores encontrados de diâmetro para os géis através da técnica de SAXS é certamente muito menor do que as fibras que foram observadas por imagens de MEV. Assim, o que se está sendo observado nas medidas de SAXS deve se tratar de fibrilas, subestruturas que se agregam para formar as fibras.

4.7 Espectrometria de massa

A espectrometria de massa é uma técnica em que amostras são ionizadas e sua razão massa/carga é medida. Uma das variantes dessa técnica é a MALDI-TOF, sigla em inglês para ionização e dessorção a laser assistida por matriz com detecção do tipo tempo de voo. Este tipo de ionização utiliza uma substância com grande capacidade de absorver luz ultravioleta e converte-la em energia térmica. Essa substância, denominada matriz, é depositada na superfície em grande excesso junto ao analito e, ao ser atingida por um pulso de laser (geralmente na região UV), evapora e arrasta consigo moléculas do analito, que acabam sendo ionizadas no processo. Um grande diferencial dessa técnica é que ela é considerada de ionização suave, isto é, onde o analito sofre pouca ou nenhuma fragmentação pois a matriz protege o analito da irradiação direta do laser (HOSSEINI; MARTINEZ-CHAPA, 2017).

Os espectros de massas dos géis são mostrados na Figura 34 e com maior magnificação na Figura 35. Foi observado uma grande quantidade de picos na região para razões massa carga abaixo de 1000. Em géis poliméricos, é comum se observar picos em regiões de alta razão massa/carga como 5000 ou 10000 (PUGLISI et al., 2002), e esses picos geralmente estão acompanhados de muitos outros de massa semelhante, gerando bandas bastante largas devido a variada distribuição de tamanhos em polímeros. Já géis supramoleculares, por outro lado, apresentam picos mais isolados (HUI; YU; MACLACHLAN, 2007). Com base nisto, é possível afirmar que o espectro de MALDI-TOF dos metalogéis deste estudo está em maior concordância com o esperado para um gel supramolecular. Muitos dos picos observados são comuns aos três géis analisados como m/z : 529,9, 550,5, 656,0, 718,0, 739,9, 800, 868,0, 951,0, 1056,0 e 1162,0. Isto sugere que os géis possuem compostos de fórmula igual ou muito parecida, e que maiores diferenças entre eles podem estar ocorrendo no escopo do arranjo das estruturas supramoleculares. Picos na região abaixo de 500 são de difícil distinção devido a grande quantidade de picos da matriz nessa região.

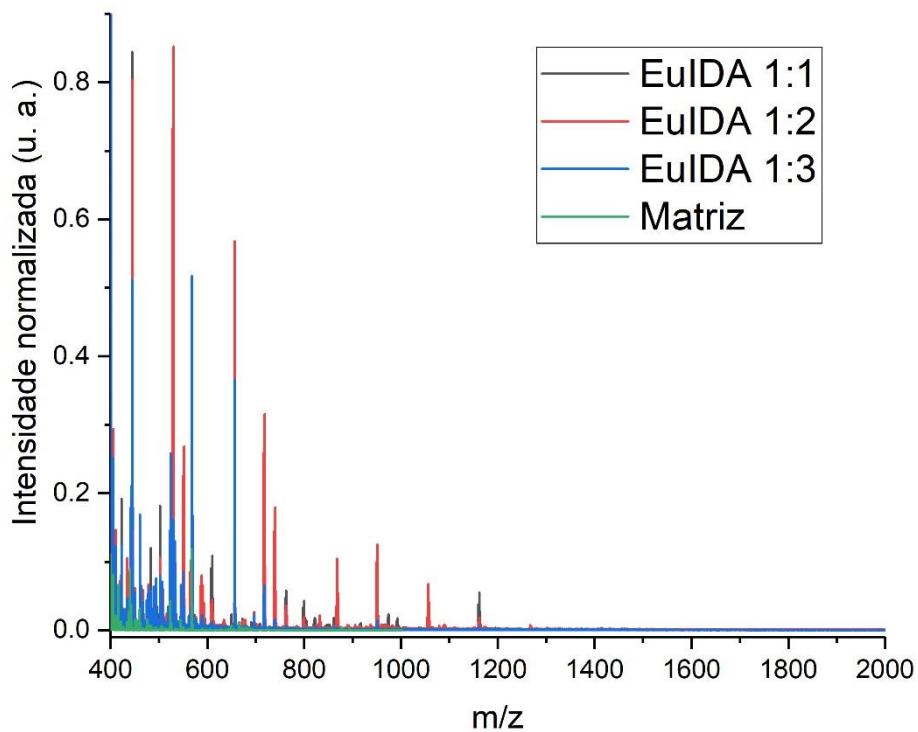


Figura 34 – Espectros de massa dos géis EuIDA 1:1, 1:2 e 1:3

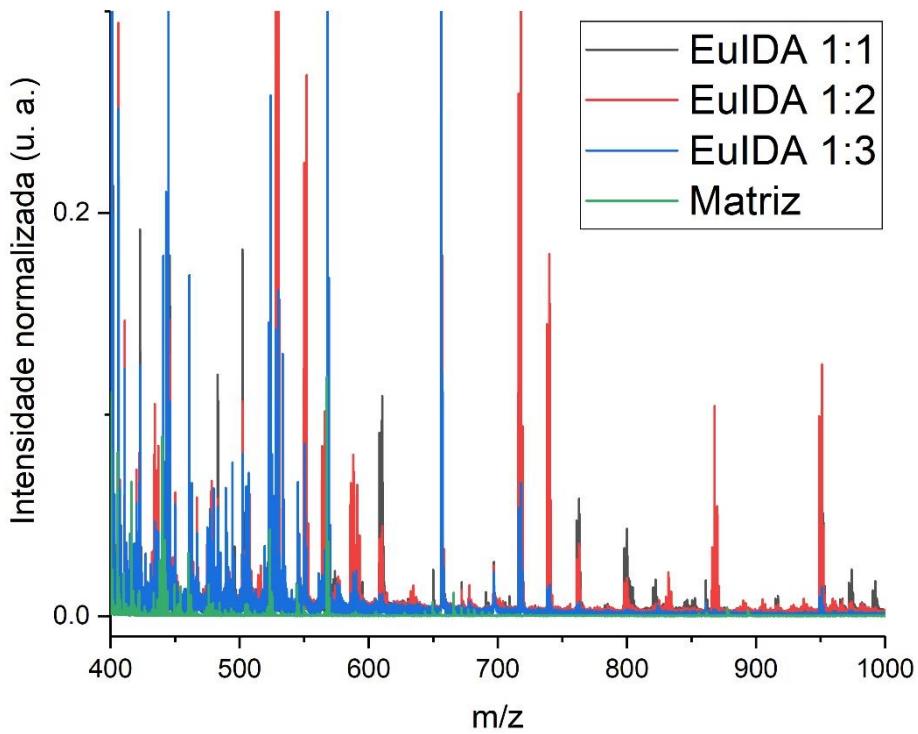


Figura 35 – Espectros de massa dos géis EuIDA 1:1, 1:2 e 1:3 (magnificado)

4.8 Reometria

As propriedades reológicas dos metalogéis deste estudo foram examinadas através de testes rotacionais e oscilatórios. Através dos testes rotacionais, foi verificado como a tensão de cisalhamento varia de acordo com da taxa de deformação, como mostra a Figura 36. Pelas curvas, percebe-se que, quanto menor é o teor de IDA nos géis, maior é a tensão de cisalhamento necessária para provocar um mesmo grau de deformação. Contudo, a amostra EulDA 1:1,5 apresenta um desvio da tendência geral. Uma outra observação importante é que a tensão de cisalhamento aumenta em função da taxa de deformação de uma forma não-linear, revelando que estes materiais são, do ponto de vista reológico, fluidos não-Newtonianos. O coeficiente angular das curvas mostradas na Figura 36 representa a viscosidade, função que também varia em função da taxa de deformação já que a tensão de cisalhamento cresce de modo não-linear. O comportamento da viscosidade em função da taxa de deformação é mostrado na Figura 37.

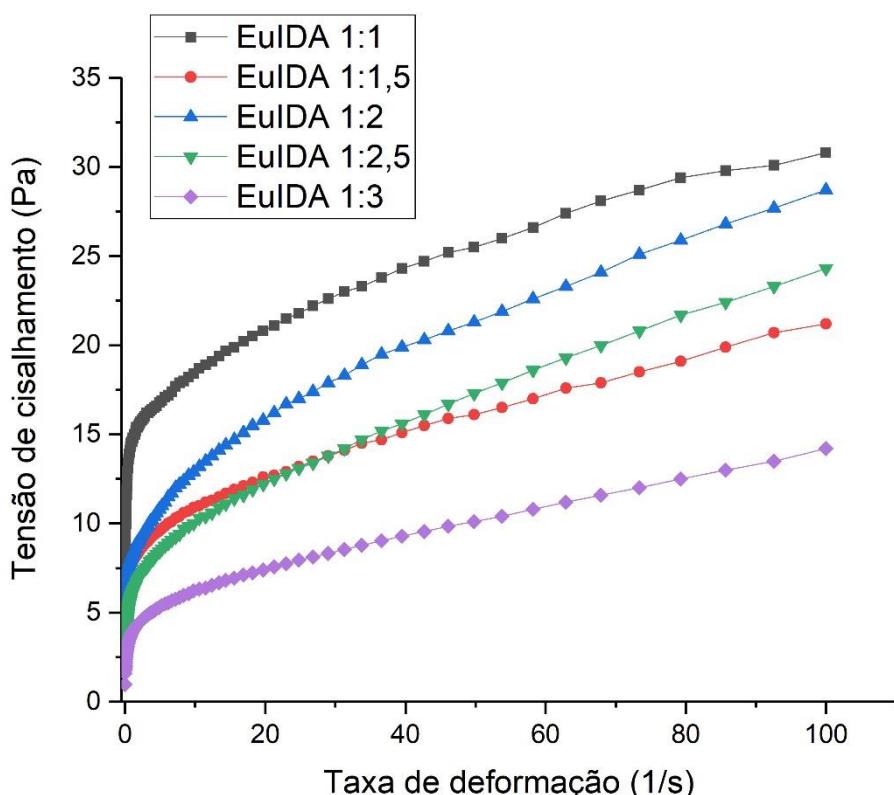


Figura 36 – Variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os géis EulDA

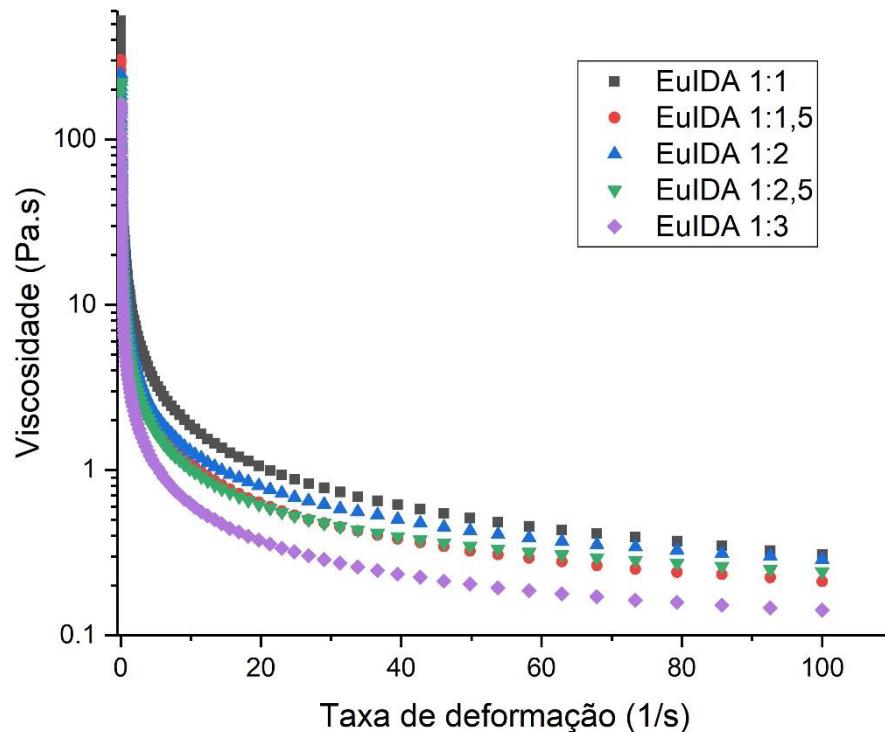


Figura 37 – Variação da viscosidade em função da taxa de deformação para os géis EulDA

A diminuição da viscosidade em função da taxa de deformação é uma característica de dois tipos de fluidos: os pseudoplásticos e os fluidos de Hershel-Bulkley. A diferença entre essas duas classes está baseada na tensão inicial. Fluidos de Hershel-Bulkley só sofrem deformação quando a tensão de cisalhamento ultrapassa um certo limiar, enquanto que fluidos pseudoplásticos sofrem deformação imediatamente assim que uma tensão de cisalhamento, mesmo que infinitesimal, seja aplicada. No caso dos metalogéis deste estudo, as medidas experimentais têm um alcance limitado e assim, para se determinar se estes materiais possuem ou não uma tensão inicial, é realizada uma extrapolação dos pontos experimentais. Para os pontos experimentais de taxa de deformação muito pequena ($<0,1\text{ s}^{-1}$), a curva se comporta moderadamente como uma reta e, portanto, foram feitos ajustes de equações de reta destes pontos para se obter os valores em que as curvas interceptariam o eixo vertical, como mostra a Figura 38.

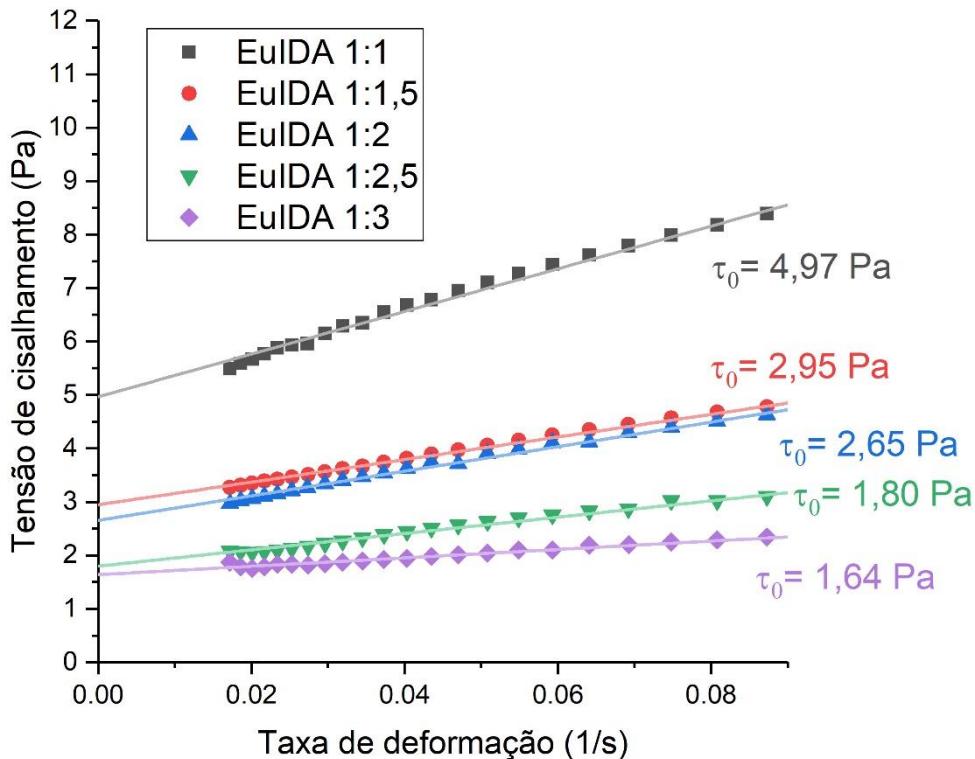


Figura 38 – Retas de extração dos pontos experimentais para obtenção dos valores de tensão inicial dos metalogéis

Através da projeção das retas até o eixo vertical, os valores encontrados de tensão inicial τ_0 estão apresentados na Figura 38. Como todos os τ_0 calculados tratam-se de valores positivos, pode-se afirmar que todos os metalogéis produzidos são considerados fluidos de Hershel-Bulkley. Tomando-se proveito dos valores de tensão inicial, foi realizado o fitting da equação de Hershel-Bulkley para a obtenção dos outros dois parâmetros, o índice de consistência e o índice de comportamento. A equação que descreve os fluidos de Hershel-Bulkley é:

$$\tau(\gamma) = \tau_0 + K\gamma^n \quad (22)$$

Onde τ_0 é a tensão inicial. γ é a taxa de deformação. K é o índice de consistência e n é o índice de comportamento. Os resultados dos ajustes são mostrados na Tabela 2 e na Figura 39.

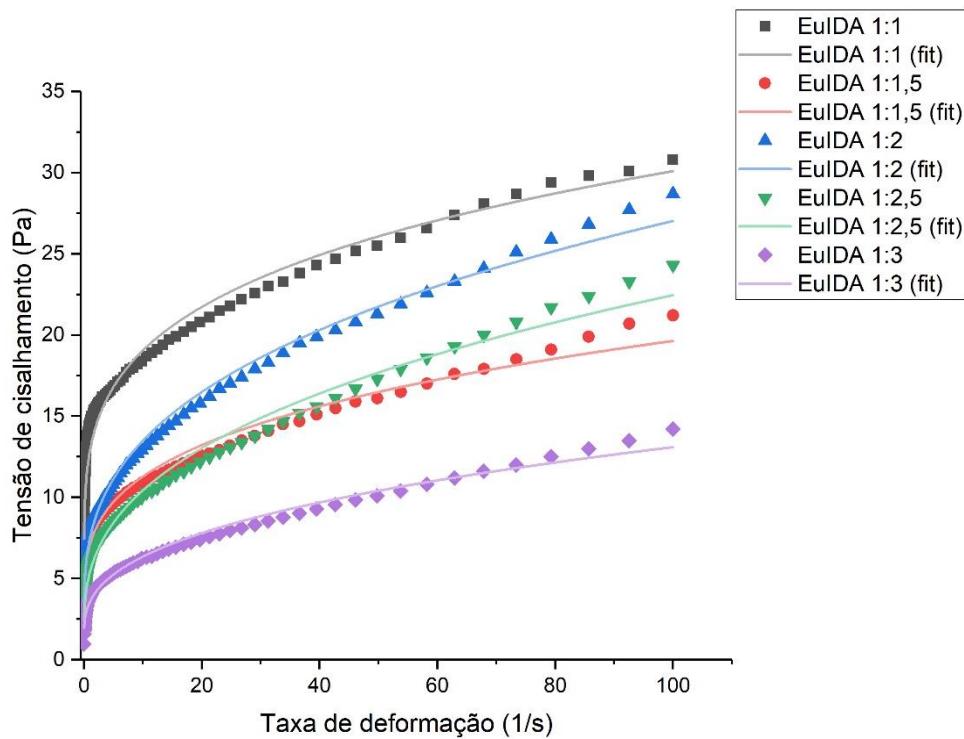


Figura 39 – Variação da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação para os géis EuIDA. Pontos representam dados experimentais e linha contínua representa o modelo de Hershel-Bulkley

Tabela 2 – Parâmetros obtidos através do ajuste do modelo Hershel-Bulkley para os dados experimentais de reometria dos géis EuIDA

Amostra	Tensão inicial (Pa)	Índice de consistência K (Pa.s)	Índice de comportamento n	R^2
EuIDA 1:1	4,97	7,89	0,251	0,96088
EuIDA 1:1,5	2,95	4,16	0,301	0,97970
EuIDA 1:2	2,65	4,83	0,351	0,98980
EuIDA 1:2,5	1,80	3,61	0,379	0,98978
EuIDA 1:3	1,64	1,94	0,385	0,99115

Os metalogéis EuIDA apresentam uma boa concordância com os modelos de Hershel-Bulkley. A viscosidade dos materiais decresce gradualmente quando uma maior

quantidade de IDA é utilizada na síntese (Figura 37). Uma exceção ao padrão de gradualidade é o gel EulDA 1:1,5. Não há um motivo especial pelo qual ele se comporta de modo diferenciado, sendo necessário repetir a medida para que se tome melhores conclusões. O índice de consistência K está relacionado com a viscosidade, sendo numericamente igual a esta para fluidos Newtonianos (RAO, 2007). No caso dos metalogéis, o índice de consistência é maior para géis com menor teor de IDA. O índice de comportamento n mede o grau de idealidade dos fluidos. Fluidos ideais (Newtonianos) apresentam $n = 1$. Quanto mais distante de 1 for o valor de n , mais o fluido se comporta de modo não-Newtoniano. Quanto menor o teor de IDA, mais distante é o metalogel de um fluido Newtoniano. Portanto, o gel EulDA 1:1 é o que experimenta o fenômeno de mudança de viscosidade em função da deformação de modo mais intenso entre os géis por ter o menor valor de n . A tensão inicial τ_0 , característica clássica dos fluidos de Hershel-Bulkley, também varia de gel para gel. Géis com uma quantidade menor de IDA possuem uma tensão inicial maior.

Os testes reométricos oscilatórios fornecem informações sobre o caráter viscoelástico do material por meio da obtenção de parâmetros como o módulo de armazenamento G' e o módulo de dissipação G'' . Os valores medidos destes dois módulos para os metalogéis EulDA são exibidos na Figura 40. Os valores de G' encontrados foram, em geral, superiores aos de G'' para a faixa de frequência angular examinada. Esta predominância de G' sobre G'' é uma característica dos géis. Uma exceção a esse comportamento é o gel EulDA 1:3 em que G'' é superior a G' para frequências abaixo de 12 rad/s. Géis supramoleculares robustos apresentam G' e G'' com pouca dependência da frequência angular (DAWN; KUMARI, 2018). O gel EulDA 1:1 é o que apresenta módulos com menor variação em função da frequência angular. Por outro lado, o gel EulDA 1:3 se mostra muito mais dependente da frequência e os demais géis apresentam um comportamento intermediário entre esses dois extremos. Além disso, uma outra característica de géis supramoleculares robustos é que haja um grande espaçamento entre os valores de G' e G'' . Mais uma vez, o gel EulDA 1:1 é o que apresenta o maior distanciamento entre os módulos G' e G'' e essa distância é reduzida gradualmente entre as amostras a medida que se aumenta o teor de IDA no gel. A Figura 41 ajuda a ilustrar essa observação ao mostrar como o parâmetro $\tan(\delta)$, que é calculado

como a razão entre G'' e G' , varia em função da frequência angular. A $\tan(\delta)$ também é uma medida da capacidade de amortecimento do material.

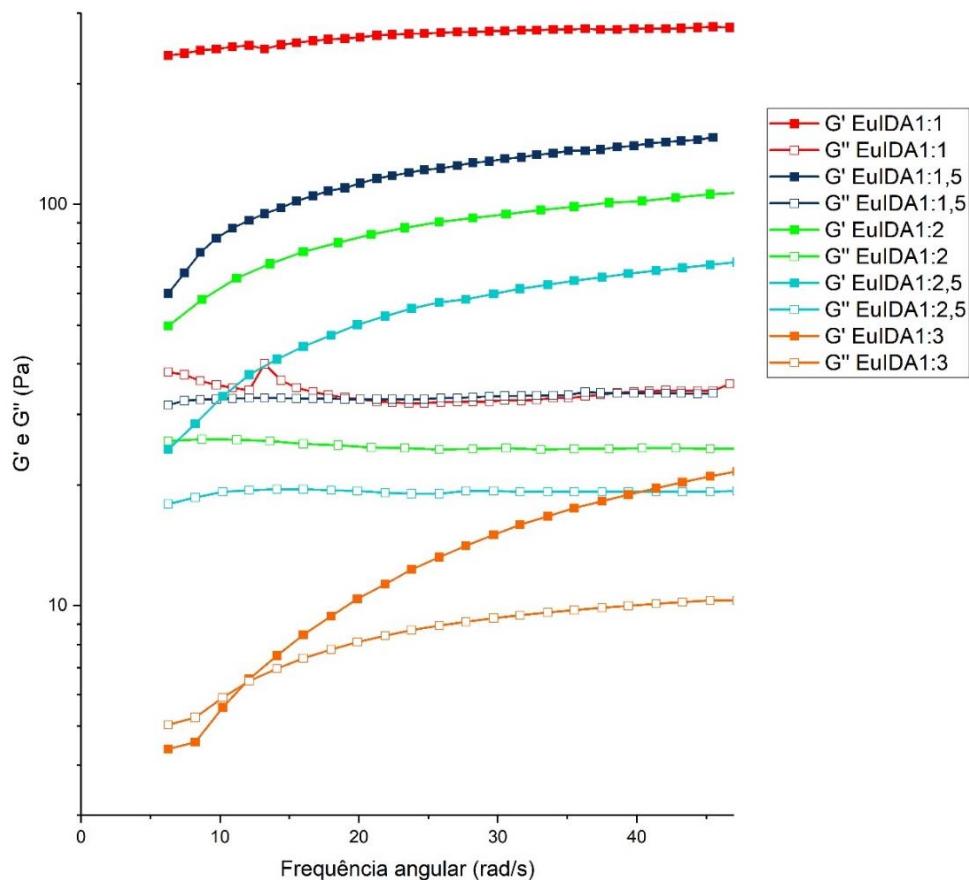


Figura 40 – Módulo de armazenamento G' e módulo de dissipação G'' para os géis EulDA

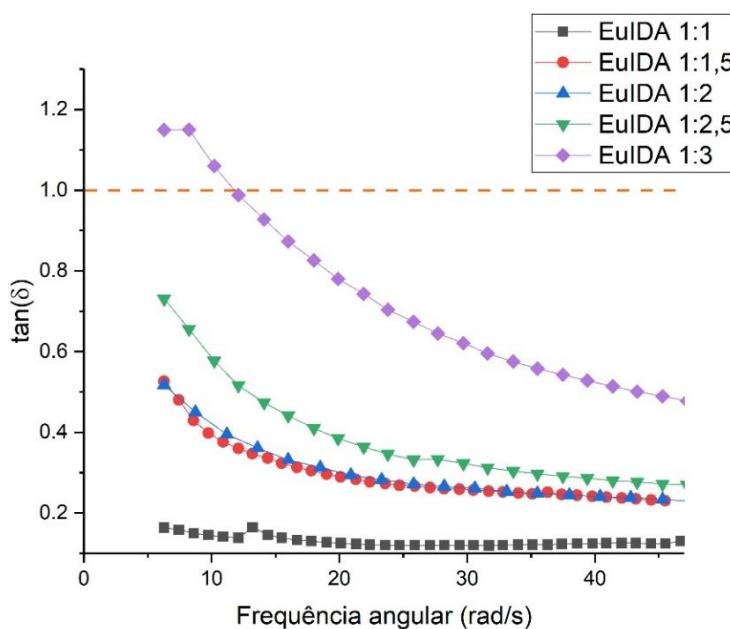


Figura 41 – Variação da $\tan(\delta)$ em função da frequência angular para os géis. Linha tracejada laranja representa o “ponto de gel”, onde há o cruzamento de G' e G''

A viscosidade complexa, que é aquela obtida através de medidas de reometria oscilatória, também foi obtida nesse experimento, e seu módulo é mostrado na Figura 42. Assim como a viscosidade comum, a viscosidade complexa é maior para o EuIDA 1:1 e diminui gradualmente a medida que a proporção de IDA aumenta no gel. Para todos os géis, a viscosidade complexa sofre uma diminuição com o aumento da frequência angular.

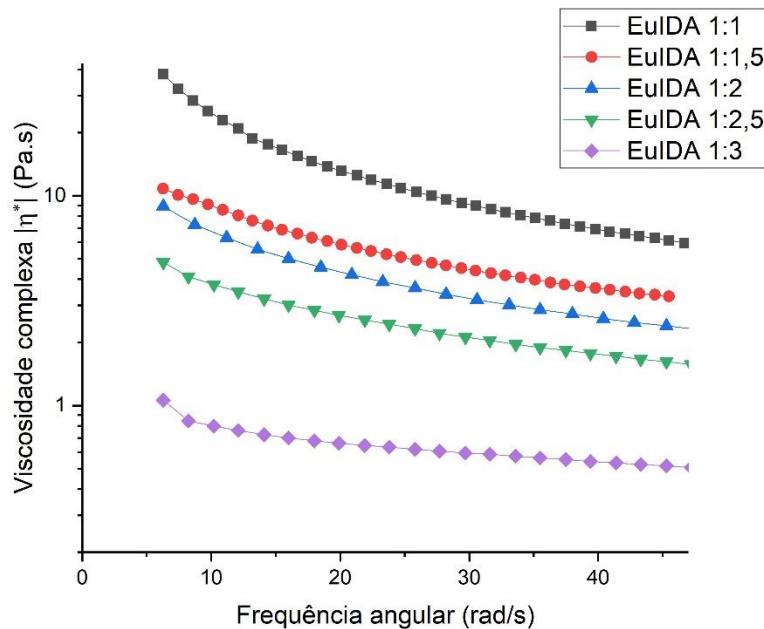


Figura 42 – Módulo da viscosidade complexa em função da frequência angular para os metagéis de EuIDA

Uma outra grandeza obtida pelos testes oscilatórios é o módulo de cisalhamento complexo G^* , que está relacionado à resistência total do material em sofrer deformações, sejam elas reversíveis, como as elásticas, ou irreversíveis, como as viscosas. Para os metagéis EuIDA, o módulo de cisalhamento complexo tem grande correlação com a proporção de IDA no material. Quanto maior o teor de IDA, maior o valor de $|G^*|$ como mostra a Figura 43. Também é observado que para todos os géis, $|G^*|$ cresce em função da frequência.

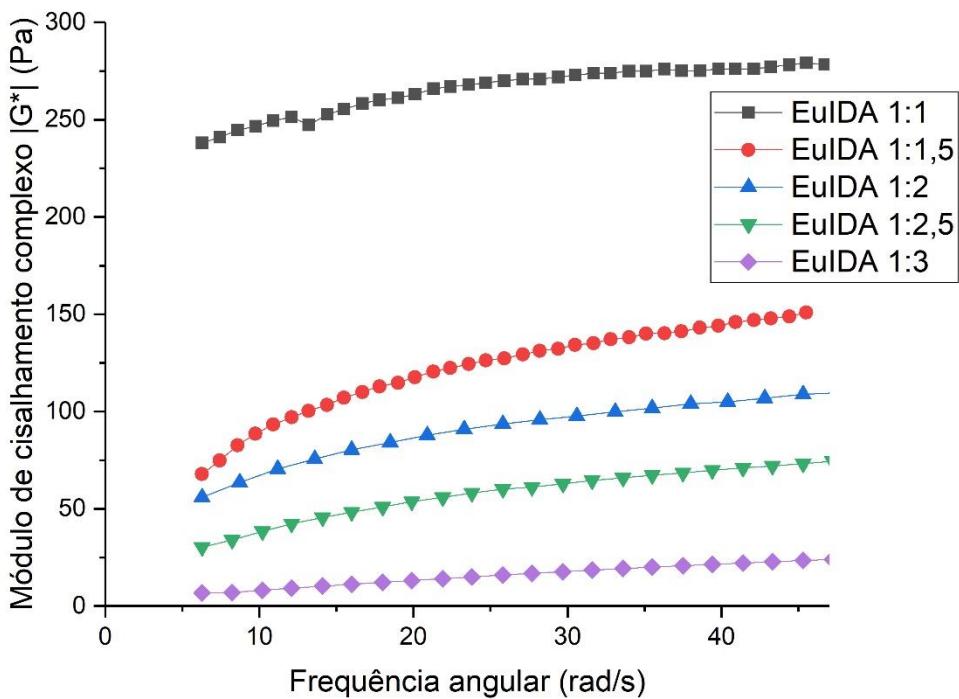


Figura 43 – Módulo de cisalhamento complexo dos géis EulDA

Todos os parâmetros reológicos medidos nesse estudo apresentaram alta dependência da composição do material. Isso mostra que, através do controle da proporção dos reagentes, é possível ter um controle preciso de propriedades reológicas do produto final, de modo que esse produto apresente propriedades específicas para uma determinada aplicação. Além disso, pelo fato destes metagéis se comportarem como fluidos de Hershel-Bulkley, há uma diminuição da viscosidade mediante aumento da tensão de cisalhamento, o que é importante para que géis possam ser considerados injetáveis, de modo que a pressão do êmbolo faça a viscosidade diminuir, permitindo que o gel passe pela fina agulha, voltando a sua forma original quando o estresse é removido (GUVENDIREN; LU; BURDICK, 2012).

4.9 Espectroscopia de luminescência

Os metalogéis produzidos neste trabalho, possuindo o íon Eu³⁺ em sua composição, apresentam propriedades luminescentes. Quando excitados com luz ultravioleta (especialmente em 395 nm, que é a banda mais intensa de excitação do íon Eu³⁺), estes géis exibem emissão de luz na faixa do vermelho. As Figuras 44-48 mostram os espectros de emissão e excitação dos géis sintetizados. O perfil geral destes espectros é comum a muitos materiais contendo Eu³⁺ (DA SILVA VIANA et al., 2019; DO NASCIMENTO et al., 2018; KATAOKA; ABE; TAGAYA, 2019). Essa semelhança de perfis de luminescência para materiais de Eu³⁺ não é inesperada pois a blindagem dos elétrons 4f e sua pouca participação na química dos íons Ln³⁺ faz com que os níveis eletrônicos sofram pequena alteração em função do ambiente, sendo esta fato bastante conhecido (WERTS, 2005).

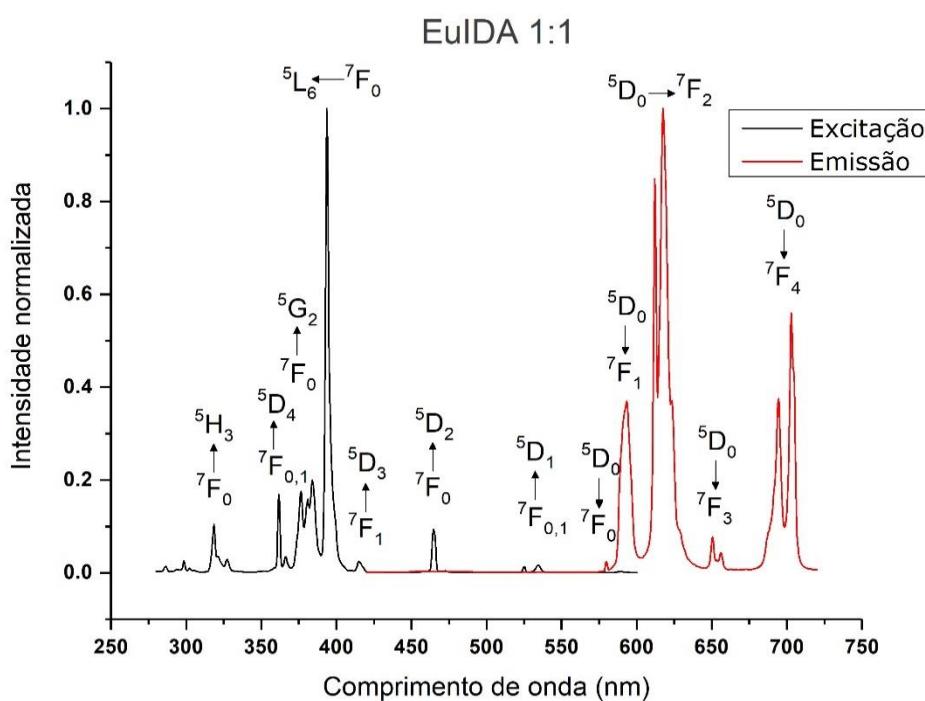


Figura 44 – Espectro de excitação (monitorado em 615 nm) e espectro de emissão (com excitação em 395nm) para o gel EulDA 1:1

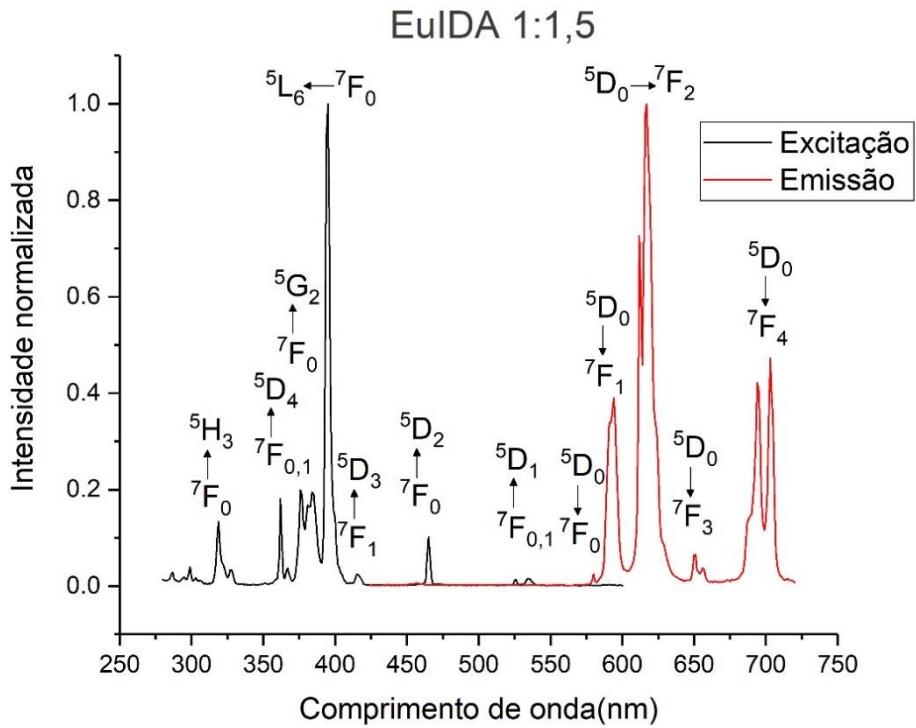


Figura 45 – Espectro de excitação (monitorado em 615 nm) e espectro de emissão (com excitação em 395nm) para o gel EuIDA 1:1,5

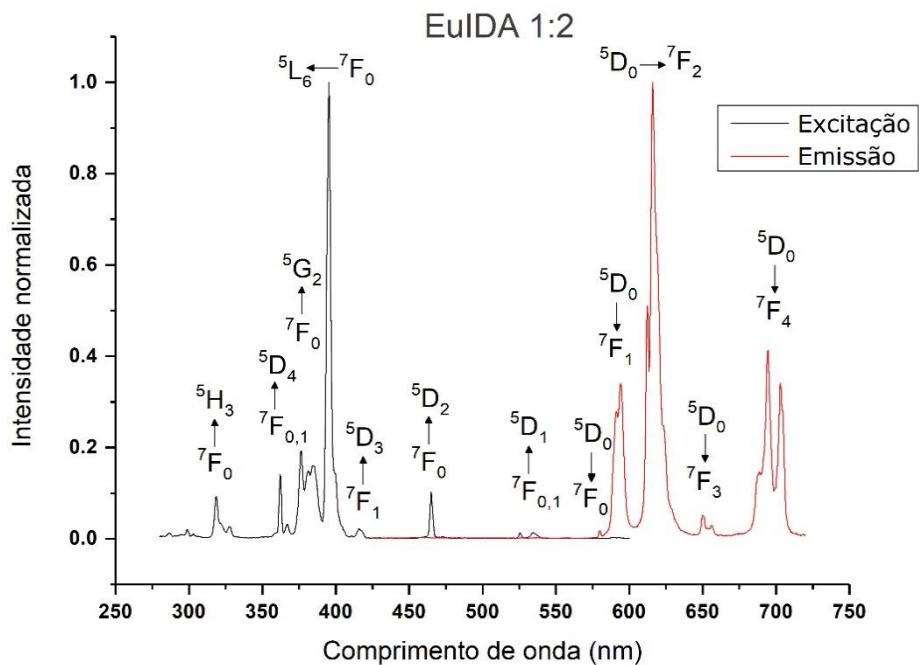


Figura 46 – Espectro de excitação (monitorado em 615 nm) e espectro de emissão (com excitação em 395nm) para o gel EuIDA 1:2

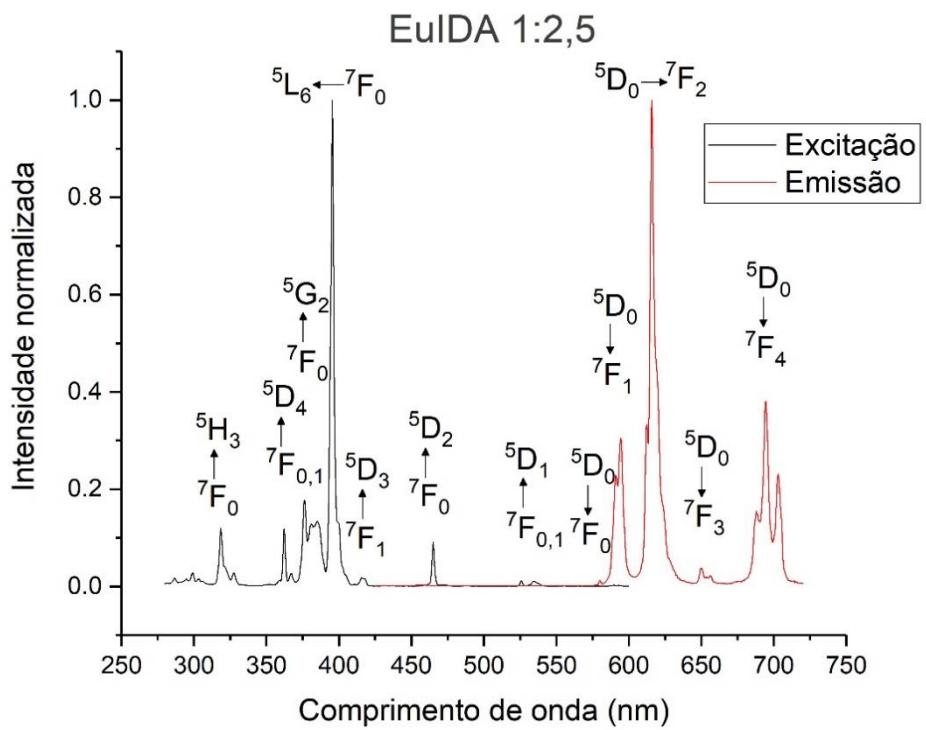


Figura 47 – Espectro de excitação (monitorado em 615 nm) e espectro de emissão (com excitação em 395nm) para o gel EuIDA 1:2,5

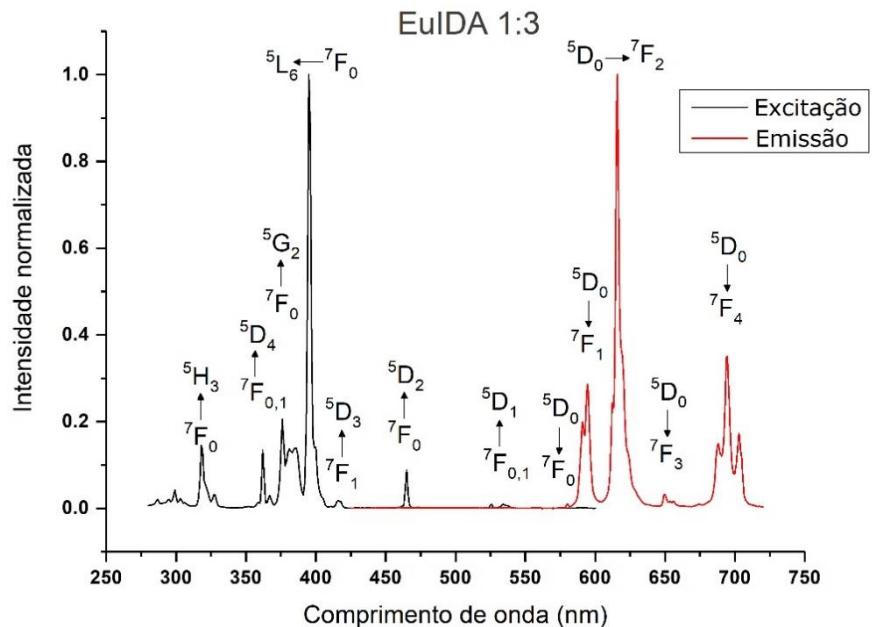


Figura 48 – Espectro de excitação (monitorado em 615 nm) e espectro de emissão (com excitação em 395nm) para o gel EuIDA 1:3

O espectro de excitação é aquele em que se realiza uma varredura de comprimentos de onda de excitação, fixando-se o comprimento de onda de emissão, ou seja, o detector de fótons monitora a emissão da amostra em um único comprimento de onda. Esse espectro se diferencia de um espectro de absorção pois um espectro de absorção mostra todos os comprimentos de onda em que fótons são absorvidos pela amostra, enquanto que o espectro de excitação só apresenta bandas de absorção se, e somente se, elas resultarem em emissão de luz. Para todos os géis produzidos, apenas bandas características do íon Eu³⁺ foram observadas no espectro de excitação. Em outras palavras, bandas referentes ao ligante IDA não foram observadas, o que significa que esse ligante não está atuando como sensibilizador do Eu³⁺, no processo de efeito antena. Nesse caso, a única maneira de excitar o íon lantanídeo e produzir o efeito de luminescência é provocando a excitação em um comprimento de onda que corresponde a alguma transição eletrônica do Eu³⁺.

As transições eletrônicas mostradas no espectro de excitação dos metalogéis funcionam através do mecanismo de dipolo elétrico, com apenas duas exceções que ocorrem através do mecanismo de dipolo magnético, a transição $^5D_1 \leftarrow ^7F_0$ em torno de 525 nm e a $^5D_0 \leftarrow ^7F_1$ em torno de 593 nm (esta é vista com muito mais intensidade no espectro de emissão). Por serem transições magnéticas, elas são consideradas de intensidade invariante em relação ao ambiente em que o íon metálico está inserido. Há ainda transições consideradas hipersensíveis no espectro de excitação como a $^5D_1 \leftarrow ^7F_1$ e a $^5D_2 \leftarrow ^7F_0$ que têm sua intensidade variada de modo mais pronunciado em função do ambiente químico do que as demais transições, além de obedecerem a regras de seleção diferenciadas, que coincidem com as regras para as transições de quadrupolo elétrico (BÜNZLI; ELISEEVA, 2010).

Outro fato a se observar é que a grande maioria das transições eletrônicas do espectro de excitação partem do estado fundamental do íon Eu³⁺, que é o 7F_0 . No entanto, algumas transições partindo do estado 7F_1 também podem ser observadas, como por exemplo as transições $^5D_4 \leftarrow ^7F_1$ e a $^5D_3 \leftarrow ^7F_1$. Isso acontece porque as medidas de luminescência neste experimento foram realizadas em temperatura ambiente, e a energia térmica promove alguns elétrons para o primeiro estado excitado. Transições

do próximo estado excitado, 7F_2 , não são observadas pois, nesta temperatura, esse nível está muito pouco populado. Bandas de excitação que partem de estados excitados são chamadas de bandas quentes (pois dependem de energia térmica) e quando as amostras são colocadas sob baixas temperaturas, como na presença de nitrogênio líquido, essas bandas costumam desaparecer. Dentre todas as bandas notadas no espectro de excitação, há uma que se destaca por sua intensidade muito maior que todas as outras, a transição $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$, que é a mais intensa observada no espectro de excitação e por isso seu comprimento de onda (em torno de 395 nm) costuma ser a escolha padrão quando se deseja excitar o íon Eu³⁺ de modo direto, isto é, sem recorrer a processos de transferência de energia como o efeito antena (BINNEMANS, 2015).

O espectro de emissão do íon Eu³⁺ nos metalogéis EuIDA quando excitados em 395 nm (correspondendo à transição $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$) também é mostrado nas Figuras 44-48. Todas as transições deste espectro ocorrem majoritariamente pelo mecanismo de dipolo elétrico exceto a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ que funciona pelo mecanismo de dipolo magnético, e como mencionado anteriormente, tem sua intensidade pouco dependente do ambiente químico. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, situada em torno de 580 nm, é observada nestes espectros. Esta transição é considerada proibida pelas regras de seleção de Judd-Ofelt pois $\Delta J = 0$ e a razão de sua ocorrência é alvo de debate. A explicação mais aceita é a de que no nível 7F_0 haja contribuição de funções de onda de diferentes J como 2, 4 e 6 e que isto provoque uma relaxação nas regras de seleção (MALTA et al., 1982). Devido a regras de simetria, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ só é observada quando o íon Eu³⁺ ocupa sítios com simetrias específicas: C_n, C_{nv} e C_s. Desse modo, é possível concluir que todos os géis produzidos neste trabalho se enquadram em uma destas simetrias. Dentre todos as bandas presentes no espectro de emissão do Eu³⁺, a $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ é a única que não sofre desdobramento de níveis Stark, pois tanto o estado inicial 5D_0 , e o final 7F_0 , não sofrem quebra de degenerescência do efeito do campo cristalino por possuírem J = 0. Por não se desdobrar, a presença de mais de um pico $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ significa, necessariamente, que existem dois ou mais centros emissores de Eu³⁺ na amostra, estando eles em ambientes químicos não-equivalentes (HORROCKS; SUDNICK, 1981). Nos metalogéis produzidos nesse estudo, observa-se apenas um pico referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, o que significa

que há apenas um sítio de simetria do Eu³⁺ para esses materiais, ou que, havendo outro sítio, ele esteja em um grupo pontual diferente de C_n, C_{nv} e C_s, onde ele não exibiria a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$.

A transição dominante no espectro de emissão dos metalogéis é certamente a $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ devido à sua intensidade muito superior às demais, sendo ela a responsável pela típica luminescência na região da cor vermelha dos materiais que contém Eu³⁺. Essa transição, que é considerada hipersensível, costuma ser a mais intensa em complexos de Eu³⁺ de baixa simetria. Inclusive sua intensidade serve como um indicativo para avaliar o grau de simetria do íon luminescente. Em materiais em que o Eu³⁺ está em grupos pontuais de alta simetria (como D_{3h}), uma luminescência de cor mais laranja costuma ser observada pois a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ passa a ser muito baixa e é a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ que se torna a mais intensa e domina a cor do material. Uma vez que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ funciona por mecanismo de dipolo magnético e praticamente não varia com o ambiente químico, é comum utilizar-se a razão entre as intensidades das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ para avaliar a hipersensibilidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e o grau de assimetria do material. A intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ está diretamente associada ao parâmetro de intensidade Ω_2 (BRIK et al., 2015).

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$, que é possível de ser observada nos espectros de emissão dos metalogéis, é uma transição proibida pela regra de seleção $|\Delta J| = 2, 4$ ou 6 (válida se o estado inicial ou final tiver $J = 0$, como é o caso). Assim como a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, ela só é observada se houver uma mistura de funções de onda com outros J , o que causa uma relaxação das regras de seleção. Essa mistura de funções de onda está relacionada com a força do efeito do campo ligante e, portanto, a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ fornece uma ideia geral do grau de influência do campo ligante no íon Eu³⁺ (LOWTHER, 1974). Como essa transição é observada em todos os géis produzidos, é possível concluir que a interação com o ligante IDA provoca um forte efeito de campo ligante no centro emissor, o íon Eu³⁺. A última transição observada nos espectros de emissão das Figuras 44-48 é a $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$. Essa transição costuma se desdobrar em um grande número de níveis Stark e é muito facilmente observada nos espectros de Eu³⁺, o que a torna

particularmente útil para se analisar a simetria de sítio do íon quando os níveis estão bem resolvidos.

O decaimento de intensidade de luminescência ao longo do tempo é mostrado na Figura 49. A emissão monitorada para todas as amostras é em 615 nm, o que corresponde a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, que por ser a mais intensa, é a que apresenta a melhor relação sinal/ruído. Para todas as amostras, constata-se que a emissão diminui em função do tempo de modo exponencial, como é esperado. Quando, em um material, existem vários centros emissores Eu^{3+} com ambientes não-equivalentes entre si, a diminuição da luminescência com o tempo pode ser representada por uma combinação linear de curvas exponenciais, uma para cada tipo diferente de Eu^{3+} . Já quando há apenas um tipo de Eu^{3+} na amostra, seu decaimento pode ser descrito por uma única curva exponencial, e assim esta forma de decaimento é conhecida como monoexponencial. Todos os géis produzidos neste trabalho tiveram alta compatibilidade com o modelo matemático monoexponencial, evidenciando que há somente um centro de simetria para o Eu^{3+} nessas amostras, ou que, havendo outro, ele não foi detectado. Uma das razões para que um segundo centro emissor não seja detectado é se sua concentração é muito inferior ao primeiro. Uma outra razão seria se os dois centros possuírem tempos de vida semelhantes.

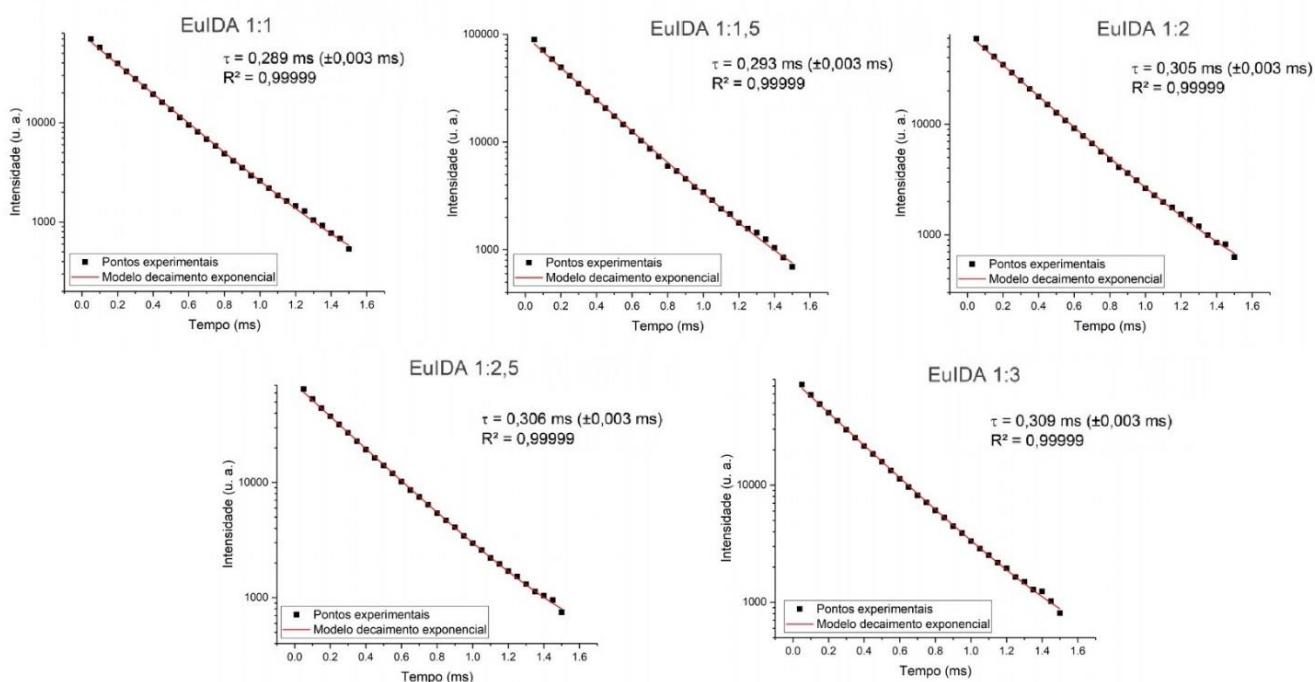


Figura 49 – Gráficos de decaimento monoexponencial para os metalogéis

O tempo de vida dos metalgéis produzidos neste trabalho se manteve na faixa de 0,30 ms. O tempo de vida pode ser matematicamente definido como o tempo necessário para que a luminescência seja diminuída para $1/e$ (ou 36,8%) do seu valor inicial. A interpretação direta do tempo de vida observado experimentalmente, τ_{obs} , requer cautela pois seu valor é composto de dois componentes, um referente ao decaimento radiativo, τ_{rad} , e outro referente ao decaimento não-radiativo, τ_{nrad} . Assim, para uma compreensão mais rica dos processos de decaimento de uma amostra contendo Ln^{3+} , é interessante se conhecer cada uma destas componentes separadamente. O tempo de vida radiativo τ_{rad} pode ser calculado como:

$$\frac{1}{\tau_{rad}} = A_{MD} n^3 \frac{I_{tot}}{I_{MD}} \quad (23)$$

Onde A_{MD} é probabilidade de emissão espontânea para a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$, que é de 14,65 s^{-1} . n é o índice de refração do material, que para um hidrogel pode ser aproximada para 1,33 (BYRON; VARIANO, 2013). I_{tot} é a área integrada total das emissões ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$, com J variando de 0 a 6. I_{MD} é a área integrada da emissão ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Como as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_5$ e ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$ possuem intensidade praticamente nula para os metalogéis do estudo, elas podem ser descartadas da área de integração sem gerar um erro significativo (WERTS; JUKES; VERHOEVEN, 2002).

Conhecendo-se os valores de τ_{obs} e τ_{rad} , facilmente se obtém os valores de τ_{nrad} e também do rendimento quântico intrínseco, Φ_{Ln}^{Ln} . O rendimento quântico intrínseco (também conhecido como eficiência quântica e às vezes representado por η) é aquele considerado quando a excitação é direcionada diretamente nos elétrons 4f dos íons Ln^{3+} , sem que haja efeito antena. Tais parâmetros são obtidos por:

$$\frac{1}{\tau_{obs}} = \frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nrad}} \quad (24)$$

$$\Phi_{Ln}^{Ln} = \frac{\tau_{obs}}{\tau_{rad}} \quad (25)$$

Os valores de τ_{rad} , τ_{nrad} e Φ_{Ln}^{Ln} podem ser calculados com auxílio do software Lumpac (DUTRA; BISPO; FREIRE, 2014) desenvolvido na Universidade Federal de Sergipe. Além destes dados, esse software também auxilia na obtenção dos parâmetros de intensidade experimentais com base nas áreas das bandas dos espectros de emissão. Os resultados dos dados processados no software Lumpac são mostrados na Tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros de decaimento radiativo e não-radiativo, eficiência quântica, razão entre áreas integradas de transições eletrônicas e parâmetros de intensidade experimentais para os metalogéis EuIDA

Amostra	$\frac{1}{\tau_{rad}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\frac{1}{\tau_{nrad}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Φ_{Ln}^{Ln}	$\frac{I_{0-2}}{I_{0-1}}$	$\frac{I_{0-3}}{I_{0-1}}$	$\Omega_2 \text{ (10}^{-20} \text{ cm}^2\text{)}$	$\Omega_4 \text{ (10}^{-20} \text{ cm}^2\text{)}$
EuIDA 1:1	234,93	3225,27	6,79 %	3,40	0,139	6,03	6,81
EuIDA 1:1,5	234,45	3178,52	6,87 %	3,35	0,133	5,93	6,95
EuIDA 1:2	232,64	3046,04	7,10 %	3,26	0,127	5,76	7,12
EuIDA 1:2,5	229,89	3038,08	7,03 %	3,14	0,121	5,53	7,30
EuIDA 1:3	227,87	3008,38	7,04 %	3,09	0,110	5,44	7,32

As grandezas $1/\tau_{\text{rad}}$ e $1/\tau_{\text{nrad}}$ apresentadas na Tabela 3 são também chamadas de A_{rad} (taxa de decaimento radiativo) e A_{nrad} (taxa de decaimento não-radiativo) respectivamente. A soma de A_{rad} e A_{nrad} é igual a $1/\tau_{\text{obs}}$, que também pode ser chamado A_{tot} . A grandeza A_{tot} é a taxa cinética de despopulação do estado emissor (neste caso, o estado excitado 5D_0) para o estado fundamental, independente do mecanismo de relaxação. Os dois componentes de A_{tot} , isto é, A_{rad} e A_{nrad} , concorrem entre si pela despopulação do estado excitado e muitas pesquisas são realizadas para se maximizar A_{rad} e minimizar A_{nrad} como forma de aumentar a luminescência ou eficiência quântica dos íons lantanídeos (SILVA et al., 2016). Examinando os dados de A_{rad} e A_{nrad} da Tabela 3, nota-se que ambos decrescem quando se aumenta a razão de IDA presente no gel. Enquanto a variação de A_{rad} é relativamente pequena, A_{nrad} exibe uma maior mudança ao longo da série dos géis. Sabe-se que entre os principais processos de desativação não-radiativa está a transferência de energia por meio vibracional do estado excitado do Eu^{3+} para osciladores como CH, NH e OH do ligante ou do solvente. A eficiência dessa transferência depende também da distância entre o íon emissor e o oscilador em questão (TEOTONIO et al., 2003). A diminuição de A_{nrad} no gel quando uma maior razão de IDA é empregada pode se traduzir numa diminuição da participação de moléculas de água na primeira ou segunda esfera de coordenação do Eu^{3+} ao serem substituídas por moléculas de IDA, protegendo o íon Eu^{3+} de desativações via osciladores OH da água. O rendimento quântico intrínseco sofre um levíssimo aumento ao longo da série, ainda

que A_{rad} sofra uma diminuição à medida que a razão de IDA é aumentada. Isto é devido à diminuição de A_{nrad} ao longo da série que sobrecompensa a diminuição de A_{rad} .

A Tabela 3 também mostra dados como a razão entre a área da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ pela área da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Esta razão está associada ao nível de assimetria do íon Eu³⁺. Materiais que possuem uma alta razão I_{0-2}/I_{0-1} são dominados pela transição hipersensível $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, apresentando assim um maior nível de monocromaticidade (ZHANG et al., 2010). Na série dos géis, é possível perceber que o aumento de IDA provoca uma diminuição na razão I_{0-2}/I_{0-1} , sugerindo que os metalogéis com teor mais baixo de IDA possuam geometrias mais distorcidas, dando maior força ao dipolo elétrico da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Outro dado apresentado na Tabela 3 é a razão entre a área da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ pela área da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. Materiais com um valor elevado para a razão I_{0-3}/I_{0-1} possuem efeitos de campo ligante fortes e exibem um maior potencial para a mistura de funções de onda com diferentes J, o que permite relaxação das regras de seleção. Por sua vez, essa relaxação resulta na intensidade maior de transições proibidas $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ com J = 0, 3 ou 5 (NIYAMA et al., 2005). Nos metalogéis produzidos, observa-se que o aumento no teor de IDA provoca a diminuição da razão I_{0-3}/I_{0-1} , mostrando que os géis com uma menor quantidade de IDA são capazes de uma mistura mais eficiente de funções de onda com J diferentes.

As variações da razão I_{0-2}/I_{0-1} ao longo da série dos metalogéis, que, como dito anteriormente, está relacionado a assimetria e ao grau de distorção geométrica em que o Eu³⁺ está sujeito, reflete ultimamente na cor dos materiais. A Figura 50 revela onde se localizam os metalogéis no diagrama de cromaticidade CIE (sigla francesa para a Comissão Internacional de Iluminação). Todos os metalogéis estão na região vermelha do diagrama, como já era esperado de materiais luminescentes baseados em Eu³⁺. Contudo, os géis com uma razão I_{0-2}/I_{0-1} mais baixa como o EulDA 1:2,5 e EulDA 1:3 estão posicionados com um pouco mais de proximidade da região laranja no diagrama pois, para essas amostras, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ exerce um grau de influência levemente maior na cor final do material ainda que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ permaneça sendo a dominante. De toda forma, as diferenças na cor são certamente sutis para esses materiais.

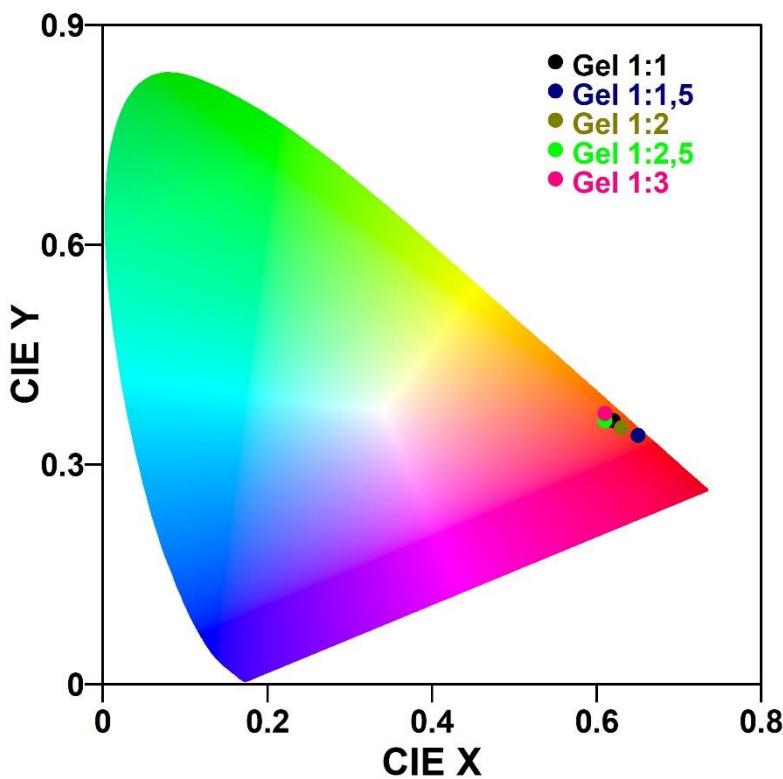


Figura 50 – Diagrama de cromaticidade CIE para os metalogéis (excitação em 395nm)

Ainda na Tabela 3, dois parâmetros experimentais de intensidade são mostrados, Ω_2 e Ω_4 . A interpretação física dos parâmetros de Judd-Ofelt permanece controversa no meio acadêmico. O parâmetro Ω_2 é muitas vezes associado ao grau de caráter covalente das ligações do íon Ln^{3+} com sua primeira esfera de coordenação ou sugere um ambiente com alta polarizabilidade em torno do íon Ln^{3+} . Este parâmetro depende também da assimetria na qual o íon Ln^{3+} esteja inserido. Por outro lado, o parâmetro Ω_4 é muitas vezes relacionado com a viscosidade ou rigidez da matriz onde o íon Ln^{3+} está presente. Embora não haja uma previsão teórica para a relação de Ω_4 com propriedades macroscópicas do material, relações empíricas foram apresentadas em estudos da área (BRAGA et al., 2002; JAYASIMHADRI et al., 2008). Com o aumento do teor de IDA no gel, há uma diminuição do parâmetro Ω_2 , que vai de acordo com a diminuição da I_{0-2}/I_{0-1} e indica que a assimetria do ambiente e o caráter covalente das ligações estão sendo diminuídas. O aumento do valor de Ω_4 ao longo da série de metalogéis poderia estar associado às mudanças de viscosidade nos materiais, mas esta interpretação deve ser

tomada com grande cautela já que não há um consenso sobre essa relação no meio acadêmico.

As Figuras 51-53 mostram como as etapas da síntese afetam o perfil do espectro de emissão do Eu³⁺. Para facilitar a interpretação dos espectros, todos eles foram normalizados com base na área da transição de dipolo magnético, a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$. O primeiro espectro, denominado “antes da correção de pH” foi tirado após a mistura de Eu₂O₃ e IDA irem para o micro-ondas. Durante esta etapa, a mistura turva (devido ao Eu₂O₃) se torna transparente, evidenciando que o Eu³⁺ está agora fazendo parte de um complexo solúvel. Esse complexo é justamente o analisado no primeiro espectro. Para todos os sistemas apresentados nesta etapa (EuIDA 1:1, 1:2 e 1:3), percebe-se que se trata de um complexo com simetria mais alta do que o produto final, pois existem menos desdobramentos Stark e a intensidade da banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação a banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ está muito menor do que na forma final do gel. No caso particular do EuIDA 1:1, a intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ chega a ser superior à da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

O segundo espectro mostrado nas Figuras 51-53 é denominado “após correção de pH” e refere-se a etapa imediatamente posterior ao primeiro espectro, quando o pH da solução é corrigido para 9 com NaOH. Nesse momento, o sistema ainda está completamente líquido e não há mudança aparente que possa ser constatada visualmente. Contudo, o espectro de emissão desta etapa é drasticamente diferente da etapa anterior, revelando que o íon Eu³⁺ agora encontra-se num ambiente de simetria mais baixa, onde há um maior número de desdobramentos Stark e a intensidade da banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação a banda $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ torna-se muito maior. É ainda nesta etapa que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ passa a ter uma intensidade maior, revelando que uma maior mistura de funções de onda com diferentes J está ocorrendo.

A última etapa de síntese do gel é quando, após a correção do pH, a solução é colocada no micro-ondas mais uma vez. Quando a reação é retirada do equipamento micro-ondas, o material apresenta a consistência de gel e este é deste material que o último espectro das Figuras 51-53, denominado “gel final (após micro-ondas)” é medido. Curiosamente, a enorme mudança de viscosidade no material não se reflete em mudanças significativas no espectro de emissão. Uma das alterações no espectro de

emissão é que as bandas se tornam um pouco mais resolvidas, isto é, há um estreitamento das bandas que facilita a visualização dos diferentes níveis Stark. Isto pode ser causado pelo aumento da viscosidade, que retarda vibrações moleculares, inibindo acoplamentos vibracionais que estariam relacionados com alargamento das bandas. Outra mudança observada nesse espectro em relação ao anterior é que as intensidades relativas dos níveis Stark da transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ são alteradas embora o número de desdobramentos pareça não sofrer grandes alterações. Com base nestas observações, percebe-se que após a correção do pH até a transformação no estado gel, a esfera de coordenação do íon Eu³⁺ não sofre alterações, de modo que o micro-ondas deve apenas atuar fornecendo energia para que os complexos gelificantes se agrupem, formando a rede de fibras por auto-montagem.

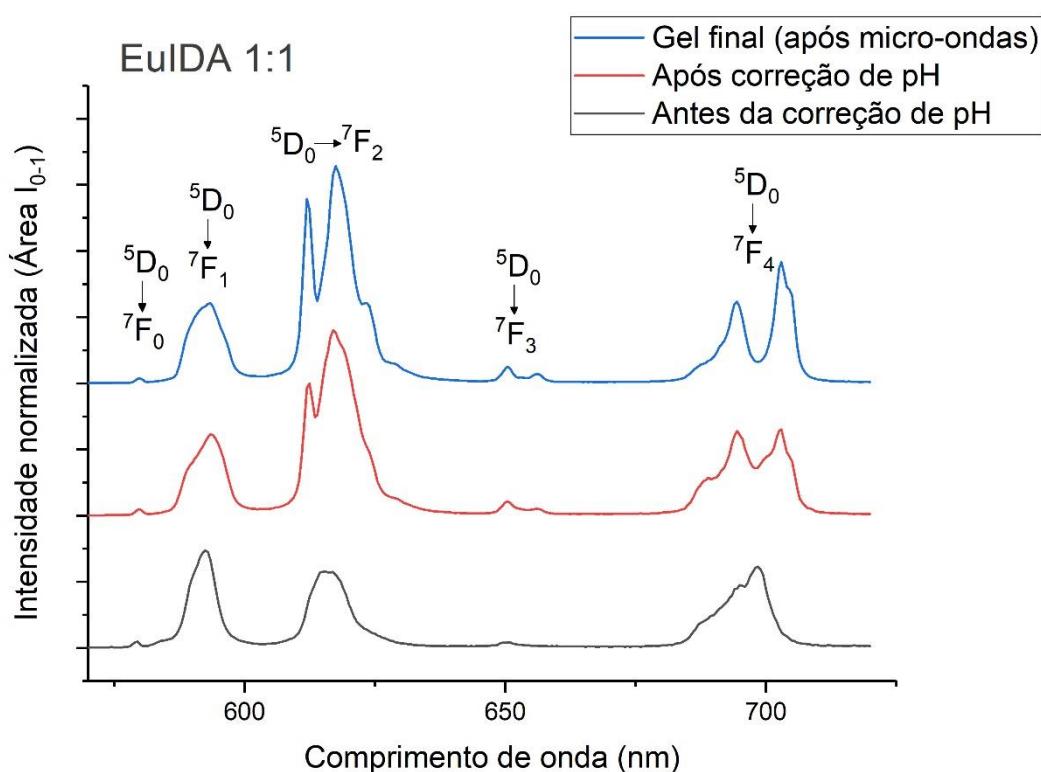


Figura 51 – Espectro de emissão para as diferentes etapas de síntese do gel EuIDA 1:1

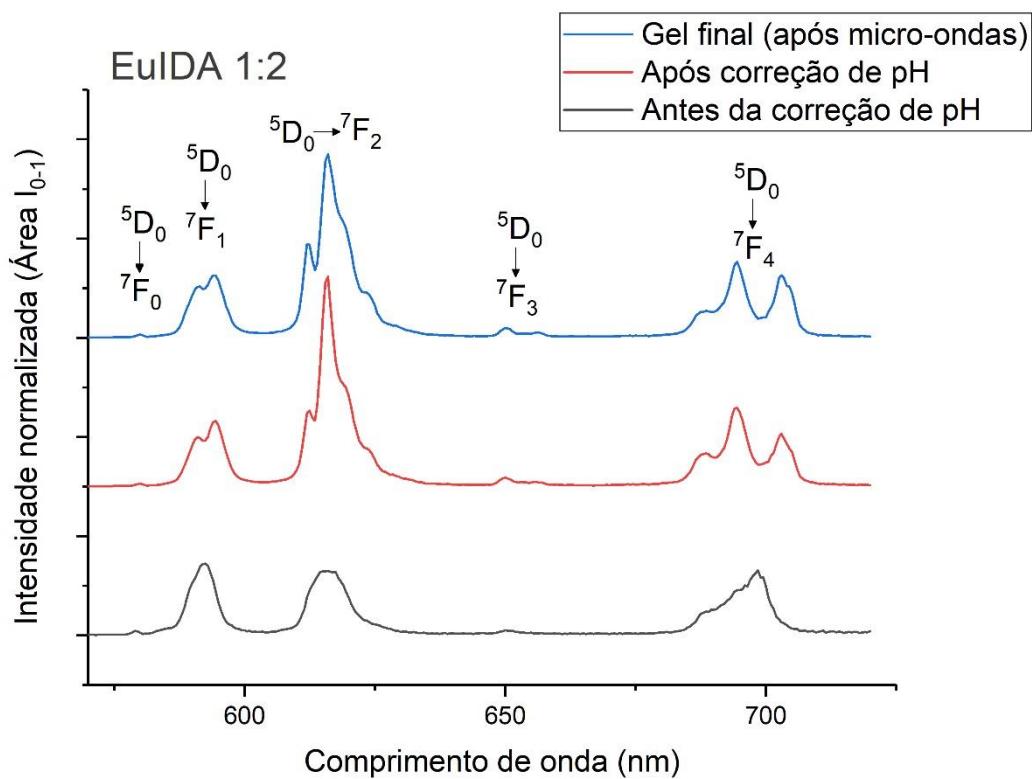


Figura 52 – Espectro de emissão para as diferentes etapas de síntese do gel EuIDA 1:2

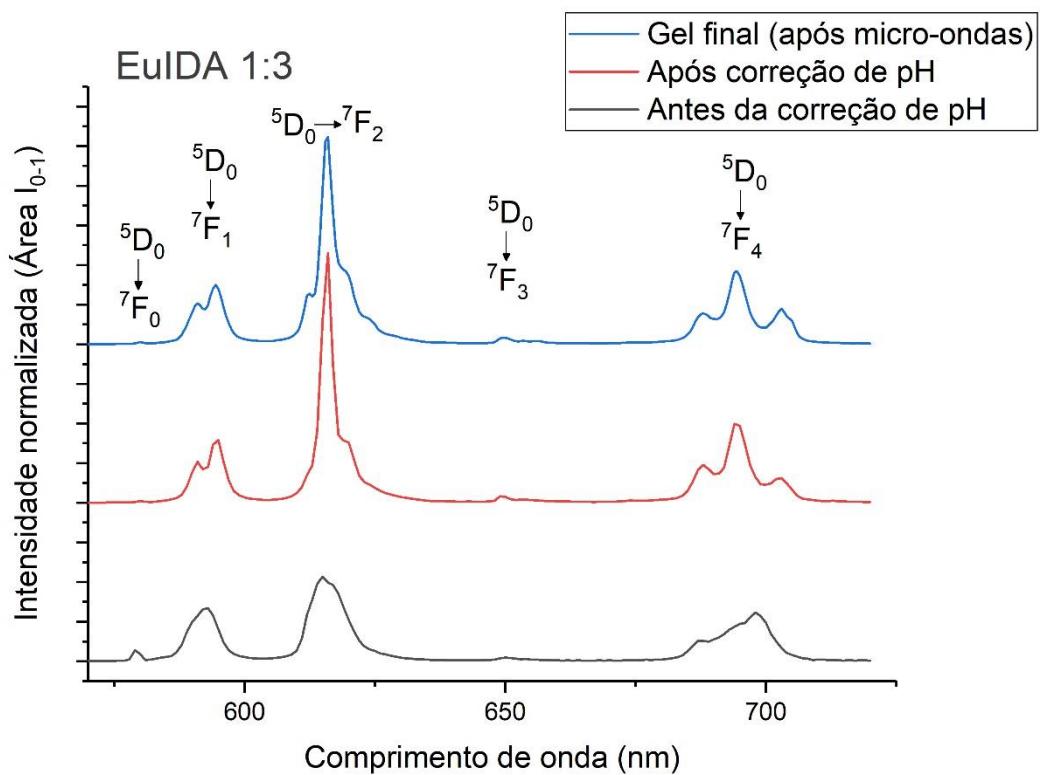


Figura 53 – Espectro de emissão para as diferentes etapas de síntese do gel EuIDA 1:3

A energia do nível 5D_0 do Eu $^{3+}$ sofre uma diminuição, também chamada desvio para o vermelho (red shift), quando o íon livre Eu $^{3+}$ é colocado em um ambiente de coordenação. Esse fenômeno foi chamado de efeito nefelauxético pelo pesquisador dinamarquês C. Jørgensen, sendo associado a expansão da nuvem eletrônica do átomo central e consequente redução de repulsões intereletrônicas dos elétrons 4f (SCHÄFFER; JØRGENSEN, 1958). Vários autores têm pesquisado o efeito nefelauxético, estabelecendo relações empíricas e também relacionado este efeito com fatores como número de coordenação, natureza e carga dos ligantes, mistura de funções de onda de diferentes J, simetria de sítio, parâmetros do campo ligante, etc (CHOPPIN; WANG, 1997; FREY; HORROCKS, 1995; MALTA; BATISTA; CARLOS, 2002; MOUNE; CARO, 1989; NEWMAN, 1973; TANNER; YEUNG; NING, 2013).

A posição do baricentro das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para os metalogéis EuIDA é mostrada na Tabela 4, representando a energia do nível 5D_0 . O baricentro é o exato ponto que separa a banda em duas partes iguais com relação a área integrada. Para os estudos de efeito nefelauxético, a energia das transições é normalmente representada na forma de número de onda (cm $^{-1}$). A Tabela 4 também mostra a energia da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ para o íon Eu $^{3+}$ livre bem como em complexos de Eu $^{3+}$ com IDA obtidas na literatura (FREY; HORROCKS, 1995). Para os géis, observa-se que todos eles apresentam a energia do nível 5D_0 abaixo da energia do íon livre em pelo menos 125 cm $^{-1}$, havendo um aumento leve e gradual do efeito nefelauxético a medida que a proporção do ligante IDA é aumentada. Para os complexos de Eu $^{3+}$ com IDA (todos com número de coordenação 9) reportados na literatura, o deslocamento do nível 5D_0 quando se aumenta a proporção estequiométrica de IDA é de pelo menos 15 cm $^{-1}$ entre as amostras, valor que é superior às mudanças observadas para os géis produzidos neste trabalho em uma ordem de grandeza. Isto sugere que as proporções utilizadas de Eu $^{3+}$ e IDA na síntese dos géis não se traduzem de forma linear na quantidade de moléculas de IDA coordenadas ao íon Eu $^{3+}$, de modo que as mudanças nas proporções provocam alterações sutis no ambiente de coordenação do Eu $^{3+}$, ainda que essas mudanças de proporções produzam materiais com propriedades diferentes e uma certa distinção no perfil dos espectros de emissão do Eu $^{3+}$.

Tabela 4 – Efeito nefelauxético observado para os géis e comparação com literatura

Amostra	${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0 (\text{cm}^{-1})$
Gel EuIDA 1:1	17248,34
Gel EuIDA 1:1,5	17247,74
Gel EuIDA 1:2	17247,41
Gel EuIDA 1:2,5	17246,66
Gel EuIDA 1:3	17244,89
EuIDA(H ₂ O) ₆ ⁺ (aq.) - <i>literatura</i>	17267
EuIDA ₂ (H ₂ O) ₃ ⁻ (aq.) - <i>literatura</i>	17252
EuIDA ₃ ³⁻ (aq.) - <i>literatura</i>	17235
Eu ³⁺ íon livre - <i>literatura</i>	17374

Os espectros de emissão dos metalogéis liofilizados são mostrados nas Figuras 54-56. É possível perceber um maior estreitamento das bandas, possivelmente causado pela remoção do solvente. Mesmo com os níveis Stark mais bem resolvidos para os géis secos, ainda assim há sobreposição de picos, dificultando a atribuição do número exato de níveis Stark em cada transição. De toda forma, o fato de que o perfil do espectro não sofre mudanças (exceto pelo estreitamento dos picos), é um sinal de que o processo de secagem do gel não altera a estrutura do gel, ao menos ao nível da esfera de coordenação do íon Eu³⁺.

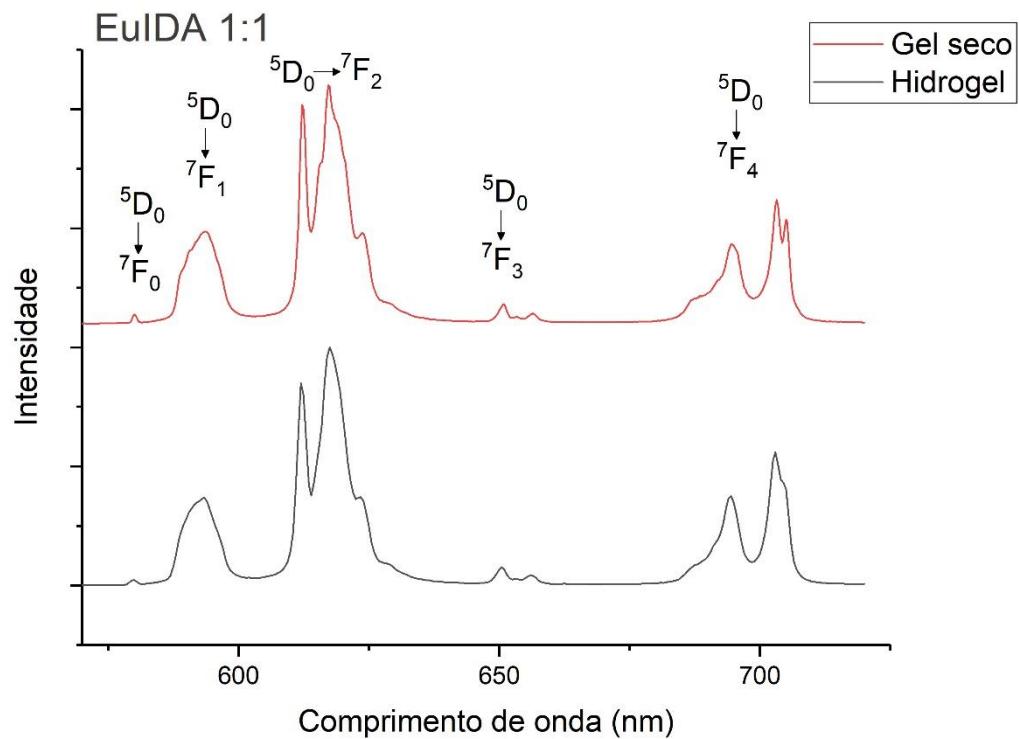


Figura 54 – Espectros de emissão para o EuIDA 1:1 hidrogel e gel seco

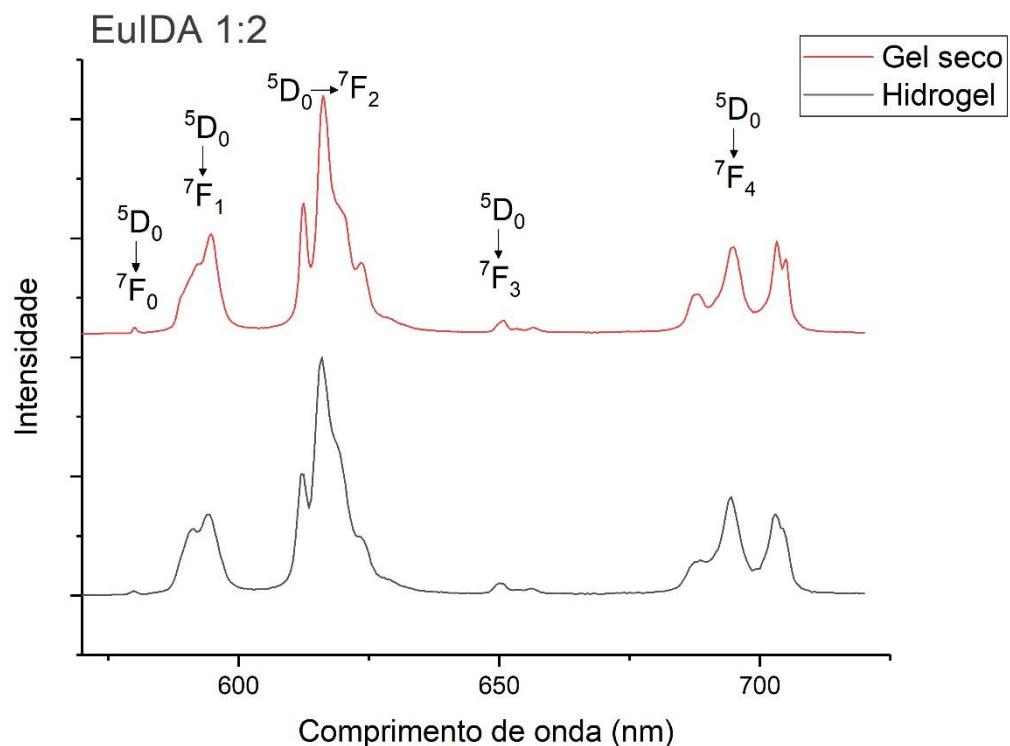


Figura 55 – Espectros de emissão para o EuIDA 1:2 hidrogel e gel seco

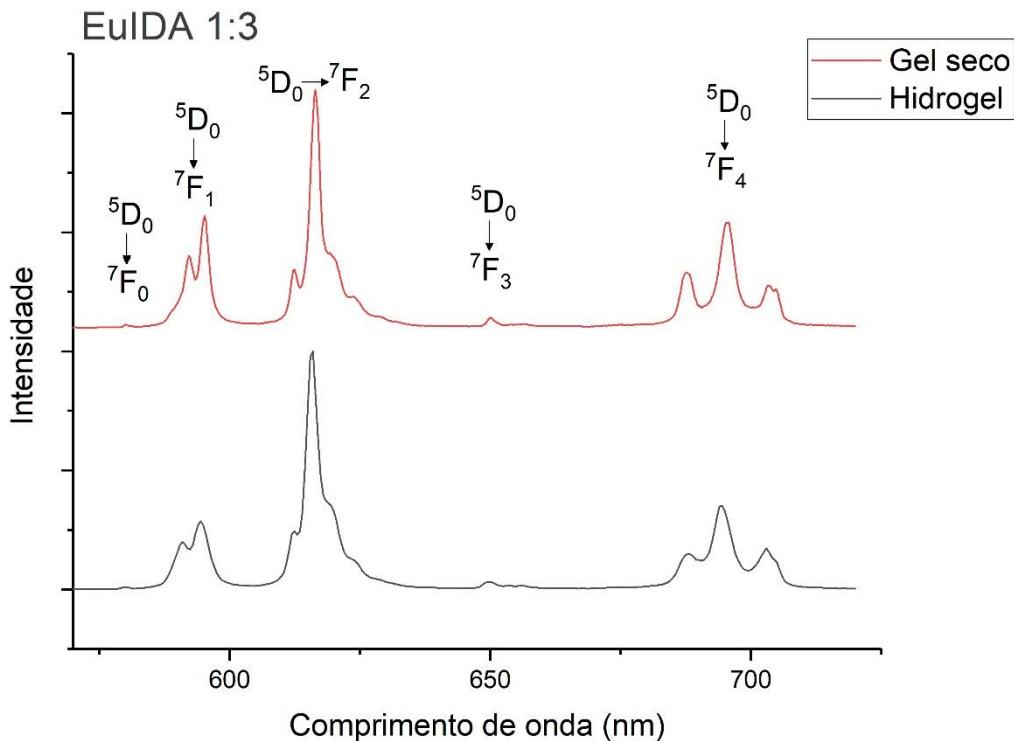


Figura 56 – Espectros de emissão para o EuIDA 1:3 hidrogel e gel seco

A Tabela 5 mostra os cálculos realizados com auxílio do Lumpac para os géis liofilizados. Como os géis estão secos, um índice de refração de 1,5 foi utilizado nos cálculos. De modo geral, as tendências observadas nos hidrogéis são também observadas nos géis liofilizados. Parâmetros como I_{0-2}/I_{0-1} , I_{0-3}/I_{0-1} , Ω_2 e Ω_4 sofreram uma diminuição quando comparados aos hidrogéis. Os valores de A_{nrad} (ou $1/\tau_{nrad}$) aumentaram levemente para EuIDA 1:2 e EuIDA 1:3 enquanto que, para EuIDA 1:1, o valor de A_{nrad} sofreu um leve acréscimo. Já A_{rad} (ou $1/\tau_{rad}$) experimentou um grande aumento para todas as amostras secas quando comparadas aos hidrogéis. Este aumento de A_{rad} , e consequentemente do rendimento quântico intrínseco, Φ_{Ln}^{Ln} , é esperado para amostras sólidas quando comparadas à sua forma em solução. Isso é devido à dependência de A_{rad} de n^3 onde n é o índice de refração (1,33 para água e em torno de 1,5 para sólidos). Tal relação entre A_{rad} e o índice de refração é mostrada na equação 23 (BÜNZLI et al., 2010).

Tabela 5 – Parâmetros de decaimento radiativo e não-radiativo, eficiência quântica, razão entre áreas integradas de transições eletrônicas e parâmetros de intensidade experimentais para os metalogéis EuIDA liofilizados

Amostra liofilizada	$\frac{1}{\tau_{rad}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\frac{1}{\tau_{nrad}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$	Φ_{Ln}^{Ln}	$\frac{I_{0-2}}{I_{0-1}}$	$\frac{I_{0-3}}{I_{0-1}}$	$\Omega_2 \text{ (10}^{-20} \text{ cm}^2\text{)}$	$\Omega_4 \text{ (10}^{-20} \text{ cm}^2\text{)}$
EuIDA 1:1	316,77	3139,85	9,16 %	3,21	0,124	5,69	6,17
EuIDA 1:2	299,95	3142,39	8,71 %	2,86	0,109	5,06	6,35
EuIDA 1:3	277,31	3126,37	8,15 %	2,32	0,092	4,08	6,79

Os resultados de espectroscopia de luminescência discutidos aqui revelam nuances sobre a estrutura dos materiais, principalmente sobre o ambiente em torno do Eu³⁺. Informações como a baixa simetria do íon Eu³⁺ puderam ser obtidas pela presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e do número de níveis Stark. A presença de apenas um tipo de ambiente químico do íon Eu³⁺ detectado em cada amostra pode ser extraída pelo perfil de decaimento da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em função do tempo. O processo de síntese também pode ser avaliado, e a espectroscopia foi capaz de dar um maior esclarecimento sobre o que acontece em cada etapa. Um outro exemplo da importância da espectroscopia de luminescência neste estudo foi a observação da pequena variação do efeito nefelauxético mediante aumento no teor de IDA, revelando que as mudanças nos géis podem estar ocorrendo em um nível supramolecular, sem que haja grandes modificações no ambiente do íon Eu³⁺. De modo geral, muitas conclusões sobre os géis puderam ser obtidas através do estudo espectroscópico do Eu³⁺.

4.10 Incorporação do BTB02809 no gel EuIDA

O gel EuIDA 1:1 foi o escolhido para incorporar o composto BTB02809 devido à sua propriedade de se tornar gel espontaneamente na temperatura ambiente (e sem micro-ondas) após seu pH estar corrigido para 9. Isso poupa o oxadiazol de temperaturas mais altas. O BTB02809 apresenta solubilidade baixa em água e para que este fosse bem disperso no gel, foi necessário o uso de banho ultrassônico seguido de algumas horas sob agitação magnética. Como são necessárias algumas horas para que o sistema EuIDA 1:1 se torne um gel viscoso, inicialmente a dispersão do BTB02809 no gel é beneficiada pela baixa viscosidade. Com o tempo, a viscosidade aumenta, mas esse problema é minimizado: Como o gel se comporta como um fluido de Hershel-Bulkley, a agitação magnética diminui sua viscosidade temporariamente, facilitando a dispersão do BTB02809 no meio. A propriedade da diminuição da viscosidade sob tensão também potencializa a aplicação desse gel como gel injetável (pois a pressão do êmbolo diminui a viscosidade, fazendo gel passar pela agulha). Após o fim da síntese, o produto final é um gel com a aparência similar ao gel EuIDA 1:1 puro. A escolha da concentração de 10mg de BTB02809 por mL de gel se deu pela observação de que, quantidades maiores resultavam em géis com turbidez. Assim, 10mg/mL foi encontrado como o melhor compromisso entre carga de composto incorporada e solubilidade.

O gel EuIDA 1:1 incorporado com BTB02809 apresenta exatamente o mesmo perfil espectral de emissão do gel puro, como mostra a Figura 57, indicando que o BTB02809 não se coordena com o Eu³⁺ e não altera a simetria do centro luminescente. Desse modo, o composto BTB02809 deve estar simplesmente aprisionado juntamente com as moléculas de água dentro da rede tridimensional do metalogel. Já no espectro de excitação, ocorrem algumas mudanças como o desaparecimento de transições com comprimento de onda inferiores a 370 nm como, por exemplo, as transições $^5\text{H}_3 \leftarrow ^7\text{F}_0$ e $^5\text{D}_4 \leftarrow ^7\text{F}_1$. Essa supressão de bandas está relacionada ao fato de que o composto BTB02809 tem uma alta absorção na região do ultravioleta (como mostra seu espectro de absorção incluído na Figura 57), e assim, os fótons que deveriam excitar o íon Eu³⁺ nessa região acabam sendo absorvidos pelo BTB02809. Outro fato a se constatar é a ausência de bandas de transferência de energia do BTB02809 para o Eu³⁺ no espectro

de excitação, evidenciado que esse composto não é um bom agente sensibilizante para o Eu³⁺.

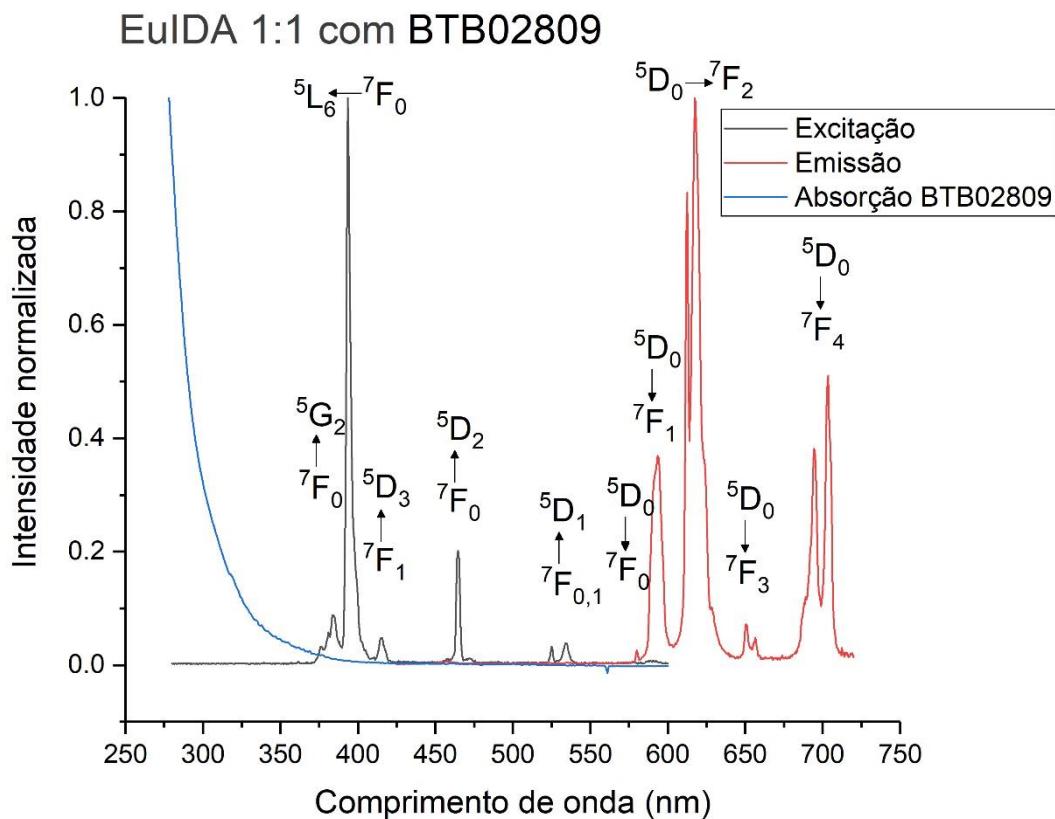


Figura 57 – Espectro de excitação (monitorado em 615 nm) e espectro de emissão (com excitação em 395nm) para o gel EuIDA 1:1 com BTB02809

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os metalogéis de Európio com ácido iminodiacético puderam ser obtidos de uma forma eficiente e rápida graças ao método de síntese assistida por micro-ondas. Os géis produzidos variam em proporção Eu:IDA de 1:1 até 1:3 e o método de síntese foi efetivo para todas as proporções. Também foi possível incorporar o oxadiazol BTB02809 no gel EuIDA 1:1 com sucesso.

Para se compreender mais sobre os materiais produzidos, diversas técnicas de caracterização foram empregadas como: espectroscopia de infravermelho, termogravimetria, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de massa, espalhamento de raios X de baixo ângulo, reometria e espectroscopia de fluorescência.

Os dados de espectroscopia de infravermelho mostram que os grupos carboxilato do ácido iminodiacético estão desempenhando papel importante na estrutura do gel. Também foram detectadas vibrações relativas à água, mostrando que esta molécula está presente nos géis liofilizados, podendo se tratar de água de coordenação. A análise termogravimétrica também aponta para a presença de água, seja de solvatação ou coordenação, nas amostras de gel seco. O perfil de perda de massa dos géis tem grandes similaridades com as do IDA, embora os eventos estejam deslocados para temperaturas um pouco maiores nos géis, mostrando que a ligação com o metal afeta a temperatura dos eventos do IDA coordenado quando comparado à sua forma não-coordenada.

A difração de raios X apontou para a presença de fases amorfas nos géis EuIDA 1:1, 1:2 e 1:3 e revelou também uma fase cristalina no gel EuIDA 1:3. A presença de cristais de NaNO_3 também foi detectada nos géis EuIDA 1:1 e 1:2 e foi atribuída à excesso de reagentes. As imagens de microscopia eletrônica de varredura também observaram tais cristais de NaNO_3 e, mais importantemente, revelaram a textura fibrosa em todas as amostras analisadas. Através do espalhamento de raios X de baixo ângulo, foi possível observar que os géis EuIDA são compostos por estruturas manométricas cilíndricas e foi realizada uma estimativa do diâmetro das fibrilas, estruturas que compõem as fibras, na faixa de 10 a 20 Å.

Pela análise de espectroscopia de massa se observou que os géis são de fato estruturas supramoleculares ao invés de polímeros. Picos em comum para todos os géis analisados indicam que eles possuem estruturas bastante similares. Essa também foi a conclusão dos resultados de espectroscopia de luminescência, em que se notou que todos os géis possuem intensidades de efeito nefelauxético próximas entre si. Contudo, diferenças na simetria de sítio do Eu³⁺ revelam que existem distinções, ainda que sutis, nesses materiais. Em todos os géis foram observadas as bandas de transição eletrônica f-f típica do íon Eu³⁺, não sendo observadas bandas referentes a sensibilização do Eu³⁺ por meio do IDA.

O estudo reológico dos géis revelou que eles possuem propriedades distintas. Todos os géis foram classificados como fluidos de Hershel-Bulkley. Um teor mais alto de IDA faz com que os géis apresentem menos viscosidade e um comportamento mais próximo de um fluido Newtoniano. Pelos testes de reometria oscilatória, foi evidenciado que um baixo teor de IDA promove uma estrutura supramolecular mais robusta e resistente a perturbações.

6 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Investigar a eficácia e toxicidade do gel incorporado com BTB02809 para aplicações em retinopatia diabética.
- Realizar um estudo cinético da síntese dos géis,
- Estudar as mudanças de luminescência do material sob estímulos como temperatura, pressão e ultrassom, visando a aplicação do gel como um sensor.

REFERÊNCIAS

- ABREU, M. F. et al. Small-angle X-ray scattering structural study of the nanofiber self-assembly process in supramolecular gels based on glucopyranosides. **Journal of Applied Crystallography**, v. 47, n. 4, p. 1284–1297, 1 ago. 2014.
- ALTOMARE, A. et al. EXPO2013 : a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 4, p. 1231–1235, 1 ago. 2013.
- ALTOMARE, A. et al. QUALX2.0 : a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD. **Journal of Applied Crystallography**, v. 48, n. 2, p. 598–603, 1 abr. 2015.
- BAKRI, S.; DEDANIA, V. Novel pharmacotherapies in diabetic retinopathy. **Middle East African Journal of Ophthalmology**, v. 22, n. 2, p. 164, 2015.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. **An Introduction to Rheology**. Amsterdam: Elsevier Science, 1989.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, jul. 2015.
- BOUCHAALA, R. **Nanoparticules organiques fluorescentes à base de lipides : intégrité et relargage de principes actifs in vitro et in vivo**. [s.l.] Université de Strasbourg, 2017.
- BOULTIF, A.; LOUËR, D. Powder pattern indexing with the dichotomy method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 37, n. 5, p. 724–731, 1 out. 2004.
- BRAGA, S. S. et al. Synthesis, Characterization, and Luminescence of β -Cyclodextrin Inclusion Compounds Containing Europium(III) and Gadolinium(III) Tris(β -diketonates). **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 106, n. 44, p. 11430–11437, nov. 2002.
- BRIK, M. G. et al. Judd–Ofelt Analysis of Eu³⁺ Emission in TiO₂ Anatase Nanoparticles. **MATERIALS TRANSACTIONS**, v. 56, n. 9, p. 1416–1418, 2015.
- BÜNZLI, J.-C. G. et al. Lanthanide luminescence efficiency in eight- and nine-coordinate complexes: Role of the radiative lifetime. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 254, n. 21–22, p. 2623–2633, nov. 2010.
- BÜNZLI, J.-C. G.; ELISEEVA, S. V. Basics of Lanthanide Photophysics. In: HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H. (Eds.). **Lanthanide Luminescence**. [s.l.] Springer, 2010. p. 1–45.
- BYRON, M. L.; VARIANO, E. A. Refractive-index-matched hydrogel materials for measuring flow-structure interactions. **Experiments in Fluids**, v. 54, n. 2, p. 1456, 20 fev. 2013.
- CAI, Y.-P. et al. Syntheses and characterization of the samarium(III)–copper(II) 3D coordination network constructed by iminodiacetic acid. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 178, n. 12, p. 3729–3734, dez. 2005.
- CHAI, Q.; JIAO, Y.; YU, X. Hydrogels for Biomedical Applications: Their Characteristics and the Mechanisms behind Them. **Gels**, v. 3, n. 1, p. 6, 24 jan. 2017.

- CHEN, X.; LIU, Y.; TU, D. **Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- CHOPPIN, G. R.; WANG, Z. M. Correlation between Ligand Coordination Number and the Shift of the 7 F 0 – 5 D 0 Transition Frequency in Europium(III) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 36, n. 2, p. 249–252, jan. 1997.
- CHUNG, S. S. M. Contribution of Polyol Pathway to Diabetes-Induced Oxidative Stress. **Journal of the American Society of Nephrology**, v. 14, n. 90003, p. 233S – 236, 1 ago. 2003.
- COELHO, D. M. A. **Novos Géis Metal-orgânicos (MOG) Contendo Íons Lantanídeos: Da Síntese às Propriedades Luminescentes e Reológicas**. [s.l.] Universidade Federal de Pernambuco, 2017.
- COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.
- CUI, B.; YU, P.; WANG, X. Preparation and characterization of BaTiO₃ powders and ceramics by sol–gel process using decanedioic acid. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 459, n. 1–2, p. 589–593, jul. 2008.
- DA SILVA, F. F. et al. Supramolecular luminescent hydrogels based on β-amino acid and lanthanide ions obtained by self-assembled hydrothermal reactions. **New J. Chem.**, v. 38, n. 3, p. 893–896, 2014.
- DA SILVA VIANA, R. et al. Surface modification strategy based on the conjugation of NaYF₄:5%Eu luminescent nanoprobe with organic aromatic compounds for application in bioimaging assays. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 21, n. 1, p. 23, 23 jan. 2019.
- DAS, R.; MEHTA, D.; BHARDWAJ, H. An overview on microwave mediated synthesis. **International Journal of Research and Development in Pharmacy and Life Sciences**, v. 1, n. 2, p. 32–39, 2012.
- DAWN, A.; KUMARI, H. Low Molecular Weight Supramolecular Gels Under Shear: Rheology as the Tool for Elucidating Structure-Function Correlation. **Chemistry - A European Journal**, v. 24, n. 4, p. 762–776, 19 jan. 2018.
- DE LOOS, M.; FERINGA, B. L.; VAN ESCH, J. H. Design and Application of Self-Assembled Low Molecular Weight Hydrogels. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2005, n. 17, p. 3615–3631, set. 2005.
- DE SOUZA, R. O. M. A. Theoretical Aspects of Microwave Irradiation Practices. In: [s.l.: s.n.]. p. 3–16.
- DO NASCIMENTO, J. F. S. et al. Solid-state tunable photoluminescence in gadolinium-organic frameworks: effects of the Eu 3+ content and co-doping with Tb 3+. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 7, p. 5514–5522, 2018.
- DODSON, C. M.; ZIA, R. Magnetic dipole and electric quadrupole transitions in the trivalent lanthanide series: Calculated emission rates and oscillator strengths. **Physical Review B**, v. 86, n. 12, p. 125102, 5 set. 2012.
- DRAPER, E. R.; ADAMS, D. J. How should multicomponent supramolecular gels be

- characterised? **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 10, p. 3395–3405, 2018.
- DUTRA, J. D. L.; BISPO, T. D.; FREIRE, R. O. LUMPAC lanthanide luminescence software: Efficient and user friendly. **Journal of Computational Chemistry**, v. 35, n. 10, p. 772–775, 15 abr. 2014.
- ECHLIN, P. **Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis**. Boston, MA: Springer US, 2009.
- EISENMANN, M. et al. Structure-based optimization of aldose reductase inhibitors originating from virtual screening. **ChemMedChem**, v. 4, n. 5, p. 809–819, 2009.
- EKENNIA, A. C. et al. Mixed Ligand Complexes of N -Methyl- N -phenyl Dithiocarbamate: Synthesis, Characterisation, Antifungal Activity, and Solvent Extraction Studies of the Ligand. **Bioinorganic Chemistry and Applications**, v. 2015, p. 1–10, 2015.
- FONG, D. S. et al. Diabetic Retinopathy. **Diabetes Care**, v. 26, n. Supplement 1, p. S99–S102, 1 jan. 2003.
- FREY, S. T.; HORROCKS, W. D. On correlating the frequency of the $7F0 \rightarrow 5D0$ transition in Eu³⁺ complexes with the sum of ‘nephelauxetic parameters’ for all of the coordinating atoms. **Inorganica Chimica Acta**, v. 229, n. 1–2, p. 383–390, fev. 1995.
- GAWANDE, P. U.; MANDLIK, P. R.; ASWAR, A. S. Synthesis and characterization of Cr(III), Mn(III), Fe(III), VO(IV), Zr(IV) and UO₂ (VI) complexes of schiff base derived from isonicotinoyl hydrazone. **Indian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 77, n. 4, p. 376, 2015.
- GOLDSTEIN, J. I. et al. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis**. 3. ed. Boston, MA: Springer US, 2003.
- GONZÁLEZ VÍLCHEZ, F.; PUERTA VIZCAÍNO, M. C.; GARGALLO ESTEBAN, M. F. Thermal behavior of iminodiacetic acid and its disodium salt. **Thermochimica Acta**, v. 42, n. 3, p. 295–303, dez. 1980.
- GOODWIN, J. W.; HUGHES, R. W. **Rheology for Chemists**. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.
- GRAŽULIS, S. et al. Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 42, n. 4, p. 726–729, 1 ago. 2009.
- GUINIER, A.; FOURNET, G. **Small-angle scattering of X-rays**. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1955.
- GUVENDIREN, M.; LU, H. D.; BURDICK, J. A. Shear-thinning hydrogels for biomedical applications. **Soft Matter**, v. 8, n. 2, p. 260–272, 2012.
- HALL-WALLACE, M.; DOWNS, R. T. The American Mineralogist crystal structure database. **American Mineralogist**, v. 88, n. 1, p. 247–250, 1 jan. 2003.
- HOARE, T. R.; KOHANE, D. S. Hydrogels in drug delivery: Progress and challenges. **Polymer**, v. 49, n. 8, p. 1993–2007, 2008.

- HORROCKS, W. D.; SUDNICK, D. R. Lanthanide ion luminescence probes of the structure of biological macromolecules. **Accounts of Chemical Research**, v. 14, n. 12, p. 384–392, dez. 1981.
- HOSSEINI, S.; MARTINEZ-CHAPA, S. O. Principles and Mechanism of MALDI-ToF-MS Analysis. In: **Fundamentals of MALDI-ToF-MS Analysis**. Singapore: Springer Singapore, 2017. p. 1–19.
- HUANG, B. et al. A Direct Comparison of One- and Two-Component Dendritic Self-Assembled Materials: Elucidating Molecular Recognition Pathways. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 19, p. 7130–7139, maio 2005.
- HUANG, C. **Rare Earth Coordination Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010.
- HUI, J. K.-H.; YU, Z.; MACLACHLAN, M. J. Supramolecular Assembly of Zinc Salphen Complexes: Access to Metal-Containing Gels and Nanofibers. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 46, n. 42, p. 7980–7983, 22 out. 2007.
- JAYASIMHADRI, M. et al. Spectroscopic properties and Judd–Ofelt analysis of Sm³⁺-doped lead–germanate–tellurite glasses. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 41, n. 17, p. 175101, 7 set. 2008.
- JEONG, Y. et al. Solvent/Gelator Interactions and Supramolecular Structure of Gel Fibers in Cyclic Bis-Urea/Primary Alcohol Organogels. **Langmuir**, v. 21, n. 2, p. 586–594, jan. 2005.
- JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1 ago. 1962.
- KATAOKA, T.; ABE, S.; TAGAYA, M. Surface-Engineered Design of Efficient Luminescent Europium(III) Complex-Based Hydroxyapatite Nanocrystals for Rapid HeLa Cancer Cell Imaging. **ACS Applied Materials & Interfaces**, p. acsami.8b22740, 20 fev. 2019.
- KRAEMER, O. et al. Virtual screening for inhibitors of human aldose reductase. **Proteins: Structure, Function, and Bioinformatics**, v. 55, n. 4, p. 814–823, 16 abr. 2004.
- KREMER, C.; TORRES, J.; DOMÍNGUEZ, S. Lanthanide complexes with oda, ida, and nta: From discrete coordination compounds to supramolecular assemblies. **Journal of Molecular Structure**, v. 879, n. 1–3, p. 130–149, maio 2008.
- KRIEG, E. et al. Supramolecular Gel Based on a Perylene Diimide Dye: Multiple Stimuli Responsiveness, Robustness, and Photofunction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, n. 40, p. 14365–14373, 14 out. 2009.
- KUMAR, G.; KIREMIRE, E. M. R. Synthesis, Coordination and structure of Mixed Ligand Copper (II) Complexes of Iminodiacetic Acid and Hippuric Acid. **Chemistry**, v. 16, n. 5, p. 386–393, 2007.
- LEINONEN, H.; LEHTO, J. Ion-exchange of nickel by iminodiacetic acid chelating resin Chelex 100. **Reactive and Functional Polymers**, v. 43, n. 1–2, p. 1–6, fev. 2000.
- LIDSTRÖM, P. et al. Microwave assisted organic synthesis—a review. **Tetrahedron**, v.

- 57, n. 45, p. 9225–9283, nov. 2001.
- LORENZI, M. The Polyol Pathway as a Mechanism for Diabetic Retinopathy: Attractive, Elusive, and Resilient. **Experimental Diabetes Research**, v. 2007, p. 1–10, 2007.
- LOWTHER, J. E. Spectroscopic transition probabilities of rare earth ions. **Journal of Physics C: Solid State Physics**, v. 7, n. 23, p. 4393–4402, 7 dez. 1974.
- MACRAE, C. F. et al. Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures. **Journal of Applied Crystallography**, v. 41, n. 2, p. 466–470, 1 abr. 2008.
- MALTA, O. L. et al. On the $5D0 \rightarrow 7F0$ transition of the Eu³⁺ ion in the $\{(C_4H_9)_4N\}3Y(NCS)_6$ host. **Journal of Luminescence**, v. 26, n. 3, p. 337–343, jan. 1982.
- MALTA, O. L.; BATISTA, H. J.; CARLOS, L. D. Overlap polarizability of a chemical bond: a scale of covalency and application to lanthanide compounds. **Chemical Physics**, v. 282, n. 1, p. 21–30, ago. 2002.
- MEWIS, J.; WAGNER, N. J. **Colloidal Suspension Rheology**. Cambridge: Cambridge University Press, 2011.
- MOUNE, O. K.; CARO, P. Computer simulation of the $5Dj$ levels of $4f6$, Eu³⁺. **Journal of the Less Common Metals**, v. 148, n. 1–2, p. 181–186, abr. 1989.
- NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds**. 6. ed. New Jersey: Wiley, 2009.
- NEWMAN, D. J. Slater parameter shifts in substituted lanthanide ions. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 34, n. 3, p. 541–545, jan. 1973.
- NI, L.-B. et al. pH- and mol-ratio dependent formation of zinc(II) coordination polymers with iminodiacetic acid: Synthesis, spectroscopic, crystal structure and thermal studies. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, n. 10, p. 2698–2706, out. 2009.
- NIYAMA, E. et al. Synthesis and spectroscopic behavior of highly luminescent Eu³⁺– dibenzoylmethanate (DBM) complexes with sulfoxide ligands. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, n. 11–12, p. 2643–2649, set. 2005.
- OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511–520, ago. 1962.
- PAUL, G. L.; PRYOR, A. W. The study of sodium nitrate by neutron diffraction. **Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry**, v. 28, n. 9, p. 2700–2702, 15 set. 1972.
- PICOUT, D. R.; ROSS-MURPHY, S. B. Rheology of Biopolymer Solutions and Gels. **The Scientific World JOURNAL**, v. 3, p. 105–121, 2003.
- PO, C.; YAM, V. W.-W. CHAPTER 6. Metallosupramolecular Soft Materials: Metallogels. In: WEISS, R. G.; TERECH, P. (Eds.). Monographs in Supramolecular Chemistry. Dordrecht: Springer Netherlands, 2006. p. 149–191.
- POROD, G. SAXS General theory. In: GLATTER, O.; KRATKY, O. (Eds.). **Small-Angle X-**

- ray Scattering.** London: Academic Press, 1982. p. 17–51.
- PUGLISI, C. et al. MALDI-TOF characterisation of thermally generated gel from Nylon 66. **Polymer Degradation and Stability**, v. 78, n. 2, p. 369–378, 2002.
- RANA, K. K.; RANA, S. Microwave Reactors: A Brief Review on Its Fundamental Aspects and Applications. **OALib**, v. 01, n. 06, p. 1–20, 2014.
- RAO, M. A. Flow and Functional Models for Rheological Properties of Fluid Foods. In: **Rheology of Fluid and Semisolid Foods**. Boston: Springer US, 2007. p. 27–58.
- RODRIGUES, L. B. O. **Estudos reológicos e de textura dos géis de amido de araruta (Maranta arundinaceae L.) e dos géis adicionados de sacarose e concentrado protéico de soro**. [s.l.] Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, 2014.
- RONDA, C. **Luminescence**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- ROSS-MURPHY, S. B. Thermoreversible and Irreversible Physical Gels from Biopolymers. In: OSADA, Y.; R.KHOKHLOV, A. (Eds.). . **Polymer Gels and Networks**. New York: Marcell Dekker, 2002. p. 51–69.
- SANGEETHA, N. M.; MAITRA, U. Supramolecular gels : Functions and uses. **Chem. Soc. Rev.**, v. 34, p. 821–836, 2005.
- SAWANT, P. Supramolecular Hydrogels for Drug Delivery. In: KANG, L.; MAJD, S. (Eds.). . **Gels Handbook - Fundamentals, Properties and Applications Volume 3: Application of Hydrogels in Drug Delivery and Biosensing**. [s.l.] World Scientific, 2016. p. 75–101.
- SCHÄFFER, C. E.; JØRGENSEN, C. K. The nephelauxetic series of ligands corresponding to increasing tendency of partly covalent bonding. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 8, p. 143–148, jan. 1958.
- SETH, S. K. et al. Supramolecular Self-Assembly of M-IDA Complexes Involving Lone-Pair- π Interactions: Crystal Structures, Hirshfeld Surface Analysis, and DFT Calculations [H 2 IDA = iminodiacetic acid, M = Cu(II), Ni(II)]. **Crystal Growth & Design**, v. 11, n. 7, p. 3250–3265, 6 jul. 2011.
- SHIROMA, P. H. **Estudo do Comportamento Reológico de Suspensões Aquosas de Bentonita e CMC: Influência da Concentração do NaCl**. [s.l.] Universidade de São Paulo, 2012.
- SILVA, A. I. S. et al. Substantial luminescence enhancement in ternary europium complexes by coordination of different ionic ligands. **RSC Advances**, v. 6, n. 93, p. 90934–90943, 2016.
- SILVA, J. Y. R. et al. Lanthanide-Organic Gels as a Multifunctional Supramolecular Smart Platform. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 9, n. 19, p. 16458–16465, 17 maio 2017.
- SOCIEDADE BRASILEIRA DE DIABETES. Diretrizes da Sociedade Brasileira de Diabetes 2013-2014AC Farmacêutica.** [s.l]: s.n.].

- STANJEK, H.; HÄUSLER, W. Basics of X-ray Diffraction. **Hyperfine Interactions**, v. 154, n. 1–4, p. 107–119, 2004.
- STEED, J. W.; ATWOOD, J. L.; GALE, P. A. Definition and Emergence of Supramolecular Chemistry. In: **Supramolecular Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food Process Engineering**. East Lansing: Freeman Press, 1996.
- SURATI, M. A.; JAUHARI, S.; DESAI, K. R. A brief review : Microwave assisted organic reaction. **Archives of Applied Science Research**, v. 4, n. 1, p. 645–661, 2012.
- SUTAR, P.; MAJI, T. K. Coordination polymer gels: soft metal–organic supramolecular materials and versatile applications. **Chem. Commun.**, v. 52, n. 52, p. 8055–8074, 2016.
- TAM, A. Y.-Y.; YAM, V. W.-W. Recent advances in metallogels. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 4, p. 1540, 2013.
- TANNER, P. A.; YEUNG, Y. Y.; NING, L. What Factors Affect the 5 D 0 Energy of Eu 3+ ? An Investigation of Nephelauxetic Effects. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 117, n. 13, p. 2771–2781, 4 abr. 2013.
- TEOTONIO, E. E. S. et al. Luminescence Investigations on Eu(III) Thenoyltrifluoroacetone Complexes with Amide Ligands. **Journal of Coordination Chemistry**, v. 56, n. 10, p. 913–921, jul. 2003.
- VUOJOLA, J.; SOUKKA, T. Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications. **Methods and Applications in Fluorescence**, v. 2, n. 1, p. 012001, 23 jan. 2014.
- WANG, C.-C.; CHEN, C.-Y.; CHANG, C.-Y. Synthesis of chelating resins with iminodiacetic acid and its wastewater treatment application. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 84, n. 7, p. 1353–1362, 16 maio 2002.
- WERTS, M. H. V. Making sense of lanthanide luminescence. **Science Progress**, v. 88, n. 2, p. 101–131, 15 maio 2005.
- WERTS, M. H. V.; JUKES, R. T. F.; VERHOEVEN, J. W. The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu³⁺ in luminescent lanthanide complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n. 9, p. 1542–1548, 17 abr. 2002.
- WILLENBACHER, N.; GEORGIEVA, K. Rheology of Disperse Systems. In: **Product Design and Engineering**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013. p. 7–49.
- WU, H. et al. Metallogels: Availability, Applicability, and Advanceability. **Advanced Materials**, p. 1806204, 25 jan. 2019.
- YU, G. et al. Characterization of supramolecular gels. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 16, p. 6697, 2013.
- YUCHI, A. et al. Adsorption Mechanism of Trivalent Metal Ions on Chelating Resins

Containing Iminodiacetic Acid Groups with Reference to Selectivity. **Analytical Chemistry**, v. 69, n. 15, p. 2941–2944, ago. 1997.

ZHANG, J.; HU, Y.; LI, Y. Metal–Organic Gels. In: **Gel Chemistry**. Singapore: Springer Singapore, 2018. p. 61–118.

ZHANG, X. et al. Electrospinning preparation and luminescence properties of Eu(TTA)3phen/polystyrene composite nanofibers. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 3, p. 333–339, jun. 2010.

ZWEEP, N.; VAN ESCH, J. H. The Design of Molecular Gelators. In: ESCUDER, B.; MIRAVET, J. F. (Eds.). **Particle-Stabilized Emulsions and Colloids Formation and Applications**. [s.l.] RSC Soft Matter, 2015. p. 1–29.