



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

BRUNO OSVALDO RAMOS DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE MATERIAIS À BASE
DE GLUTAMATO E ÍONS LANTANÍDEOS (La^{3+} , Nd^{3+} e Tb^{3+})**

Recife

2019

BRUNO OSVALDO RAMOS DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE MATERIAIS À BASE
DE GLUTAMATO E ÍONS LANTANÍDEOS (La³⁺, Nd³⁺ e Tb³⁺)**

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

Área de concentração: Materiais Não Metálicos

Orientador: Prof. Dr. Eduardo H. L. Falcão

Coorientador: Prof. Dr. Severino A. Junior

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Arabelly Ascoli CRB4-2068

S237s Santos, Bruno Osvaldo Ramos dos
Síntese e caracterização espectroscópica de materiais à base de glutamato e íons lantanídeos (La^{3+} , Nd^{3+} e Tb^{3+}) / Bruno Osvaldo Ramos dos Santos. – 2019.
75 f.: il. fig., tab.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2019.
Inclui referências.

1. Lantanídeos. 2. Glutamato monossódico (GMS). 3. Luminescência. 4. Ressonância magnética nuclear. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago (orientador). II. Título.

620.19 CDD (22. ed.) UFPE-CCEN 2020-120

BRUNO OSVALDO RAMOS DOS SANTOS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESPECTROSCÓPICA DE MATERIAIS À BASE
DE GLUTAMATO E ÍONS LANTANÍDEOS (La³⁺, Nd³⁺ e Tb³⁺)**

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

Aprovada em: 09/08/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Fernando Hallwass (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Wilson Barros Júnior (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Dr. Leonis Lourenço da Luz (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

*“Não importa o quanto você bate, mas sim o quanto aguenta apanhar e continuar.
O quanto pode suportar e seguir em frente. É assim que se ganha.”*

Rocky, 2006

AGRADECIMENTOS

A Deus primeiramente por tomar a frente me dando coragem e determinação para seguir em frente em toda minha caminhada acadêmica, principalmente nas dificuldades que passei.

A minha família por toda força e apoio durante tempos bons e ruins, a minha mãe Rosana, ao meu pai Cícero, minhas tias Roseane e Alice e minha avó Josefa por nunca terem deixado nada faltar mesmo em momentos de grande dificuldade para todos, por todo apoio moral, amor, afeto e carinho.

A minha namorada e futura esposa Bruna Yasmin pela paciência, incentivo e dedicação nas horas mais difíceis.

Ao meu grande amigo Leandro Azevedo pelos conselhos e ensinamentos, nunca esquecerei.

Ao meu orientador Eduardo Falcão pela paciência, por me aceitar como orientando mesmo nas condições que estava e os conhecimentos compartilhados durante esse período.

Ao meu Co-orientador Severino Junior pelo apoio e espaço cedido no BSTR.

A Danilo Bernardo, ao professor Ricardo Oliveira, Diego Maradona, Aldebarã, Aluiz, Jordan, José, Julia e Mario pelas discussões e contribuições que foram importantes para realização desse trabalho.

À central analítica do departamento de química da UFPE e aos técnicos pelo trabalho prestado sempre que solicitado.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa de mestrado.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco pela minha formação;

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese de novos materiais a partir da reação entre glutamato monossódico (GMS) e alguns cloretos de lantanídeo (LnCl_3 , $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$, Tb^{3+} e La^{3+}). Os materiais produzidos apresentam propriedades semelhantes às de géis. A caracterização dos materiais incluiu as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), espectroscopia Raman, espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia de luminescência e ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , correlação quântica única heteronuclear (HSQC) e correlação heteronuclear de ligações múltiplas (HMBC). A formação de cristais do subproduto NaCl foi confirmada por EDS, que também mostrou partículas irregulares referentes ao material tipo gel. A presença dos lantanídeos nessas partículas foi demonstrada por EDS e pela luminescência característica do íon. Os espectros Raman apresentaram sinais entre $1616\text{-}1629\text{ cm}^{-1}$, que caracterizam o estiramento assimétrico do grupo carboxilato. A espectroscopia de infravermelho sugeriu, através das variações dos estiramentos do grupo carboxilato $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ e $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$, a coordenação dos íons lantanídeos do tipo quelato. Por meio da espectroscopia de luminescência foi caracterizada a emissão do Nd^{3+} em 1057 nm e do Tb^{3+} em 547 nm . A curva de decaimento da intensidade de emissão apresenta um perfil biexponencial, sugerindo a existência de dois ambientes químicos para os íons Tb^{3+} no material. Os resultados de RMN apresentaram coerência nas posições dos sinais dos hidrogênios e carbonos do GMS. Com a adição dos metais ao ligante, os sinais entre $1,8$ e $2,1\text{ ppm}$, $2,15$ e $2,35\text{ ppm}$ e $3,6$ e $3,7\text{ ppm}$ referentes aos prótons deslocaram significativamente na direção do campo baixo, indicando a interação entre os íons metálicos e o ligante. A diminuição da concentração dos íons Nd^{3+} e Tb^{3+} nos materiais levou a um menor deslocamento químico, porém o perfil espectral não apresentou mudança significativa, indicando que a diminuição não afeta as interações nos demais materiais. Uma estrutura para a formação do material é proposta.

Palavras-Chave: Lantanídeos. Glutamato monossódico (GMS). Luminescência. Ressonância magnética nuclear. Coloides.

ABSTRACT

The present work describes the synthesis of new materials from the reaction between monosodium glutamate (GMS) and some lanthanide chlorides (LnCl_3 , $\text{Ln} = \text{Nd}^{3+}$, Tb^{3+} and La^{3+}). The materials produced have properties similar to those of gels. The characterization of the materials included scanning electron microscopy (SEM) and Energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), Raman spectroscopy, infrared vibration spectroscopy, luminescence spectroscopy and ^1H , ^{13}C nuclear magnetic resonance, heteronuclear single quantum correlation (HSQC) and multiple bond heteronuclear correlation (HMBC). The formation of crystals of the NaCl by-product was confirmed by EDS, which also showed irregular particles referring to the gel-like material. The presence of the lanthanides in these particles was demonstrated by EDS and by the characteristic luminescence of the ion. The Raman spectra showed signals between $1616\text{-}1629\text{ cm}^{-1}$, which characterize the asymmetric stretching of the carboxylate group. Infrared spectroscopy suggested the coordination of the chelate-type lanthanide ions through the stretching of the $\nu_{\text{sym}}(\text{COO}^-)$ and $\nu_{\text{asym}}(\text{COO}^-)$ carboxylate groups. The emission of Nd^{3+} at 1057 nm and Tb^{3+} at 547 nm was characterized by luminescence spectroscopy. The emission intensity decay curve presents a biexponential profile, suggesting the existence of two chemical environments for Tb^{3+} ions in the material. The NMR results showed coherence in the positions of the GMS hydrogens and carbons signals. With the addition of the metals to the binder, the signals between 1.8 and 2.1 ppm, 2.15 and 2.35 ppm and 3.6 and 3.7 ppm for the protons moved significantly in the direction of the low field, indicating the interaction between the metal ions and the binder. The reduction of the concentration of Nd^{3+} and Tb^{3+} ions in the materials led to a lower chemical displacement, but the spectral profile did not present significant change, indicating that the decrease does not affect the interactions in the other materials. A structure for the formation of the material is proposed.

Keywords: Lanthanides. Monosodium glutamate (GMS). Luminescence. Nuclear magnetic resonance. Colloids.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 –	Esquema ilustrativo da transição sol-gel.....	21
Figura 2 –	Esquema da reação de hidrólise parcial (A) e completa (B) em um processo sol-gel envolvendo um alcóxissilano.....	21
Figura 3 –	Esquema da reação de condensação com liberação de molécula de álcool (A) ou água (B) no processo sol-gel envolvendo um alcóxissilano e silanóis.....	22
Figura 4 –	Visão geral do processo sol-gel (Adaptado de Brinker e Scherer, 1990).....	23
Figura 5 –	Fórmula estrutural do ácido glutâmico.....	24
Figura 6 –	Fórmula estrutural do glutamato monossódico.....	24
Figura 7 –	Diagrama de níveis de energia do Gd^{3+} e Tb^{3+} (Adaptado de Ronda, 2008).....	29
Figura 8 –	Diagrama de Jablonski.....	31
Figura 9 –	Fotografias dos materiais liofilizados variando a razão Nd^{3+}/La^{3+}	43
Figura 10 –	Fotografias dos materiais liofilizados variando a razão de Tb^{3+}/La^{3+}	44
Figura 11 –	Fotografias dos materiais liofilizados variando concentração de Tb^{3+}/La^{3+} sob lâmpada de UV.....	44
Figura 12 –	Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras Glut-Nd100, Glut-LaNd50 e Glut-LaNd10.....	45
Figura 13 –	Imagem de MEV (à esquerda) e EDS (à direita) do Glut-LaNd50.....	46
Figura 14 –	Imagem de MEV (à esquerda) e EDS (à direita) do Glut-LaNd10.....	46
Figura 15 –	Imagens de microscopia eletrônica de varredura do Glut-Tb100, Glut-LaTb50 e Glut-LaTb10.....	47
Figura 16 –	Espectros Raman do GMS comparado com os materiais sintetizados.....	48
Figura 17 –	Espectro de absorção de infravermelho dos grupamentos químicos do glutamato monossódico (GMS) livre e do Glut-Nd100.....	49
Figura 18 –	Espectro de absorção de infravermelho dos grupamentos químicos do glutamato monossódico (GMS) livre e todos os materiais contendo Nd^{3+}/La^{3+}	51
Figura 19 –	Espectro de absorção de infravermelho dos grupamentos químicos do	

	glutamato monossódico (GMS) livre e do criogel Glut-Tb100.....	52
Figura 20 –	Espectro de absorção de infravermelho dos grupamentos químicos do glutamato monossódico (GMS) livre e todos os materiais contendo Tb ³⁺ /La ³⁺	53
Figura 21 –	Espectro de excitação à temperatura ambiente dos materiais Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10 e Glut-La100 ($\lambda_{ExEm}=1057$ nm)....	54
Figura 22 –	Espectro de emissão à temperatura ambiente dos materiais Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10 e Glut-La100 sob excitação em 578 nm.....	55
Figura 23 –	Espectro de emissão à temperatura ambiente para o Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10, Glut-La100 e GMS sob excitação em 289 nm.....	56
Figura 24 –	Espectro de excitação à temperatura ambiente dos materiais Glut-Tb100, Glut-LaTb50, Glut-LaTb25 e Glut-LaTb10 ($\lambda_{ExEm} = 547$ nm).....	57
Figura 25 –	Espectro de emissão a temperatura ambiente ($\lambda_{EmEx} = 368$ nm) do Glut-Tb100, Glut-LaTb50, Glut-LaTb25 e Glut-LaTb10.....	58
Figura 26 –	Curvas de decaimento de intensidade de luminescência dos materiais Glut-Tb100, Glut-LaTb50, Glut-LaTb25 e Glut-LaTb10.....	59
Figura 27 –	Espectro de RMN de ¹ H (D ₂ O, 399,75 MHz) do GMS a 296 K.....	60
Figura 28 –	Espectro de RMN de ¹³ C (D ₂ O, 100,51 MHz) do GMS a 296 K.....	61
Figura 29 –	Espectro de RMN de HSQC (D ₂ O, 399,75 MHz) do GMS a 296 K.....	62
Figura 30 –	Espectro de RMN de HMBC (D ₂ O, 399,75 MHz) do GMS a 296 K.....	63
Figura 31 –	Espectros de ¹ H dos materiais Glut-Nd100 (A), Glut-LaNd50 (B), Glut-LaNd25 (C), Glut-LaNd10 (D) e Glut-La100 (E).....	64
Figura 32 –	Espectros de RMN de ¹ H dos materiais Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10 e Glut-La100 comparados.....	65
Figura 33 –	Espectros de RMN de ¹³ C dos materiais Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-La100 e GMS comparados.....	66
Figura 34 –	Representação da proposta mecanismo para a formação dos materiais do tipo gel.....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Os tipos de dispersões coloidais e alguns exemplos (Adaptado de Borges, 2008).....	17
Tabela 2 – Configuração eletrônica e raios iônicos de todos os elementos terras raras (TR^{3+}) (Adaptado de Zabicky, 2009).....	27
Tabela 3 – Reagentes usados nos materiais preparados.....	37
Tabela 4 – Variações das massas dos íons Nd^{3+} e La^{3+} adicionados ao GMS.....	39
Tabela 5 – Variações das massas dos íons Tb^{3+} e La^{3+} adicionados ao GMS.....	40
Tabela 6 – Tempo de vida dos materiais contendo GMS, Tb^{3+} e La^{3+}	59

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACÖES

GLU	Ácido glutâmico.
Glut-La100	Material tipo gel com 100% de lantânio.
Glut-LaNd10	Material tipo gel com 10% de neodímio e 90% de lantânio.
Glut-LaNd25	Material tipo gel com 25% de neodímio e 75% de lantânio.
Glut-LaNd50	Material tipo gel com 50% de neodímio e 50% de lantânio.
Glut-LaTb10	Material tipo gel com 10% de térbio e 90% de lantânio.
Glut-LaTb25	Material tipo gel com 25% de térbio e 75% de lantânio.
Glut-LaTb50	Material tipo gel com 50% de térbio e 50% de lantânio.
Glut-Nd100	Material tipo gel com 100% de neodímio.
Glut-Tb100	Material tipo gel com 100% de térbio.
GMS	Glutamato monossódico.
HMBC	Correlação de ligação múltipla heteronuclear.
HSQC	Correlação quântica heteronuclear única.
IV	Infravermelho.
Ln	Lantanídeo.
Ln ³⁺	Íon lantanídeo (Neste trabalho: neodímio, térbio e lantânio).
MEV	Microscopia eletrônica de varredura.
N	Número de coordenação.
pH	Potencial hidrogeniônico.
ppm	Partes por milhão.
RMN	Ressonância magnética nuclear.
UV-Vis	Ultravioleta no visível.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	COLOIDES: DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO	17
2.1.1	Sóis	18
2.1.2	Géis	18
2.2	PROCESSO SOL-GEL	20
2.3	ÁCIDO GLUTÂMICO (GLU)	23
2.3.1	Glutamato monossódico (GMS)	24
2.4	TERRAS RARAS: DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO	25
2.5	LUMINESCÊNCIA	29
2.5.1	Diagrama de Jablonski	31
2.5.2	Fotoluminescência	32
2.6	COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS	33
2.7	GÉIS LUMINESCENTES	34
3	JUSTIFICATIVA	35
4	OBJETIVOS	36
4.1	OBJETIVO GERAL	36
4.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	36
5	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	37
5.1	MATERIAIS E REAGENTES	37
5.2	MATERIAIS À BASE DE GLUTAMATO, Nd ³⁺ e La ³⁺	37
5.3	MATERIAIS À BASE DE GLUTAMATO, Tb ³⁺ e La ³⁺	38
5.4	PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS	38
5.4.1	Material puro (GMS)	38
5.4.2	Síntese dos materiais contendo GMS, Nd³⁺ e La³⁺	38
5.4.3	Síntese dos materiais contendo GMS, Tb³⁺ e La³⁺	40
5.5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	41
5.5.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
5.5.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	41
5.5.3	Espectroscopia Raman	41

5.5.4	Espectroscopia de fotoluminescência	42
5.5.5	Ressonância magnética nuclear (RMN)	42
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
6.1	ASPECTOS MORFOLÓGICOS DOS MATERIAIS	43
6.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA DO MATERIAL	45
6.3	ESPECTROSCOPIA RAMAN	47
6.4	ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	49
6.5	LUMINESCÊNCIA	53
6.6	RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR	60
6.7	PROPOSTA DE MECANISMO	67
7	CONCLUSÕES	68
8	PERSPECTIVAS	70
	REFERÊNCIAS	71

1 INTRODUÇÃO

Os diversos sistemas coloidais têm seu uso datado nos primórdios da antiguidade. Civilizações antigas já utilizavam géis de produtos naturais como alimento, ou como pigmentos a partir de dispersões coloidais nas pinturas de cavernas. Com o decorrer dos anos, os coloides foram sendo utilizados em diversos setores, como na indústria de higiene pessoal (xampu, pasta de dente) e na indústria farmacêutica. (JUNIOR et al., 1999).

Os íons de Ln^{3+} apresentam como características fotofísicas espectros com bandas de emissão estreitas e tempo de vida de emissão longos. (YANG et al., 2008). O interesse no estudo das propriedades fotofísica dos complexos com íons lantanídeos teve com ponto inicial, o trabalho de Weissman, em 1942, quando o mesmo estudou complexos de dicetonatos, que apresentavam emissão na região investigada após sua excitação com luz UV (YANG et al., 2008).

A fotoluminescência de complexos de lantanídeos (Ln^{3+}) incorporados em matriz de gel de sílica (SiO_2) ou poliméricas são bem conhecidos e são considerados sistemas promissores. As aplicações mais usuais destes sistemas são como sondas em testes analíticos não invasivos, como amplificador de sinal e dispositivos eletroluminescentes (LORENZO et al., 2016). Entretanto, é relatado na literatura que os métodos utilizados para incorporar os complexos de Ln^{3+} em matrizes de SiO_2 , em elevadas concentrações destes íons são considerados ainda um desafio. A preparação de géis de SiO_2 pode ser alcançado através do método sol-gel ou hidrotermal. Neste contexto, os complexos de Ln^{3+} que são incorporados aos géis de SiO_2 são preparados utilizando ligantes polidentados, como por exemplo, o glutamato monossódico (GMS). O GMS, sal derivado do ácido glutâmico, é um ligante polidentado com capacidade de formar complexos com íons terras raras (LORENZO et al., 2016).

Dentro de uma visão supramolecular utilizamos o glutamato monossódico com o intuito de coordená-lo aos íons Ln^{3+} (Nd^{3+} , Tb^{3+} , La^{3+}), por aquecimento. Este método proporcionou a obtenção de materiais gelatinosos luminescentes e em seguida a formação de criogéis através do processo de liofilização.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 COLOIDES: DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO

Coloides, do grego *kólla* (cola) + *eidós* (forma) são misturas heterogêneas de no mínimo duas fases diferentes, onde uma das fases na forma finamente dividida (sólido, líquido ou gás) com diâmetro médio entre 1 e 1000 nanômetros, denominada fase dispersa num meio contínuo (denominado meio de dispersão). Os povos antigos já utilizavam dispersões coloidais, desde argilas na construção de utensílios cerâmicos, como também de dispersões de pigmentos em pinturas de cavernas (JUNIOR; 1999). É possível encontrar aplicações variadas para esses sistemas, por exemplo, em tintas, pinturas, quadros, revestimentos e outros (WEITZ e LU; 2013).

Há várias maneiras de classificar um coloide em relação ao estado físico da fase dispersa no meio. Na tabela 1 é apresentada a classificação dos sistemas coloidais.

Tabela 1– Os tipos de dispersões coloidais e alguns exemplos.

Coloide	Fase dispersa	Fase de dispersão	Exemplos
Aerossol líquido	Líquido	Gasoso	tinta em spray
Aerossol sólido	Sólido	Gasoso	Mousse
Espuma	Gasoso	Líquido	Espuma de sabão
Espuma sólida	Gasoso	Sólido	Pedra-pome
Emulsão	Líquido	Líquido	Pomadas
Emulsão sólida	Líquido	Sólido	Maquiagem
Sol	Sólido	Líquido	Cola
Sol sólido	Sólido	Sólido	Vidro

Fonte: Adaptado de BORGES (2008).

2.1.1 Sóis

Sóis são coloides constituídos de partículas sólidas finamente divididas dispersas em um meio líquido. Outras denominações, como hidrossol, organossol ou aerossol são atribuídas segundo o meio de dispersão utilizado: água, solvente orgânico ou gases. Quanto à interação entre as moléculas da fase contínua e da fase dispersa, os sóis são classificados em liofílicos, que apresentam partículas dispersas com elevada afinidade com o solvente, sendo mais estáveis e semelhantes a uma solução verdadeira, e liofóbicos, cujas partículas não atraem fortemente as moléculas de solvente e coagulam ou precipitam facilmente. Dispersões coloidais mais concentradas formam sistemas mais viscosos denominadas pastas, utilizadas, por exemplo, na fabricação de creme dental. (HIRATSUKA et al., 1994; NUNES, 1997).

2.1.2 Géis

Géis são sistemas coloidais constituídos por uma fase dispersante ou contínua líquida (água, silicone, óleo mineral, entre outros) e uma fase dispersa sólida (macromoléculas, derivados de celulose, argilas, entre outros) que apresenta propriedades macroscópicas parecidas com a dos sólidos (como por exemplo elasticidade e viscosidade). Além disso, os géis podem ser obtidos por meio de sistemas poliméricos ou coloidais, nos quais o líquido está aprisionado, sendo possível conter cerca de 80 a 98% de fase líquida (água, álcool, entre outros) podendo ser considerado um sistema heterogêneo ou homogêneo, podendo ser transparente ou translúcido. (HIRATSUKA et al., 1994; NUNES, 1997; LIVAGE, 1997).

Com relação à forma de preparo, Jacques Livage propôs que, o gel é constituído por uma rede tridimensional de macromoléculas. Um gel coloidal é formado quando há agregação de partículas coloidais, e um gel polimérico ocorre com a formação e crescimento de cadeias poliméricas (LIVAGE, 1997). Outra classificação para os géis foi proposta por Flory (1974), e aborda aspectos físico-

químicos das partículas sol. Ele propôs essa divisão de acordo com o tipo de estrutura na qual as partículas se agregavam (MENEZES, 2013). São elas:

a) Estruturas lamelares ordenadas: Nesta classificação os géis apresentam estrutura lamelar paralela das camadas. As forças existentes entre estas estruturas podem ser predominantemente de natureza eletrostática ou de forças de van der Waals (MENEZES, 2013).

b) Redes poliméricas covalentes de estrutura desordenada: Para esta classificação, os géis possuem uma rede tridimensional formada por unidades interconectadas por ligações covalentes. Esta rede estende-se por todo o sistema, sendo geralmente isenta de regiões ordenadas, micelas ou agregados estruturados (MENEZES, 2013).

c) Redes poliméricas formadas através de agregação física, que são predominantemente desordenadas, mas com regiões de ordem local: Suas unidades primárias são polímeros lineares de tamanho finito e que interligam entre si através de pequenas regiões cristalinas, ou a partir de estruturas helicoidais. Em alguns casos, são formados arranjos do tipo “hélice triplíce”, como no colágeno, e após novas agregações, há a formação de pequenos domínios cristalinos (MENEZES, 2013).

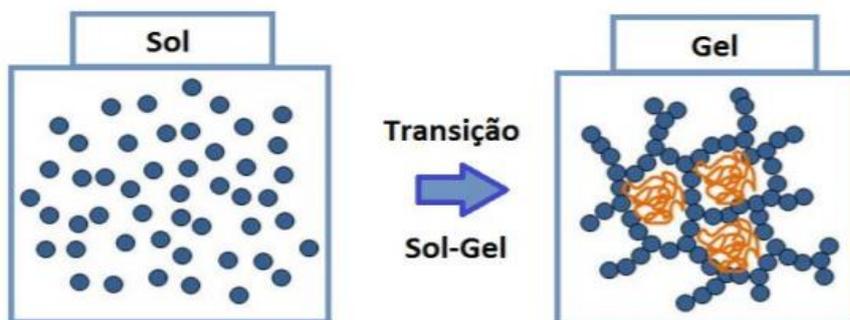
d) Particulados (coloidais) com estruturas desordenadas: Nesta categoria os géis são normalmente constituídos de partículas de geometria anisotrópica; incluem-se também os géis cujas redes são reticulados de fibras (géis de V_2O_5). Em geral, as forças que regem a agregação das partículas nesses sistemas são de curto alcance, do tipo de van der Waals e/ou dipolo-dipolo (MENEZES, 2013).

2.2 PROCESSO SOL-GEL

O termo sol-gel é utilizado para descrever a produção de materiais cerâmicos, através de processos na preparação do sol (RAHAMAN, 2003). Um sol é descrito como uma suspensão de partículas coloidais, enquanto que gel faz referência a uma massa semi-rígida, que se forma quando as partículas coloidais estão unidas na forma de uma rede tridimensional ou ainda quando as moléculas poliméricas estão conectadas.

O método sol-gel convencional é fundamentado em reações de hidrólise e polimerização de precursores alcóxidos que ocorre a temperaturas relativamente baixas. Usado para preparações de pós, monólitos e filmes, obtendo um nível de pureza e homogeneidade equivalentes aos processos realizados a elevadas temperaturas (TANGERINO, 2010). As reações químicas que ocorrem durante a conversão da solução inicial para o estado de gel desempenham forte influência na estrutura e homogeneidade química do material. Segundo Brinker e Sherer (1990), os alcóxidos metálicos são frequentemente usados no processo sol-gel, devido a sua ampla facilidade de reação com a água. Entre os mais empregados estão os metais de transição (Ti, Zr), os quais são vastamente utilizados como iniciadores moleculares vítreos e cerâmicos. Os alcóxidos estão inseridos na classe dos compostos organometálicos, que têm um ligante orgânico ligado a um átomo de metal ou metalóide, cuja fórmula geral é $M(OR)_z$ onde M é um metal de valência z e R, um radical alquila. A produção dos géis ocorre por meio de duas fases: hidrólise e condensação. A hidrólise é a mais importante reação química que causa transformação de precursores aos produtos finais. A condensação é responsável pela polimerização desses precursores. Fatores físicos e químicos como temperatura, pH, eletronegatividade do(s) metal(is) envolvido(s), concentração dos reagentes e catalisadores têm ampla influência sobre os processos de polimerização e sobre as propriedades dos materiais resultantes (SOL-GEL CHEMISTRY).

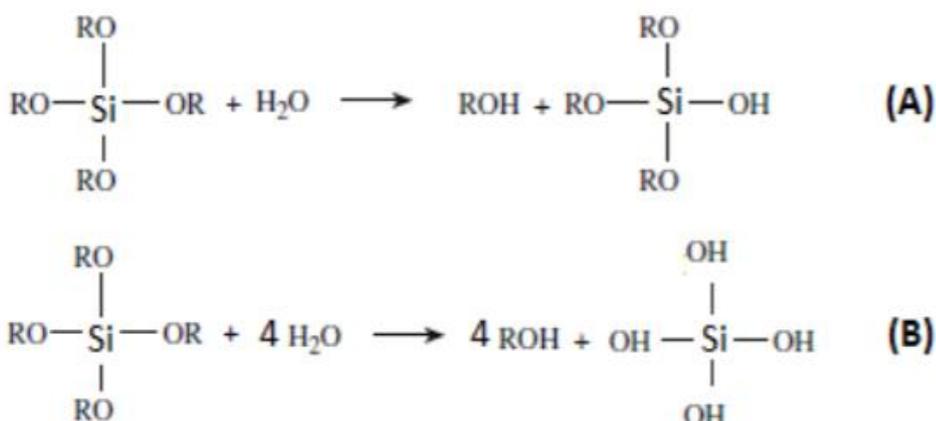
Figura 1- Esquema ilustrativo da transição sol-gel.



No processo sol-gel as principais etapas envolvidas são a hidrólise, condensação, gelatinização (policondensação) e secagem (Brinker & Scherer, 1990).

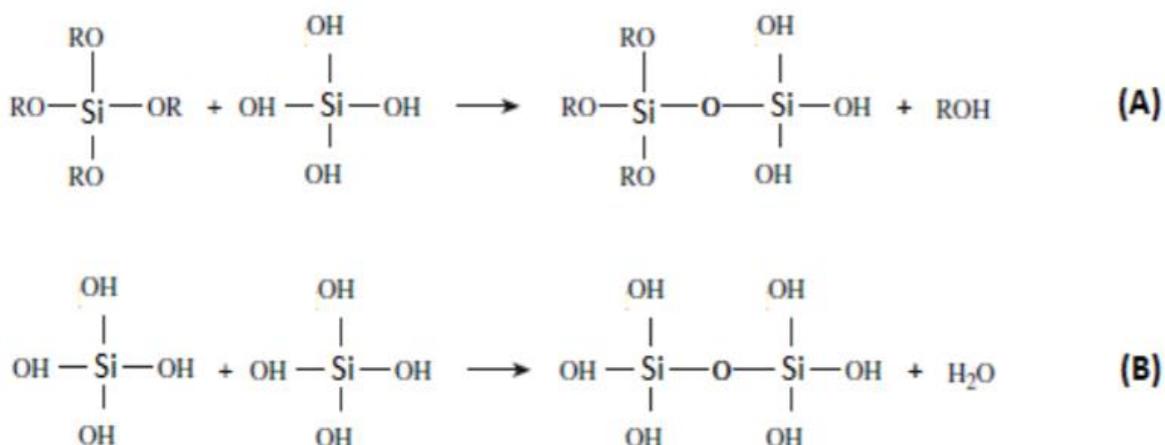
A hidrólise do monômero de um alcoxisilano, por exemplo, ocorre na presença de água, formando o silanol (Si-OH), onde um íon hidroxila liga-se ao átomo de silício. Nesta etapa, a adição de um ácido ou uma base como catalisador da reação pode se tornar necessária. A depender da quantidade de água e de catalisador presente no processo, pode ocorrer uma hidrólise parcial (A) ou completa (B) onde todos os grupos O-R são substituídos por hidroxilas, conforme mostra a Figura 2, onde R representa um grupamento alquila (Brinker & Scherer, 1990; Carter & Norton, 2007).

Figura 2– Esquema da reação de hidrólise parcial (A) e completa (B) em um processo sol-gel envolvendo um alcoxilano.



A segunda etapa do mecanismo reacional do processo sol-gel corresponde à etapa da condensação, no qual os grupos silanóis (Si-OH) se ligam, formando uma ligação do tipo siloxano (Si-O-Si) com liberação de uma molécula pequena como álcool (A) ou água (B), como mostra a Figura 3. (Brinker & Scherer, 1990; Carter & Norton, 2007).

Figura 3– Esquema da reação de condensação com liberação de molécula de álcool (A) ou água (B) no processo sol-gel envolvendo um alcóxissilano e silanóis.

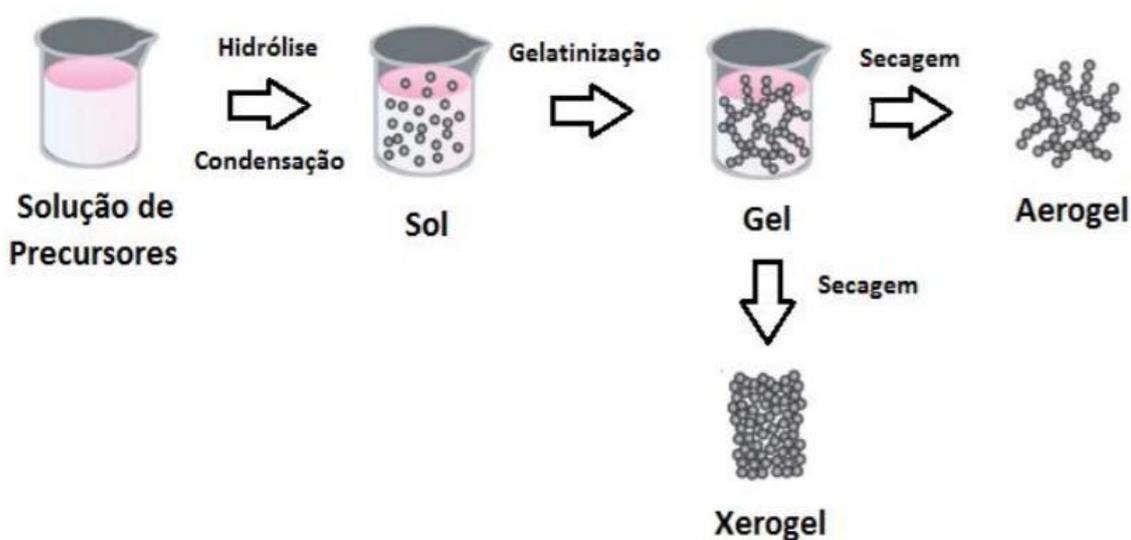


Subsequentes reações de condensação promovem a formação de ligações em ponte entre os ligantes residuais, de modo que se observa um aumento da cadeia polimérica e a formação de uma estrutura rígida que imobiliza a fase líquida nos seus poros. Este processo, chamado de policondensação, corresponde à etapa de gelatinização. No momento da formação do gel a viscosidade da solução (sol) aumenta de maneira abrupta, caracterizando a transição sol-gel (Carter & Norton, 2007; Hiratsuka e colaboradores, 1995).

As reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente, onde as velocidades são fortemente influenciadas por fatores como pH, temperatura, relação molar água-precursor e natureza do catalisador. Esses fatores também influenciam o tempo de gelatinização quando se quer produzir um gel seco (Carter & Norton, 2007; Mackenzie, 1988). A etapa final do processo sol-gel corresponde ao processo de secagem do gel. Esse processo, conhecido como sinérese, ocorre quando os líquidos presentes nos poros são removidos da estrutura por evaporação do solvente provocando o encolhimento da rede. Além da diminuição no tamanho dos

poros com o processo de secagem, a resistência do gel aumenta. Ao gel seco sob condições normais de temperatura e pressão dá-se o nome de xerogel, enquanto que o gel seco acima de uma pressão crítica tem o nome de aerogel. Neste tipo de estrutura o volume dos poros não diminui, mas aumenta, diferenciando-se desse modo da estrutura do xerogel (Brinker & Scherer, 1990). De maneira resumida, a Figura 4 apresenta todas as etapas envolvidas no processo sol-gel.

Figura 4– Visão geral do processo sol-gel.

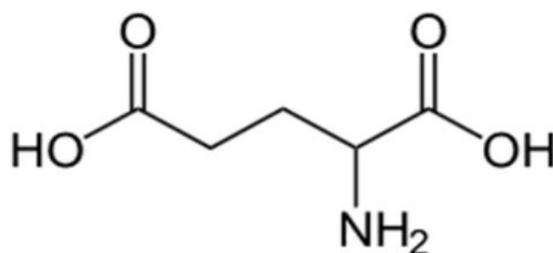


Fonte: Adaptado de Brinker e Scherer (1990).

2.3 ÁCIDO GLUTÂMICO (GLU)

O ácido glutâmico (GLU) é um aminoácido não essencial, um dos 20 aminoácidos proteínogênicos (REEDS et al., 2000). Apresenta-se na forma de um pó branco cristalino, sem odor, com leve e característico sabor ácido. É muito solúvel em ácido fórmico, levemente solúvel em água e praticamente insolúvel em etanol e éter dietílico.

Figura 5– Fórmula estrutural do ácido glutâmico.



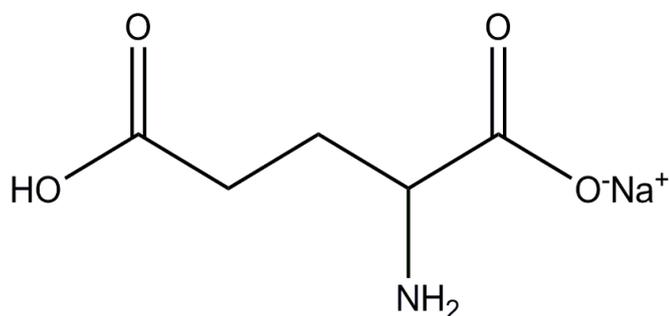
Fonte: Autor.

O GLU é um importante aminoácido sintetizado em quase todas as células do nosso organismo e precursor do ácido gama-aminobutírico (GABA). Ambos atuam como neurotransmissores no sistema nervoso central. Aproximadamente 95% do glutamato proveniente da dieta é metabolizado no intestino, originando compostos como a glutatona, arginina e prolina (REEDS et al., 2000).

2.3.1 Glutamato monossódico (GMS)

O glutamato monossódico (GMS) é o sal sódico do ácido glutâmico (GLU), utilizado na indústria com objetivo de melhorar a palatabilidade de diversos produtos alimentícios, carnes e vegetais industrializados. (YAMAGUCHI, 1979; JINA HAJEB, 2010).

Figura 6– Fórmula estrutural do glutamato monossódico.



Fonte: Autor.

O GMS é utilizado como aditivo alimentar capaz de conferir um sabor diferenciado aos alimentos reconhecido como “umami”, expressão em japonês que

significa “saboroso” (SOLMS, 1969; KAWAMURA e KARE, 1987). Postula-se que o “umami” seria um quinto gosto básico e desde que o GMS foi reconhecido como realçador de sabor são crescentes suas aplicações na indústria alimentícia (KAWAMURA e KARE, 1987; KAWAMURA et al., 1991). O GMS apresenta uma crescente demanda industrial e alcançou no ano de 2009 uma produção anual estimada em 2 milhões de toneladas (SANO, 2009).

O GMS é comercializado na forma de cristais brancos de extensa solubilidade em água e limitada dispersão em alimentos gordurosos devido a suas características iônicas (BRANEN et al., 2002).

O glutamato está presente em alimentos como realçador de sabor e subproduto de proteínas vegetais hidrolisadas (PVH), utilizado amplamente como condimento e aromatizante em alimentos enlatados, misturas secas, molhos e outros produtos manufaturados (Bellisle, 1999). O glutamato é frequentemente adicionado a alimentos processados durante a preparação, especialmente na cozinha asiática (He et al., 2008). As propriedades de sabor do glutamato têm sido cientificamente investigadas (Baryłko-Pikielna & Kostyra, 2007; Bellisle, 1999; Bellisle, 2008; Fuke & Shimizu, 1993; Gould et al, 2008; Yeomans et al, 2008). Em alguns alimentos doces e amargos, as suas qualidades organolépticas não são melhoradas pela adição do glutamato (Heyer, Taylor-Burds, Mitzelfelt, Delay, 2004).

O glutamato funciona bem com os alimentos salgados, a quantidade ótima do glutamato adicionado para melhorar o sabor dos alimentos é menor do que 0,1 % e 0,8 % por peso. A adição do glutamato pode reduzir 8 vezes a quantidade de cloreto de sódio adicionado, trazendo assim melhor sabor natural aos alimentos (Yamaguchi & Takahashi, 1984).

2.4 TERRAS RARAS: DEFINIÇÃO E CLASSIFICAÇÃO

A série dos lantanídeos, também conhecidos como terras raras (TR) correspondem aos elementos da tabela periódica que vão do lantânio (La, Z = 57) ao lutécio (Lu, Z = 71), os elementos escândio (Sc, Z = 21) e ítrio (Y, Z = 39) são conhecidos como terras raras, mas não fazem parte da série dos lantanídeos, sendo

que estes dois últimos são elementos que ocorrem nos mesmos tipos de minérios e apresentam propriedades físico-química semelhantes (Jones e colaboradores, 1996).

O termo “terras raras” foi sugerido por cientistas do século XVIII que utilizavam o nome “terra” porque esses elementos foram inicialmente descobertos na forma de seus óxidos e a denominação “rara” por serem encontrados em minerais raros e por sua dificuldade de isolamento para a obtenção de elementos puros. Apesar da expressão, os TR são mais abundantes do que muitos outros elementos da tabela periódica. Uma exceção é o promécio que não ocorre na natureza, os demais estão amplamente distribuídos em toda crosta terrestre (Gschneidner e colaboradores, 2011; Barret & Dhesi, 2001).

Os TR (com exceção do Sc, Y, La, Yb e Lu) são caracterizados por possuir a camada 4f incompleta, cuja configuração eletrônica é do tipo $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^n 5d^{0-1}$ ($0 < n < 14$). Esta configuração pode ser representada usando como base a configuração do xenônio, $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{0-1} 6s^2$, de maneira que se pode observar que os orbitais mais externos são os orbitais das camadas 5 e 6, fornecendo uma blindagem eletrônica para os elétrons da subcamada 4f.

Uma característica fundamental dos TR é a redução uniforme do raio atômico e iônico à medida que aumenta o número atômico. Na série este efeito é conhecido como contração lantanídica e ocorre devido ao efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f (Chambers & Holliday, 1975; Martins & Isolani, 2005; Greenwood & Earnshaw, 1998). Na tabela 2 é possível observar as configurações eletrônicas, bem como o número atômico e o raio iônico dos íons terras raras (Zabicky, 2009).

Tabela 2– Configuração eletrônica e raios iônicos de todos os elementos terras raras (TR³⁺).

Elemento	Configuração (Termo Espectroscópico)	Raio TR ³⁺ (Å)
²¹ Sc	[Ar]3d ⁰ (¹ S ₀)	0.68
³⁹ Y	[Kr]4d ⁰ (¹ S ₀)	0.88
⁵⁷ La	[Xe]4f ⁰ (¹ S ₀)	1.06
⁵⁸ Ce	[Xe]4f ¹ (² F _{5/2})	1.03
⁵⁹ Pr	[Xe]4f ² (³ H ₄)	1.01
⁶⁰ Nd	[Xe]4f ³ (⁴ I _{9/2})	0.99
⁶¹ Pm	[Xe]4f ⁴ (⁵ I ₄)	0.98
⁶² Sm	[Xe]4f ⁵ (⁶ H _{5/2})	0.96
⁶³ Eu	[Xe]4f ⁶ (⁷ F ₀)	0.95
⁶⁴ Gd	[Xe]4f ⁷ (⁸ S _{7/2})	0.94
⁶⁵ Tb	[Xe]4f ⁸ (⁷ F ₆)	0.92
⁶⁶ Dy	[Xe]4f ⁹ (⁶ H _{15/2})	0.91
⁶⁷ Ho	[Xe]4f ¹⁰ (⁵ I ₈)	0.89
⁶⁸ Er	[Xe]4f ¹¹ (⁴ I _{15/2})	0.88
⁶⁹ Tm	[Xe]4f ¹² (³ H ₆)	0.87
⁷⁰ Yb	[Xe]4f ¹³ (² F _{7/2})	0.86
⁷¹ Lu	[Xe]4f ¹⁴ (¹ S ₀)	0.85

Fonte: Adaptado de Zabicky (2009).

O estado de oxidação trivalente é o mais estável termodinamicamente para os TR. Entretanto, também é possível encontrar os estados de oxidação 2+ ou 4+. Nos compostos trivalentes, devido à blindagem dos orbitais 4f pelas camadas mais externas 5s e 5p, os íons TR não sentem de maneira expressiva a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes nos quais estão inseridos (Blasse e Grabmaier, 1994).

A luminescência nos íons TR ocorre, de maneira geral, devido a transições eletrônicas dentro da subcamada 4f. Estas transições são proibidas pela regra de Laporte, o que provoca tempos de vida longos, de microsegundos a milissegundos. Neste tipo de transição, os espectros exibem bandas de absorção estreitas. Outro tipo de transição óptica nos íons terras raras são transições 4f – 5d, que geram bandas muito mais intensas que as transições 4f – 4f, mas essas bandas são geralmente muito largas (Martins & Isolani, 2005; Wolfbeis e colaboradores, 2011).

Ao considerar a luminescência dos TR e suas propriedades ópticas, os íons TR³⁺ podem ser organizados em quatro grupos (Zabicky, 2009; Huang, 2010):

Grupo I dos TR³⁺ – Sc (3d⁰), Y (4d⁰), La (4f⁰) e Lu (4f¹⁴) – neste grupo, os elementos não contém elétrons f opticamente ativos, já que apresentam configuração eletrônica com a subcamada 4f cheia ou vazia. Logo, esses íons não exibem luminescência.

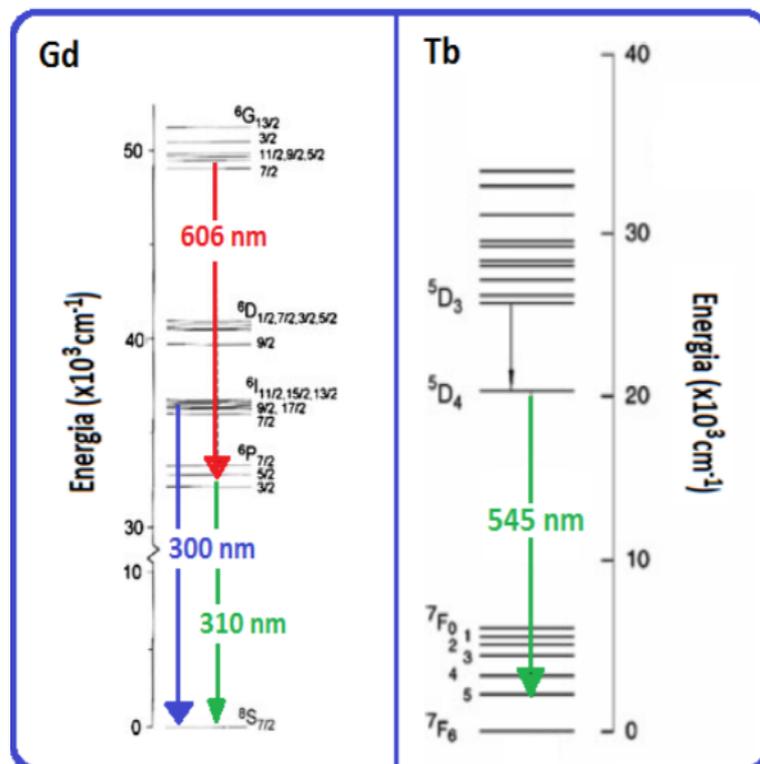
Grupo II do TR³⁺ – Gd (4f⁷) – a luminescência deste íon, que possui a subcamada 4f semipreenchida, é considerada um caso particular, pois o primeiro estado excitado (⁶P_{7/2}) se encontra em uma energia muito alta (cerca de 32000 cm⁻¹) em relação ao estado fundamental (⁸S_{7/2}). Conseqüentemente, a luminescência deste íon ocorre na região do UV.

Grupo III dos TR³⁺ – Sm (4f⁵), Eu (4f⁶), Tb (4f⁸) e Dy (4f⁹) – neste grupo, os elementos apresentam forte luminescência na região do visível devido a um extenso gap de energia entre os estados fundamental e excitados.

Grupo IV dos TR³⁺ – Ce (4f¹), Pr (4f²), Nd (4f³), Ho (4f¹⁰), Er (4f¹¹), Tm (4f¹²) e Yb (4f¹³) – neste grupo, a luminescência dos elementos por down shift é fraca, devido à separação dos níveis de energia dos estados excitados e fundamental serem curtas, o que acarreta um favorecimento de processos de decaimentos não radiativos através do acoplamento com os modos vibracionais dos ligantes.

Na Figura 7 temos o diagrama de níveis de energia desses elementos mostrando suas principais transições luminescentes.

Figura 7– Diagrama de níveis de energia do Gd^{3+} e Tb^{3+} .



Fonte: Adaptado de Ronda (2008).

2.5 LUMINESCÊNCIA

Processos que envolvem absorção de energia e subsequente emissão de radiação eletromagnética são classificadas de luminescência. Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), o termo luminescência refere-se à emissão espontânea de radiação por uma espécie que se encontra em um estado eletrônico ou vibracionalmente excitado em desequilíbrio com seu ambiente. (REIS, 2012; CARNALL et al., 1989; BRASLAVSKY S. E., 2006 ;SHAKOUCHI; FUKUE; UCHIYAMA, 2015; GUILBALT, G. G., 1973 e RONDA, 2007) A denominação luminescência (luminescenz) foi empregada pela primeira vez em 1888 pelo físico e historiador alemão Eilhardt Wiedemann para todos os fenômenos de luz que não são apenas dependentes do aumento de temperatura (HARVEY, 1957). Segundo o próprio Wiedemann, em seu estudo sobre a variedade do fenômeno de luminescência, o termo luminescência para todos os fenômenos de luz que são mais intensos do que os correspondentes à temperatura real, ou seja, a luminescência

teria uma definição contrária à incandescência. Adotando a distinção entre as luminescências, Wiedemann considerou as diversas formas de emissão de luz em seis tipos, as quais são denominadas de acordo com o tipo da radiação usada para estimular a emissão, sendo elas: Fotoluminescência (excitação óptica, luz), termoluminescência (excitação térmica, aquecimento), eletroluminescência (campo elétrico), cristaloluminescência (luz emitida quando soluções cristalizam), triboluminescência (atrito) e quimioluminescência (reações químicas) (harvey, 1957). pode-se acrescentar também: radioluminescência (radiação ionizante), bioluminescência (reações biológicas, embora seja um tipo de quimioluminescência) e sonoluminescência (som) (MCKEEVER, 1985; VALEUR, 2001).

O processo de luminescência é composto por absorção de energia, e logo em seguida, por emissão de radiação eletromagnética (luz). A excitação consiste na “promoção do elétron a níveis eletrônicos mais altos”, o que pode ocorrer por calor, luz, pressão, atrito e etc. Além disso podendo-se ter o efeito de ionização molecular (elétrons arrancados do átomo), ou de excitação eletrônica. A ionização molecular necessita de altas energias enquanto a excitação eletrônica acontece com energias intermediárias como visível ou ultravioleta. A espécie química encontra-se então no chamado estado excitado, e em seguida, ela sofre processos de relaxação. E retorna ao nível de energia mais baixo, adotando a configuração mais estável ou fundamental, e liberando a energia absorvida na forma de luz ou calor (WELZ, 1999).

Embora o termo moderno de luminescência tenha sido introduzido no século XIX a observação da emissão de luz por diferentes meios é reportada na literatura/poesia chinesa (com referência à bioluminescência de vaga-lumes) a três milênios atrás (AITKEN, 1998; HARVEY, 1957). Na Grécia antiga, há relatos de mais de dois mil anos referindo-se à luminescência de rubis em textos de Plínio e Aristóteles, e de uma luz fria emitida por gemas e pedras, sendo que o termo frio pode ser referente à ocorrência de emissão em temperatura inferior à necessária para o brilho incandescente. Já no início do século XVI há uma história a respeito de Catarina de Aragão, rainha da Inglaterra, que usava um anel com uma pedra que era luminescente à noite, possivelmente um diamante. No entanto, a primeira observação científica de luminescência foi feita apenas em meados do século XVII

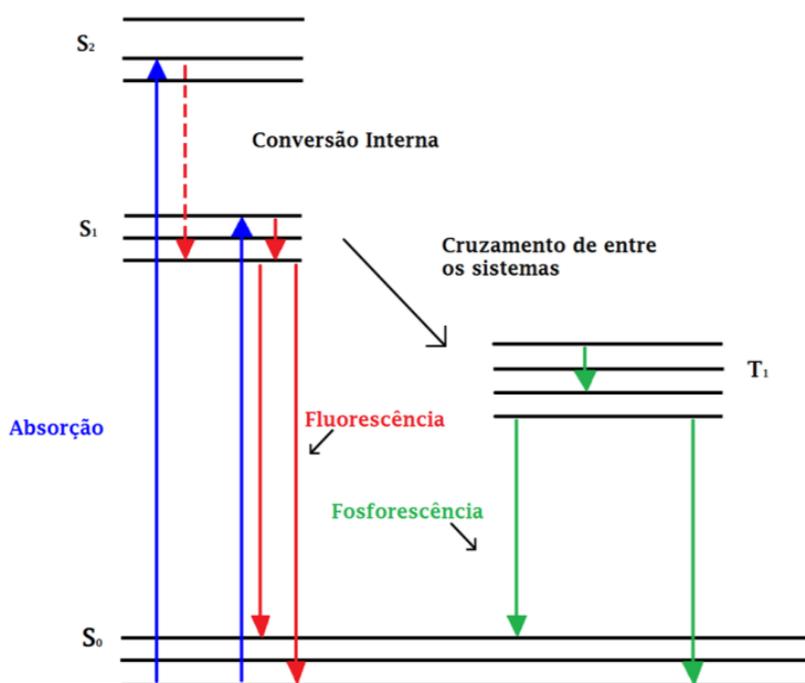
por Robert Doyle, que notou uma luz cintilante emitida por um diamante (MCKEEVER, 1985).

2.5.1 Diagrama de Jablonski

Os processos de excitação e relaxação relacionados com a luminescência podem ser ilustrados por um diagrama de níveis de energia sugerido por A. Jablonski. Os estados eletrônicos singletos fundamental, primeiro e segundo estão descritos por S_0 , S_1 e S_2 , respectivamente, e o primeiro estado tripleto é designado por T_1 .

Este diagrama (figura 8), nomeado em homenagem ao Professor Alexander Jablonski, considerado o pai da espectroscopia de fluorescência, é conveniente para a visualização dos processos que podem ocorrer entre a absorção e a emissão de luz e os vários níveis de energia correspondentes e, pode aparecer de várias formas, dependendo dos processos moleculares que podem ocorrer em estados excitados (WELZ, 1999).

Figura 8– Diagrama de Jablonski.



Uma vez no estado excitado, a volta ao estado fundamental ocorre de um estado vibracional excitado mais alto, o qual rapidamente alcança o equilíbrio térmico. Uma consequência da emissão para estados vibracionais mais altos a partir de estados fundamentais é que o espectro de emissão é tipicamente a imagem especular do espectro de absorção. A similaridade ocorre porque a excitação eletrônica não altera a geometria nuclear. Ainda, o espaçamento entre os níveis vibracionais de energia dos estados excitados é similar ao do estado fundamental. Como resultado, as estruturas vibracionais vistas no espectro de absorção e emissão são similares. Moléculas no estado excitado S_1 podem sofrer conversão de spin para o primeiro estado tripleto T_1 (cruzamento inter-sistema) é chamada de fosforescência e é geralmente deslocada para maiores comprimentos de onda (mais baixa energia) relativos à fluorescência (REIS, 2012; CARNALL et al., 1989).

2.5.2 Fotoluminescência

O fenômeno da fotoluminescência se refere à emissão de luz por uma amostra (ou sistema) após ser excitada por uma fonte luminosa. Usualmente os estudos utilizam excitação com luz monocromáticas, tais como lasers e lâmpadas seguidas de monocromadores, por permitirem que o objeto seja excitado com uma energia conhecida e o processo físico associado seja melhor descrito. Fisicamente os fótons incidem sobre a amostra e são absorvidos provocando a excitação de elétrons para estados de maior energia (LAURETO et.al., 2005).

O sistema eletrônico relaxa retornando ao estado fundamental através de vários canais possíveis, entre eles estão canais radiativos para os quais a relaxação acontece com emissão de fótons de energia menor ou igual à do fóton absorvido. De maneira geral fotoluminescência pode ser classificada quanto à sua duração em duas classes, fosforescência e fluorescência. Na primeira o objeto recebe o estímulo e mantém certa intensidade de emissão por um tempo prolongado, variando geralmente de 10^{-3} a 100 s, enquanto que na segunda o tempo de decaimento da intensidade de emissão é muito pequeno, próximo a 10^{-8} s.

2.6 COMPLEXOS DE ÍONS LANTANÍDEOS

Ao considerar a teoria de coordenação desenvolvida por Alfred Werner, em 1900, observa-se que o íon metálico é cercado por vários ligantes e que as propriedades do composto resultantes são verificadas pela natureza da ligação e geometria dos ligantes ao redor dos íons. Estudos dos compostos de coordenação com íons lantanídeos começaram durante a década de 40, no intuito de melhorar os processos de separação dos elementos. Em 1961, iniciou-se um novo capítulo na química inorgânica, onde complexos de lantanídeos (Ln^{3+}) com ligantes β -dicetonas passaram a ser estudados extensivamente (transferência de energia intramolecular, excitação do íon metálico e eficiência quântica), visando principalmente aplicações analíticas. Os íons lantanídeos apresentam uma tendência a ligar-se a moléculas de água, e são classificados como ácidos duros. Íons nesta classificação ligam-se a bases duras contendo oxigênio e/ou nitrogênio, como átomos ligantes (YIP et al., 2012).

A pequena razão carga/raio influencia o caráter iônico da ligação metal-ligante, além do número de coordenação (NC), que pode variar desde três até doze, sendo NC 8 e 9, os mais comuns. Alguns destes compostos apresentam alto rendimento quântico de emissão e são denominados dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL), os quais possuem diversas aplicações práticas. Podem ser usados em análises biomédicas como sondas luminescentes extremamente sensíveis, como agentes de contraste em imagem de ressonância magnética como também aplicados como dispositivos eletroluminescentes e dosímetros para radiação ultravioleta (YIP et al., 2012).

Como as transições 4f-4f dos lantanídeos são proibidas pela Regra de Laporte ($\Delta l = \pm 1$), uma vez que para esse sistema centrossimétrico não há mudança do número quântico l , ou seja, não há mudança de paridade, a excitação direta de elétrons em íons lantanídeos (III) é fraca. A emissão de luz ocorre principalmente pelo mecanismo de dipolo elétrico e essas transições ocorrem na parte interna dos íons livres e são proibidas uma vez que não ocorre mudança de paridade. Logo, uma maneira de aumentar a intensidade da luminescência é empregar ligantes que possam atuar como antena nos complexos de lantanídeos. A presença de um

campo ligante causa uma perturbação, levando a um desdobramento dos níveis, fazendo assim, com que as transições que são proibidas por paridade tornem-se parcialmente permitidas pela mistura dos orbitais 4f e 5d. Devido à blindagem do orbital 4f pelos orbitais 5s² e 5p⁶, a influência do ligante nas transições ópticas é pequena, uma vez que os desdobramentos do campo ligante são da ordem de centenas de cm⁻¹, enquanto os metais de transição têm um desdobramento da ordem de milhares de cm⁻¹. A partir desse pequeno desdobramento dos complexos de Ln³⁺, tem-se que as transições de emissão produzem linhas finas no espectro. (MIYATA, 2014; YIP et al., 2012).

2.7 GÉIS LUMINESCENTES

Desde os anos 2000 os estudos sobre os materiais luminescentes vêm crescendo, e dentre as mais diferentes linhas uma delas são os géis luminescentes à base de íons lantanídeos. Géis híbridos de lantanídeos como emissores de luz branca, hidrogéis luminescentes de lantanídeos para estudos fotofísicos, géis de sílica dopados de complexos de Ln para estudo óptico e espectroscópicos (WANGB et al, 2016).

A inclusão de funcionalidades suplementares aos géis pode trazer novas aplicações para estes materiais. Nesse sentido, tem existido amplo interesse no desenvolvimento de géis luminescentes. A inclusão de luminescência nesses materiais pode se dar pela incorporação de moléculas, nanopartículas, íons luminescentes. Algumas das aplicações para géis luminescentes são: sensores, lasers, membranas seletivas, carregadores de fármacos entre outras (JESUS, F.A., et al., 2015).

3 JUSTIFICATIVA

Os materiais luminescentes apresentam propriedades físicas e químicas inerentes aos seus constituintes, e que como já exposto, apresentam inúmeras aplicações. Diante do contexto, visualizamos a possibilidade de obter novos materiais à base do ligante glutamato com os íons Nd^{3+} , Tb^{3+} e La^{3+} .

4 OBJETIVOS

4.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar materiais luminescentes com propriedades de gel à base de glutamato contendo íons lantanídeos.

4.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar materiais do tipo gel à base de glutamato com os íons Nd^{3+} , Tb^{3+} e La^{3+} .
- ✓ Estudar as propriedades espectroscópicas dos materiais sintetizados.
- ✓ Utilizar fotoluminescência para investigar o comportamento dos materiais.
- ✓ Realizar ensaios de RMN para entender como os íons Ln^{3+} complexam com o glutamato.
- ✓ Através das caracterizações realizadas propor uma possível estrutura do poliedro de coordenação do íon metálico ao glutamato.

5 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

5.1 MATERIAIS E REAGENTES

Na tabela abaixo estão os reagentes utilizados na preparação dos materiais.

Tabela 3– Reagentes usados nos materiais preparados.

Composto	Fórmula molecular	Procedência	Pureza
Cloreto de neodímio hexahidratado	$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Alpha Aesar	99%
Cloreto de lantânio heptahidratado	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Alpha Aesar	99%
Nitrato de térbio tetrahidratado	$\text{TbCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Adrich	99%
Glutamato monossódico	$\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$	Ajinomoto do Brasil	99,9%

Fonte: Autor.

OBS: Todas as soluções foram preparadas em água ultra pura, obtida no Laboratório de Terras Raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

5.2 MATERIAIS À BASE DE GLUTAMATO, Nd^{3+} E La^{3+}

Para os materiais contendo GMS, Nd^{3+} e La^{3+} seis séries de amostras foram sintetizadas: material contendo apenas GMS, material contendo GMS + $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, material contendo GMS + ($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) seguindo as proporções de 50%, 25% e 10% de $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e saturando a solução com $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e o material contendo GMS + $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Estas séries foram denominadas GMS, Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10 e Glut-La100.

5.3 MATERIAIS À BASE DE GLUTAMATO, Tb³⁺ E La³⁺

De modo análogo aos materiais baseados em GMS, Nd³⁺, La³⁺ foram obtidos materiais contendo apenas GMS + Tb(NO₃)₃., contendo GMS + (Tb(NO₃)₃.4H₂O e LaCl₃.7H₂O) seguindo as proporções de 50%, 25% e 10% de Tb(NO₃)₃.4H₂O e saturando a solução com LaCl₃.7H₂O. Estas séries foram denominadas Glut-Tb100, Glut-LaTb50, Glut-LaTb25 e Glut-LaTb10.

5.4 PREPARAÇÃO DOS MATERIAIS

5.4.1 Material puro (GMS)

A síntese do material puro ocorreu da seguinte forma:

I- 0,6 g (3,87 mmol) de AJI-NO-MOTO foram dissolvidos em 1,5 mL de água ultra pura, e colocados no ultrassom, durante 3 min;

II- A solução foi aquecida entre 100-105 °C (temperatura monitorada por um termômetro) em um béquer, em uma chapa de aquecimento por 1 h, aproximadamente;

III- Após o tempo de 1 h, houve a recristalização do GMS e o sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente;

5.4.2 Síntese dos materiais contendo GMS, Nd³⁺ e La³⁺

A síntese do material Glut-Nd100 foi realizada em três passos:

I- 0,6 g (3,87 mmol) de GMS e 0,27 g (0,726 mmol) de $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos, separadamente, em 1,5 mL de água ultra pura, e levados ao ultrassom, por aproximadamente 3 min.

II- A solução de $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi adicionada à de GMS, e o sistema foi levado ao ultrassom, por aproximadamente 5 min, em seguida aquecido numa chapa de aquecimento a 140-145 °C por 3 h, até o material apresentar um aspecto viscoso.

III- Após o tempo de 3 h, o sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente e posteriormente guardado na geladeira.

Os materiais Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10 e Glut-La100 seguiram basicamente a mesma rota do Glut-Nd100, variando as razões molares dos íons Nd^{3+} e La^{3+} , respectivamente, nas proporções de 50%/50%, 75%/25% e 90%/10%, de acordo com a tabela 4. As soluções contendo as TR foram preparadas em recipientes diferentes e em seguida adicionadas ao ligante (GMS) e levadas à chapa de aquecimento a 140-145 °C por 3 h, até o material apresentar um aspecto gelatinoso.

Tabela 4— Variações das massas dos íons Nd^{3+} e La^{3+} adicionados ao GMS.

MATERIAL	GMS	$\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Glut-Nd100	0,6 g	0,27 g	---
Glut-LaNd50	0,6 g	0,134 g	0,108g
Glut-LaNd25	0,6 g	0,067 g	0,1630 g
Glut-LaNd10	0,6 g	0,0269 g	0,1956 g
Glut-La100	0,6 g	---	0,2174 g

Fonte: Autor.

5.4.3 Materiais contendo GMS, Tb³⁺ e La³⁺

A síntese do material Glut-Tb100 foi realizada em três etapas:

I- 0,6 g (3,87 mmol) de GMS e 0,30 g (0,726 mmol) de Tb(NO₃)₃.4H₂O foram dissolvidos, separadamente, em 1,5 mL de água ultra pura, e levados ao ultrassom, por aproximadamente 3 min.

II- A solução de Tb(NO₃)₃.4H₂O foi adicionada à de GMS, e o sistema foi levado ao ultrassom, por aproximadamente 5 min, em seguida aquecido numa chapa de aquecimento a 140-145 °C por 3h, até o material apresentar um aspecto viscoso.

III- Após o tempo de 3h, o sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente e posteriormente guardado na geladeira.

Os materiais Glut-LaTb50, Glut-LaTb25 e Glut-LaTb10 seguiram basicamente a mesma rota do Glut-Tb100, variando as concentrações dos íons nas proporções de 50%/50% e 90%/10% em mol de Tb(NO₃)₃.4H₂O e LaCl₃.7H₂O respectivamente, de acordo com a tabela 5. As soluções contendo as TR também foram preparadas em recipientes diferentes e em seguida acrescentadas ao ligante (GMS) e levadas à chapa de aquecimento a 140-145 °C por 3 h, até o material apresentar um aspecto gelatinoso.

Tabela 5– Variações das massas dos íons Tb³⁺ e La³⁺ adicionados ao GMS.

MATERIAL	GMS	Tb(NO ₃) ₃ . 4H ₂ O	LaCl ₃ .6H ₂ O
Glut-Tb100	0,6 g	0,30 g	---
Glut-LaTb50	0,6 g	0,1513 g	0,1087g
Glut-LaTb25	0,6 g	0,0752 g	0,1630 g
Glut-LaTb10	0,6 g	0,0301 g	0,1956 g
Glut-La100	0,6 g	---	0,2174 g

Fonte: Autor.

5.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.5.1 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi realizada em um microscópio de filamento de tungstênio da SHIMADZU SS550, com voltagem de 15 KV, sonda 4.0 e distância de trabalho de 12 mm. Para a avaliação de composição elementar das amostras as imagens foram obtidas em um microscópio FEI modelo Quanta 200 FEG, acoplado com um espectrofotômetro de energia dispersiva (EDS) operando em baixo vácuo e no modo ambiental. As amostras foram previamente liofilizadas, transferidas para os porta-amostras e metalizadas com camadas de 15-20 nm de Au.

5.5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

As análises de Infravermelho foram realizadas em amostras na forma de pó (pastilhas de KBr), em um espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR) com as seguintes especificações: Perkin Elmer, modelo Spectrum 400. A região utilizada na análise foi de $4000-400\text{ cm}^{-1}$, a temperatura ambiente e em modo de transmitância.

5.5.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um aparelho com as seguintes características: Laser de diodo 785 nm, detector modelo QE 65000, Ocean Optics, com faixa de leitura de $150\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$. As amostras utilizadas para análise foram previamente liofilizadas, maceradas e colocadas em substrato.

5.5.4 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de emissão e excitação a temperatura ambiente foram realizados em um fluorímetro Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3. O aparelho é equipado com um monocromador modelo FL1039/40, lâmpadas de Xenônio (contínua de 450 W e pulsada de 150 W) e uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P. Estas medidas foram realizadas no Laboratório de Terras Raras do Departamento de Química Fundamental da UFPE.

5.5.5 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Todos os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Agilent de 400 MHz, operando nas temperaturas entre 296 K e 333 K, com frequências de ressonância de 399,75 MHz para o ^1H e 100,51 MHz para o ^{13}C . Os experimentos foram realizados em D_2O (99,8%), utilizando tubos de RMN padrão de 5 mm. Os valores dos deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm), e as constantes de acoplamento escalar (J) e RDCs em Hertz (Hz).

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 ASPECTOS MORFOLÓGICOS DOS MATERIAIS

Os materiais preparados conforme a metodologia descrita na seção 5.2, mostraram que com as variações de Nd^{3+} e La^{3+} é possível obter materiais com aspectos viscosos e de coloração lilás devido aos íons Nd^{3+} . A diminuição da concentração de íons Nd^{3+} e o consequente aumento da concentração de íons La^{3+} promove uma significativa diminuição da coloração lilás dos materiais (Figura 9).

Figura 9– Fotografias dos materiais liofilizados variando a razão $\text{Nd}^{3+}/\text{La}^{3+}$.



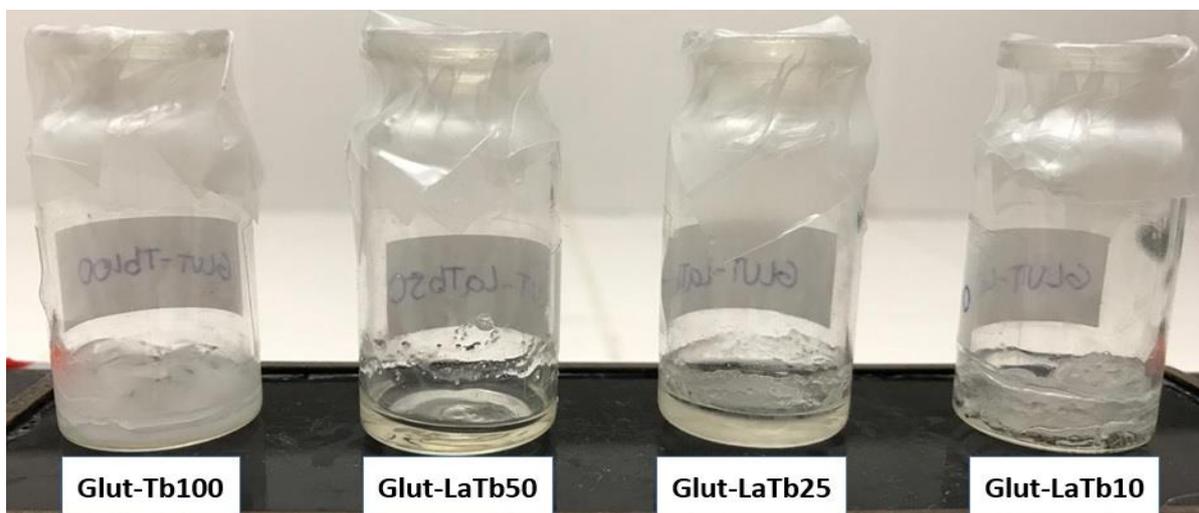
Fonte: Autor.

Os materiais apresentaram uma diminuição na fluidez (observação visual) quando comparados com o material que contém apenas glutamato e Nd^{3+} . Na Figura 9 é possível observar que mesmo rotacionando a posição do recipiente, os materiais apresentam resistência ao escoamento, podendo se comportar como um gel. Ao serem irradiados com uma lâmpada UV não foi observado luminescência no visível.

Os materiais sintetizados conforme a metodologia apresentada na seção 5.3, mostraram que com as variações das concentrações dos íons Tb^{3+} e La^{3+} obteve-se materiais com aspectos viscosos. Devido à alta higroscopia apresentada, os materiais foram armazenados em freezer a -30°C durante 24 h. Após este tempo, os materiais congelados foram postos em um liofilizador, onde permaneceram (com interrupções diárias de 5 h) durante 48 h até a completa retirada de água, as amostras ficaram guardadas em um dessecador. Os criogéis (figura 10)

apresentaram-se com tonalidade branca e com fragilidade (quebrando-se ao mínimo de pressão com os dedos).

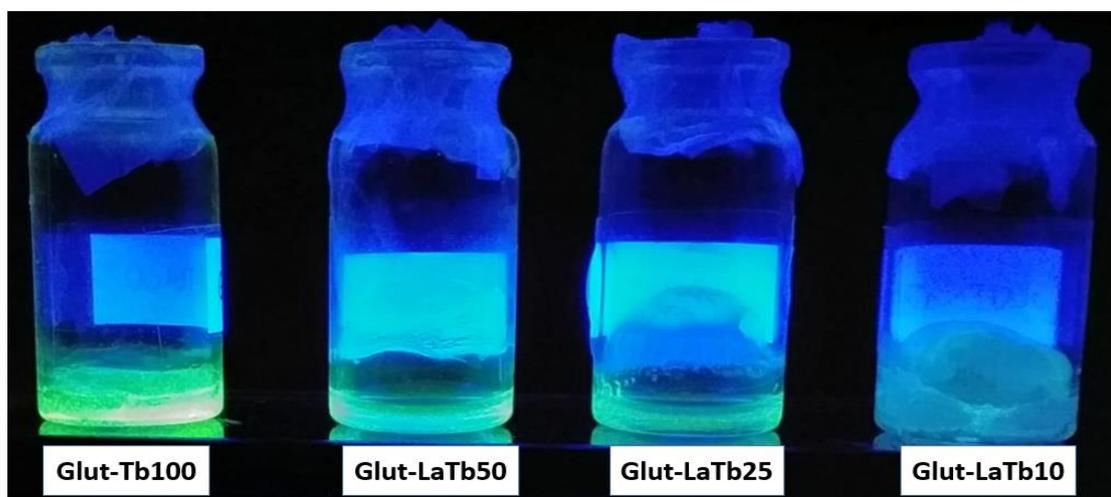
Figura 10– Fotografias dos materiais liofilizados variando a razão de Tb^{3+}/La^{3+} .



Fonte: Autor.

Outra característica a ser destacada é que os materiais contendo glutamato, Tb^{3+} e La^{3+} reverterem ao estado de gel quando se adiciona água. Na forma liofilizada apresentaram luminescência ao serem colocados sob lâmpada UV (figura 11).

Figura 11– Fotografias dos materiais liofilizados variando concentração de Tb^{3+}/La^{3+} sob lâmpada de UV.

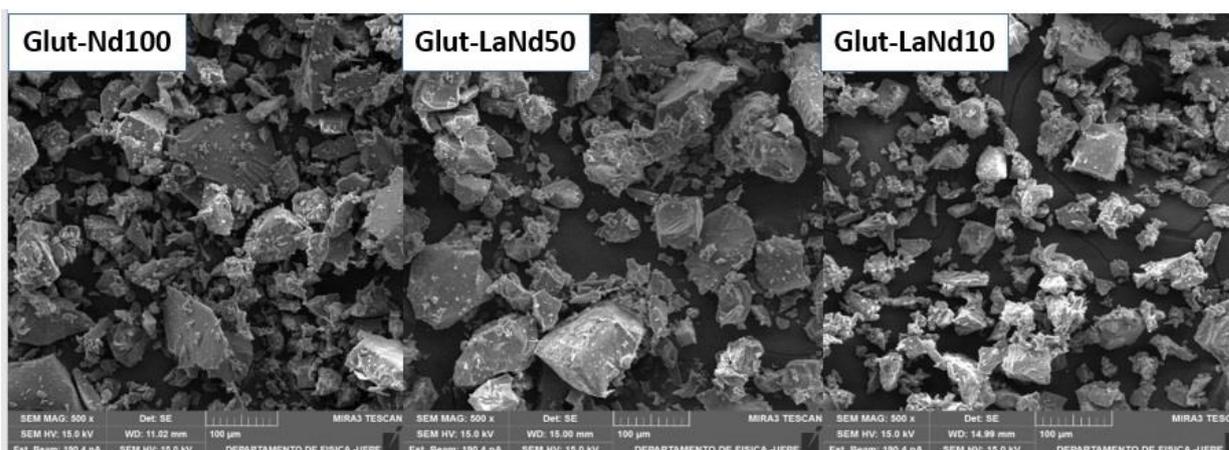


Fonte: Autor.

6.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As amostras escolhidas para o MEV foram Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd10, Glut-Tb100, Glut-LaTb50 e Glut-LaTb10. Na figura 12 é possível observar que as imagens de microscopia dos materiais Glut-Nd100, Glut-LaNd50 e Glut-LaNd10 mostraram-se similares entre si. Examinando as imagens observam-se cristais, provavelmente de NaCl. Este é um subproduto esperado da reação entre glutamato monossódico e o cloreto de lantanídeo. As imagens foram feitas com magnificações de 500 e 5000 e não foram observadas diferenças significativas, podendo indicar que a diminuição da concentração de Nd^{3+} e o aumento de La^{3+} formam materiais que apresentaram características similares.

Figura 12– Imagens de microscopia eletrônica de varredura de amostras **Glut-Nd100, Glut-LaNd50 e Glut-LaNd10.**



Na reação que ocorre entre o glutamato, íons Nd^{3+} e La^{3+} , um dos produtos é o NaCl. É possível que a presença do NaCl formado esteja velando informações mais significativas em relação à estrutura do material como a ocorrência de cavidades, fraturas e fissuras. Para a análise de EDS foram escolhidos os criogéis Glut-LaNd50 e Glut-LaNd10 (figuras 13 e 14) que exibem expressiva consistência nos resultados de composição elementar.

Figura 13— Imagem de MEV (à esquerda) e EDS (à direita) do Glut-LaNd50.

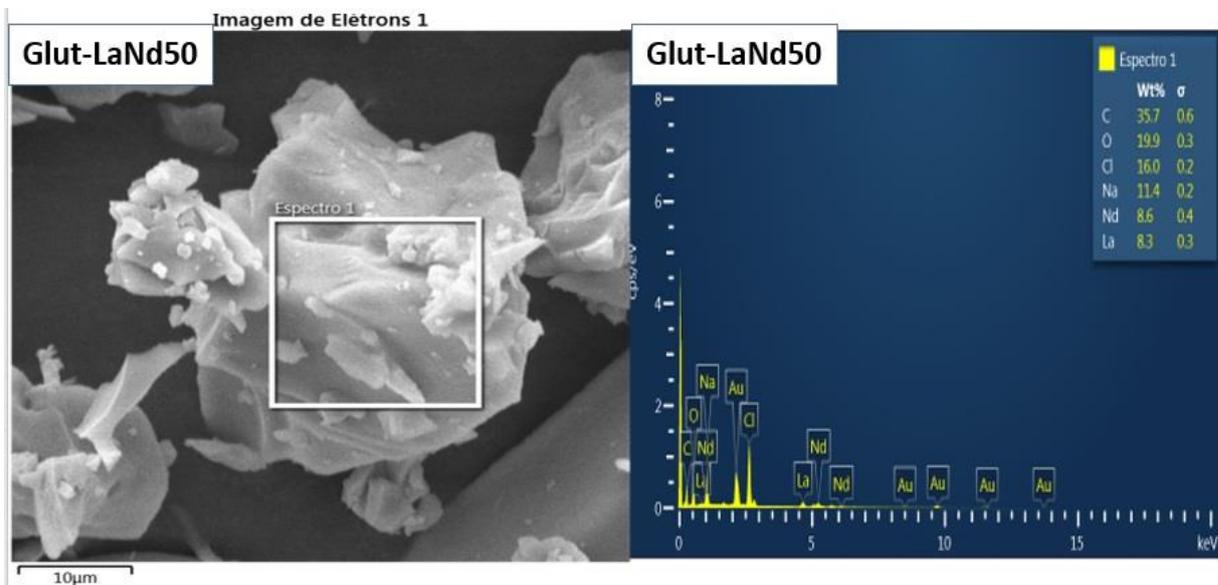
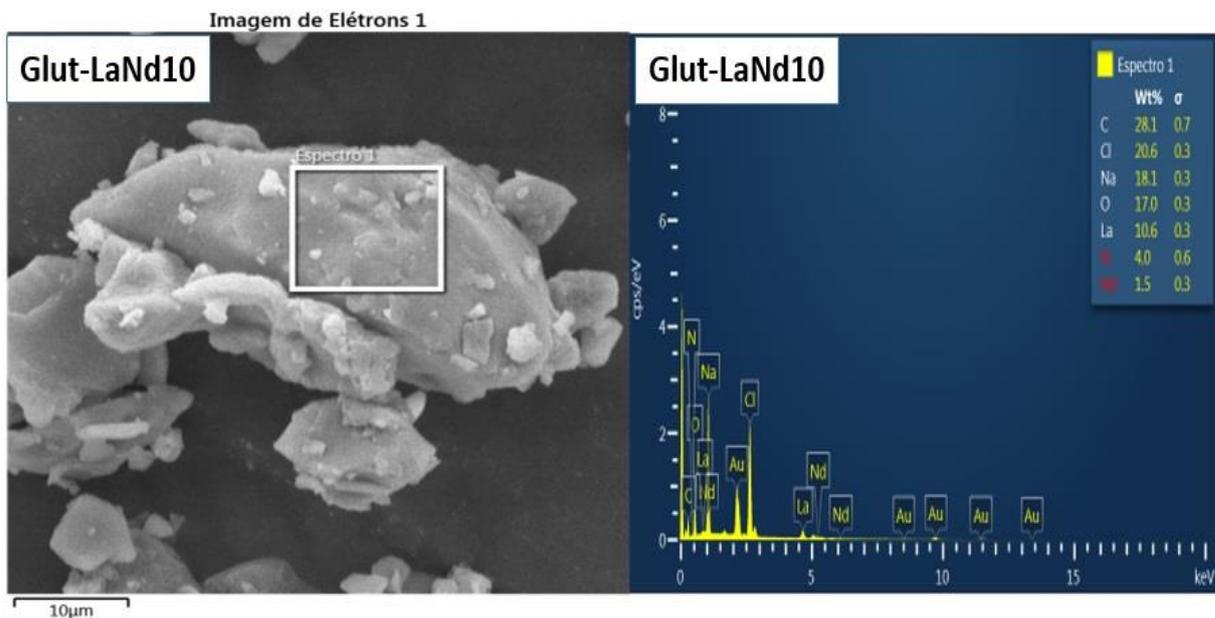
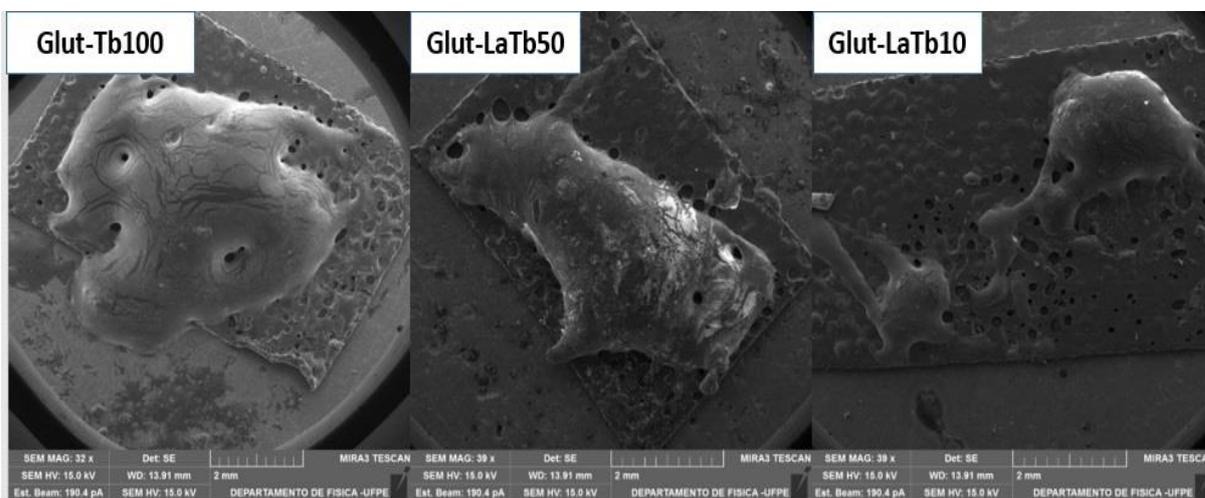


Figura 14— Imagem de MEV (à esquerda) e EDS (à direita) do Glut-LaNd10.



A imagens de MEV dos materiais contendo Tb^{3+} infelizmente não ficaram boas (figura 15) devido à elevada absorção de água pelo material caracterizando sua higroscopia.

Figura 15– Imagens de microscopia eletrônica de varredura do Glut-Tb100, Glut-LaTb50 e Glut-LaTb10.

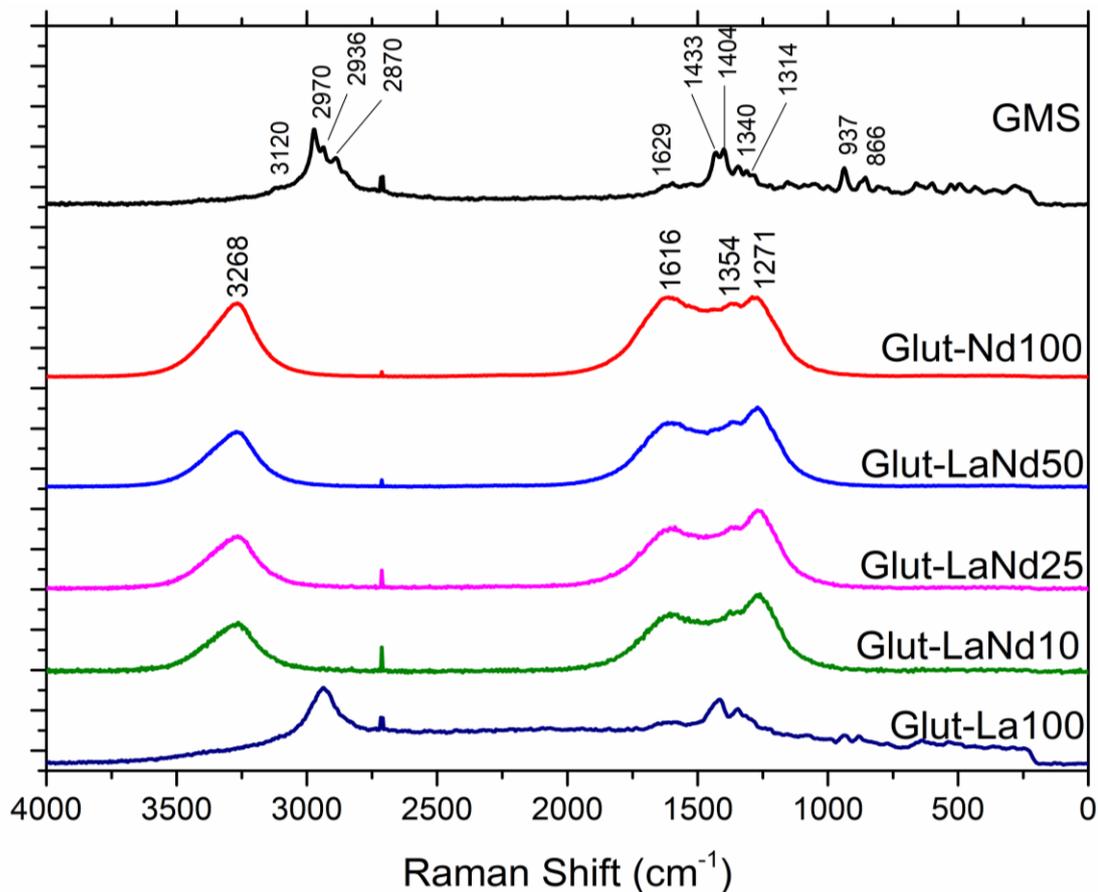


6.3 ESPECTROSCOPIA RAMAN

O GMS possui um grupo amina e duas carboxilas, fazendo com que uma das carbonilas possa ligar-se a si, ou fazer ligação com a amina presente na estrutura do glutamato formando um “sal interno” ou “íon dipolar”, também conhecido como zwitterion. O zwitterion é um composto neutro que apresenta cargas opostas em átomos diferentes. Ele pode se comportar como ácido e/ou base, sendo assim um composto anfótero. Nesta forma, espera-se que surjam importantes contribuições no espectro do grupo carboxilato (COO^-). A adição de água pode deslocar o equilíbrio no sentido de formação do carboxilato e do NH_3^+ .

Os modos de vibração simétrica da ligação N-H, de relaxação do grupo C=O e a protonação do $-\text{NH}_2$ em ambientes com pH ácido são detectados no Raman. (PEICA et al., 2007). Na Figura 16 é apresentado o espectro Raman do ligante GMS comparado com os materiais sintetizados e liofilizados Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10 e Glut-La100.

Figura 16– Espectros Raman do GMS comparado com os materiais sintetizados.



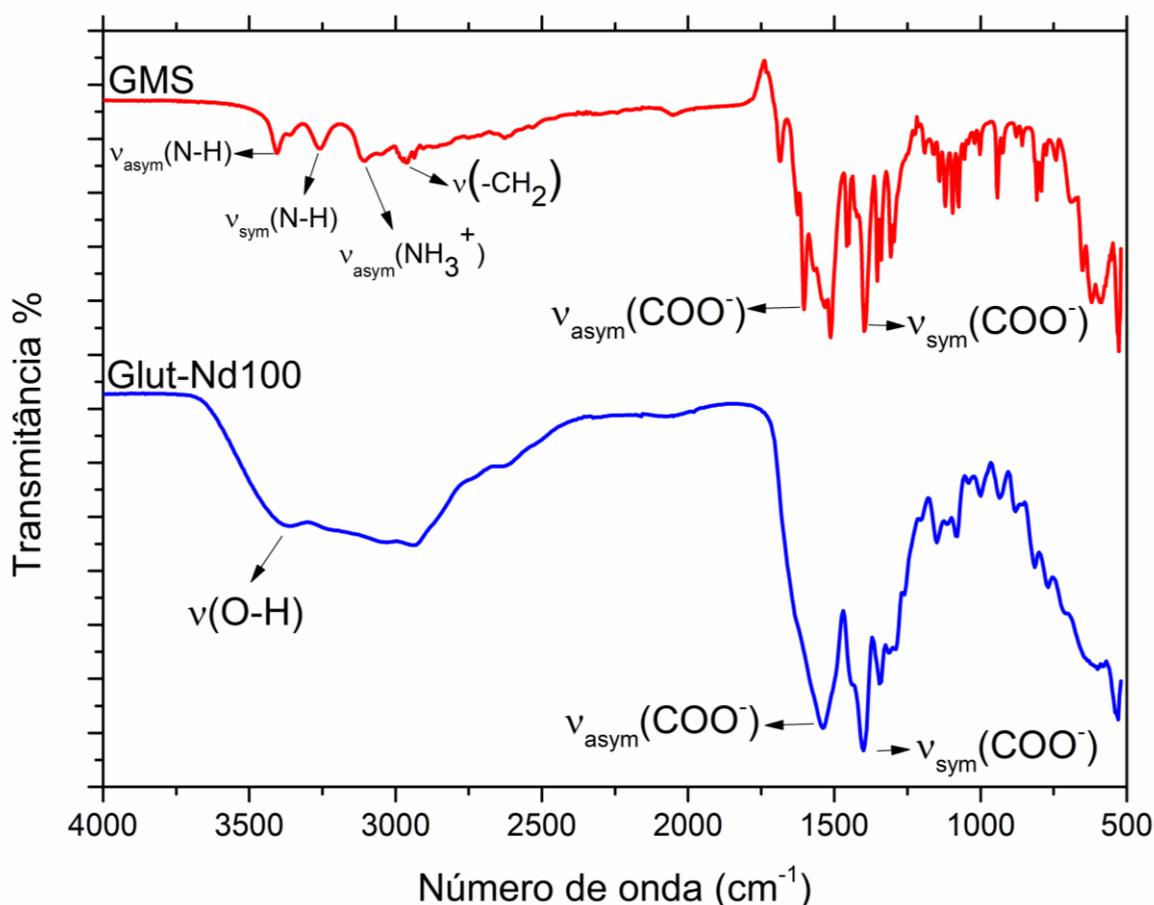
O modo de estiramento assimétrico NH^{3+} aparece em 2970 cm^{-1} para o GMS e em torno de 3268 cm^{-1} para os materiais sintetizados. Entre $1616\text{-}1629 \text{ cm}^{-1}$ aparecem picos que caracterizam o alargamento assimétrico do COO^- , para todas as amostras. Em 1354 cm^{-1} nos materiais e 1340 cm^{-1} no GMS observa-se um pico que pode ser atribuído a deformação C-H nas amostras. (PEICA et al., 2007).

Os materiais sintetizados apresentaram bandas características em 3268 , 1616 , 1372 e 1271 cm^{-1} referentes a alguns modos vibracionais, que são insuficientes para uma determinação se está havendo a formação de uma estrutura coordenada. Não foi possível analisar os materiais contendo $\text{Tb}^{3+}/\text{La}^{3+}$, devido à alta higroscopia que dificultou a obtenção dos espectros.

6.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

A partir das análises dos espectros de infravermelho foram identificados sinais relacionados com a coordenação do GMS com os íons Ln^{3+} . O glutamato possui um grupo carboxílico, um carboxilato e um grupo amino, que podem se coordenar com metais, e essa interação pode ser observada quando se compara os espectros do Glut-Nd100 com o ligante GMS (figura 17).

Figura 17– Espectro de absorção de infravermelho dos grupamentos químicos do glutamato monossódico (GMS) livre e do Glut-Nd100.



Na Figura 17 é possível observar a presença das bandas referentes aos estiramentos simétrico e assimétrico da ligação (N–H) em 3258 cm^{-1} e 3405 cm^{-1} , respectivamente. As vibrações do tipo estiramento simétrico e assimétrico para os grupos carboxilato (COO^-) são observadas em 1395 cm^{-1} e 1600 cm^{-1} respectivamente, e o estiramento assimétrico do grupo (NH_3^+) em 3105 cm^{-1} para o

GMS. A presença de sinais característicos de amina protonada e carboxilato desprotonado indicam a forma zwitteriônica da molécula. A banda relativa ao estiramento dos grupos $-\text{CH}_2$ está presente em 2963 cm^{-1} . (ANIRUDHAN, 2015; PEICA, 2007).

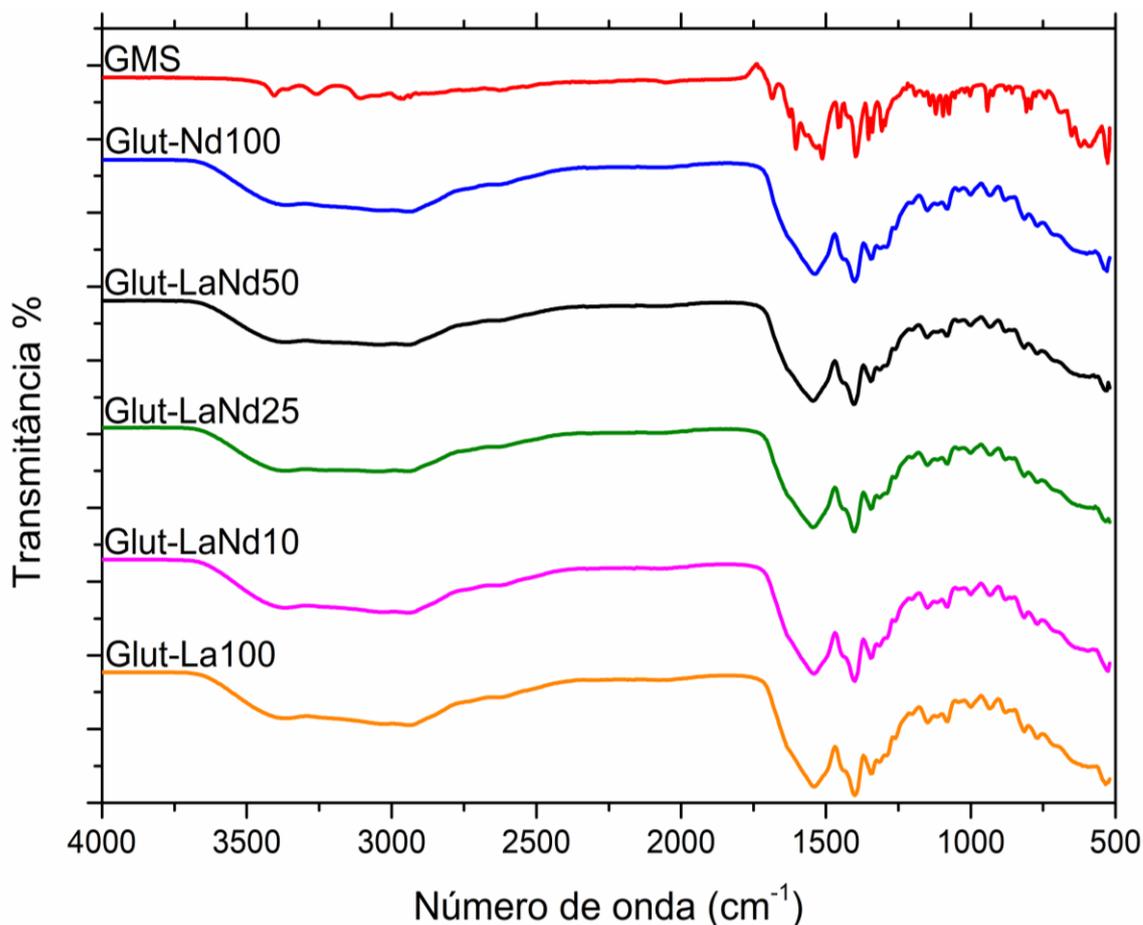
O espectro do Glut-LaNd100 (figura 17) apresenta bandas menos intensas que no espectro do GMS. As atribuições dos modos de coordenação do ligante GMS aos íons Ln^{3+} via modos de estiramentos dos grupos carboxilato foram baseadas no trabalho de Phillips e Deacon (DEACON; PHILLIPS, 1980).

Os autores estudaram as principais diferenças entre as frequências de estiramentos simétrico e assimétrico ($\Delta\nu$) das ligações $\text{C}=\text{O}$ dos grupos carboxilato em função do seus modos de coordenação, tendo como referência para comparação os valores de $\Delta\nu$ iônicos dos sais de sódio dos respectivos ácidos e aminoácidos.

A característica mais interessante no espectro do Glut-LaNd100 refere-se às frequências de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato. O espectro do material exibe bandas de absorção em 1400 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} atribuídas aos modos simétrico e assimétrico do grupo (COO^-), resultando em um $\Delta\nu = 140\text{ cm}^{-1}$. Esta diferença é menor do que o valor encontrado para o sal de sódio do aminoácido ($\nu_{\text{asym}}\text{COO}^- = 1600\text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{sym}}\text{COO}^- = 1395\text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu = 205\text{ cm}^{-1}$), indicando que o grupo carboxilato atua em um modo de coordenação quelato aos centros metálicos (DEACON; PHILLIPS, 1980).

Uma banda larga é observada na região entre 2935 cm^{-1} e 3375 cm^{-1} e pode ser atribuída ao modo de estiramento (O-H), indicando a presença de moléculas de água no material. Na figura 18 pode-se observar que os demais materiais contendo GMS e variações dos íons Ln^{3+} apresentaram o mesmo perfil espectral, indicando que a variação das concentrações na matriz não acarreta mudanças na coordenação do metal.

Figura 18– Espectro de absorção de infravermelho dos grupamentos químicos do glutamato monossódico (GMS) livre e todos os materiais contendo $\text{Nd}^{3+}/\text{La}^{3+}$.

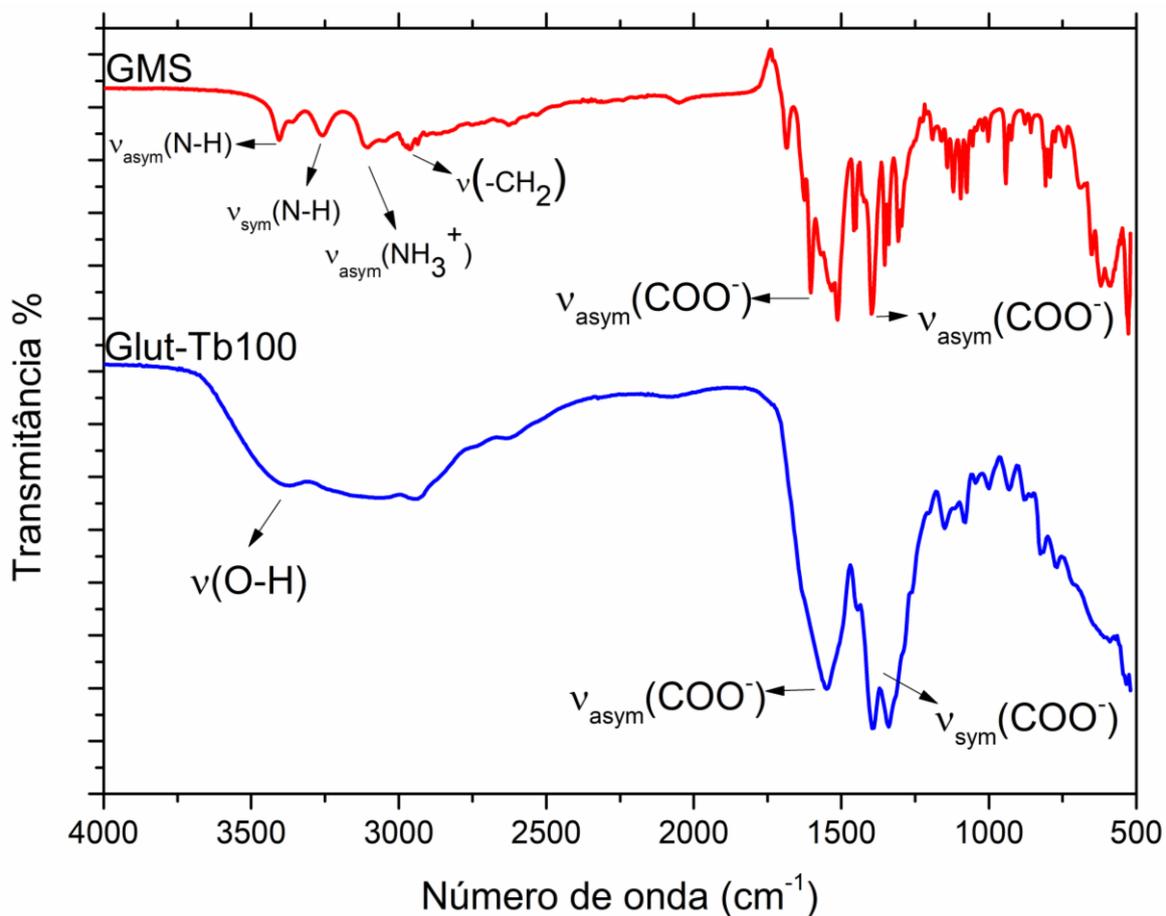


Os espectros de infravermelho do Glut-Tb100, Glut-LaTb50, Glut-LaTb25 e Glut-LaTb10 apresentaram as mesmas características espectrais dos materiais contendo $\text{Nd}^{3+}/\text{La}^{3+}$. Na figura 19 é possível perceber tal similaridade comparando o espectro do GMS com o do Glut-Tb100. O Glut-Tb100 exibe bandas de absorção em 1370 cm^{-1} e 1550 cm^{-1} atribuídas aos modos simétrico e assimétrico do grupo (COO^-), resultando em um $\Delta\nu = 180 \text{ cm}^{-1}$.

O valor é menor do que o encontrado para o sal de sódio do aminoácido utilizado ($\nu_{\text{asymCOO}^-} = 1600 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_{\text{symCOO}^-} = 1395 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta\nu = 205 \text{ cm}^{-1}$), indicando que o grupo carboxilato do Glut-Tb100 também apresenta uma coordenação quelato aos íons metálicos (DEACON; PHILLIPS, 1980). Assim como no espectro do Glut-Nd100, uma banda larga é observada na região entre 2940 cm^{-1} e 3375 cm^{-1} , e pode

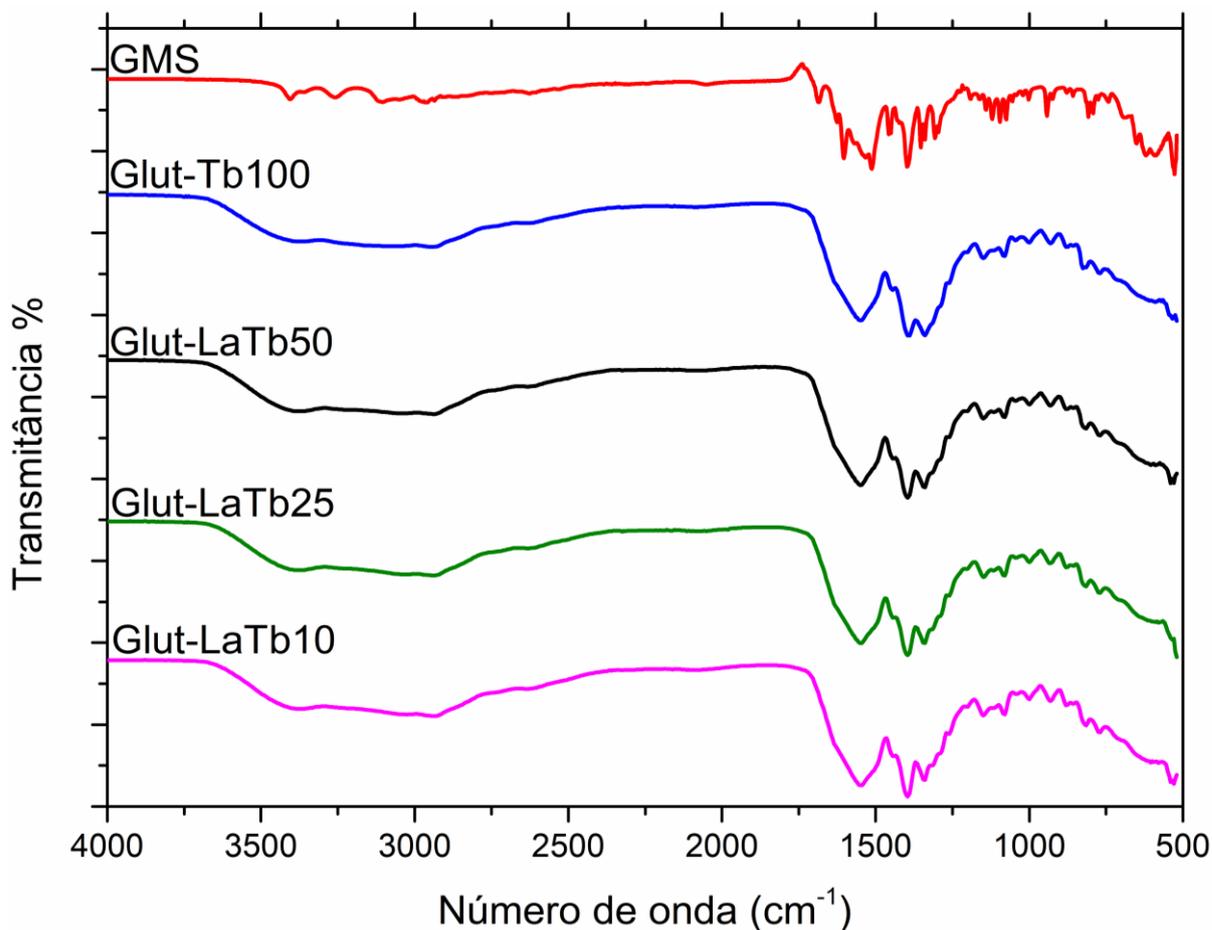
também ser atribuída ao modo de estiramento (O-H) devido à presença de moléculas de água de coordenação.

Figura 19– Espectro de absorção de infravermelho dos grupamentos químicos do glutamato monossódico (GMS) livre e do criogel Glut-Tb100.



Os espectros de infravermelho do Glut-LaTb50, Glut-LaTb25 e Glut-LaTb10 apresentaram as mesmas características espectrais do Glut-Tb100 (figura 20). Através das análises de todos os espectros de IV, é possível asseverar que o ligante (GMS) parece estar coordenando da mesma maneira com os íons Ln^{3+} .

Figura 20– Espectro de absorção de infravermelho dos grupamentos químicos do glutamato monossódico (GMS) livre e todos os materiais contendo Tb³⁺/ La³⁺.

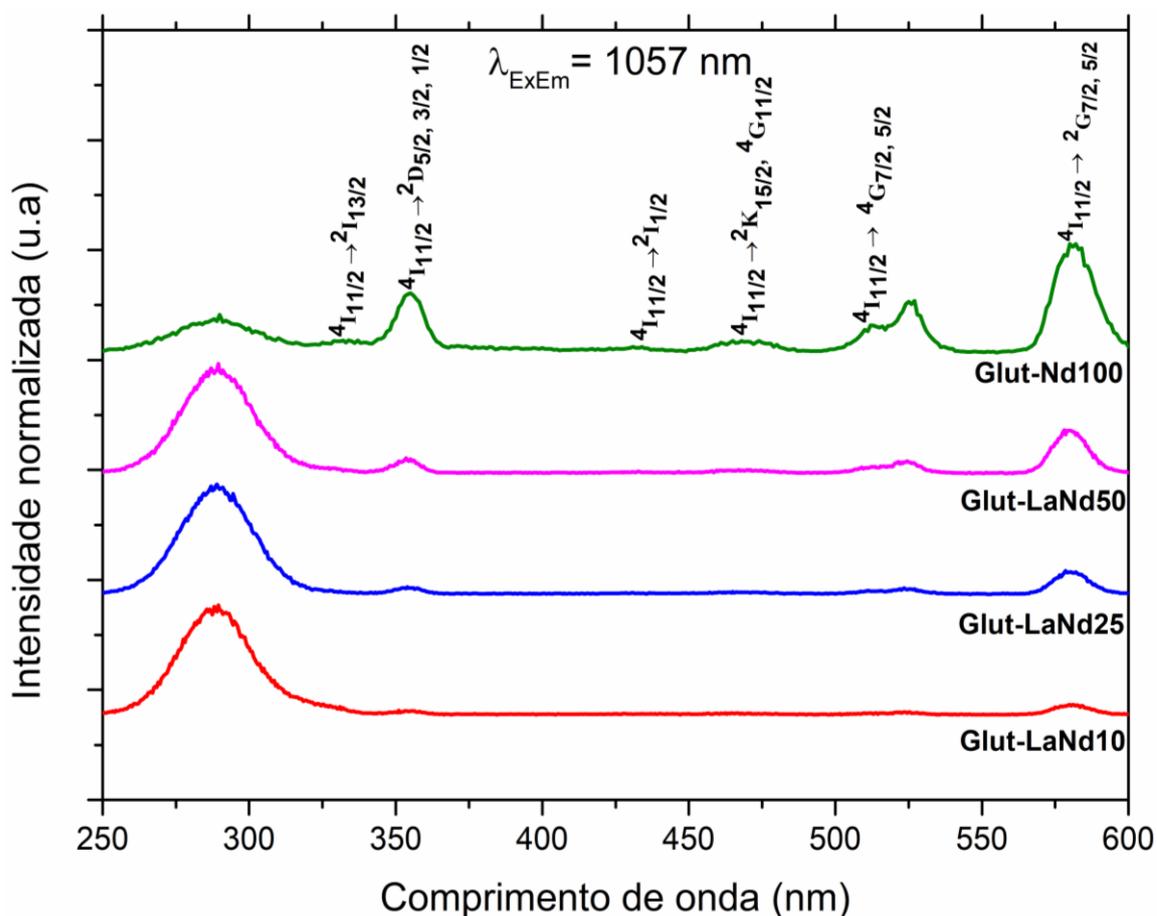


6.5 LUMINESCÊNCIA

A Figura 21 apresenta os espectros de excitação das amostras Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd25 e Glut-LaNd10 em temperatura ambiente e monitorando a intensidade de emissão em 1057 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/1}$). Todos os espectros apresentados na figura 21 exibiram bandas estreitas devido a transições intraconfiguracionais do íon Nd³⁺ a partir do estado fundamental $^4I_{11/2}$, para os estados $^2I_{13/2}$ (329 nm), $^2D_{5/2}$, $^2D_{3/2}$, $^2D_{1/2}$ (352 nm), $^2K_{15/2}$ e $^4G_{11/2}$ (467 nm), $^4G_{7/2}$, $^4G_{5/2}$, (523 nm), $^2G_{7/2}$, $^2G_{5/2}$ (573 nm) em todas as variações do íon Nd³⁺. (JESUS, 2015; HASEGAWA, 1996). Vale destacar que o glutamato não apresenta conjugação de ligações do tipo π , ou seja, a absorção de radiação do material ocorre

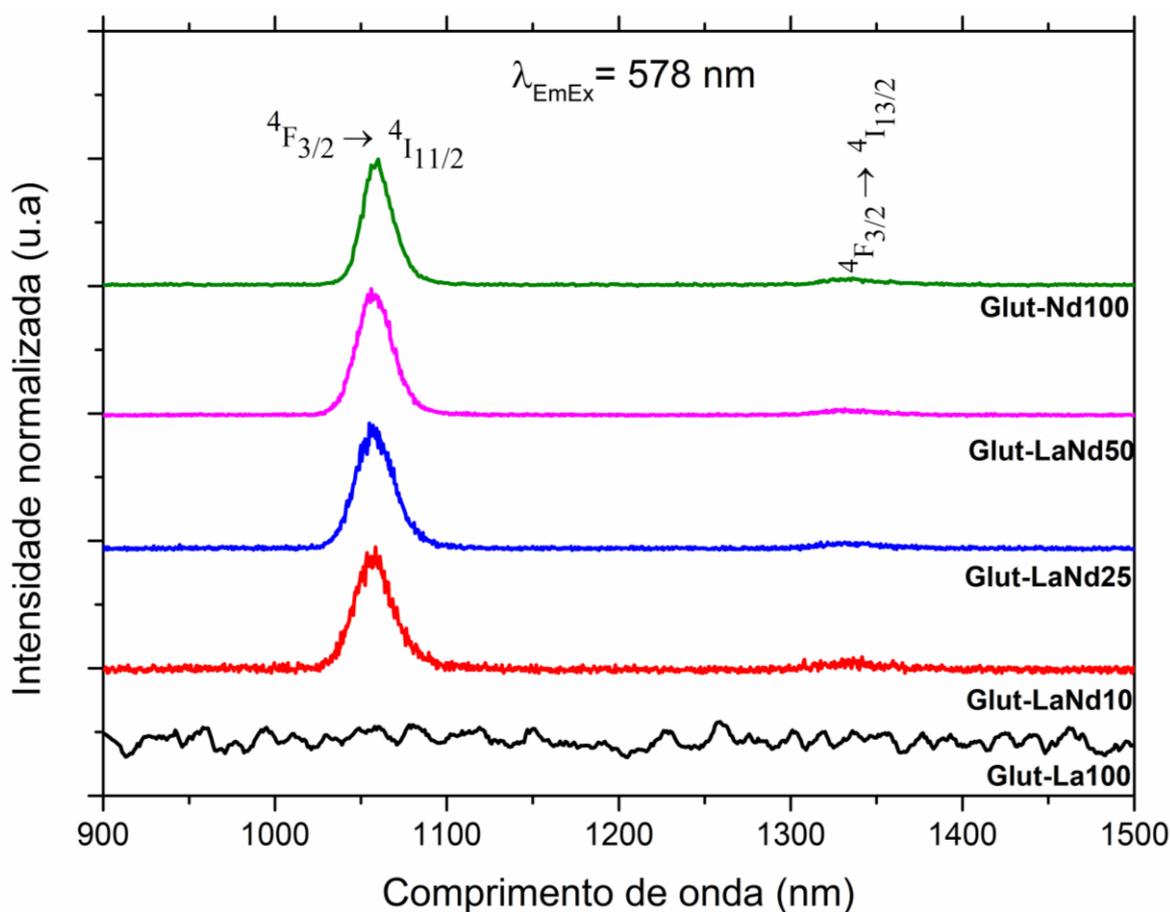
em regiões de energia mais alta, e conseqüentemente não é possível observar o efeito antena no processo da luminescência, haja vista que, a presença de grupos cromóforos na molécula induzem o mecanismo de transferência de energia, fazendo com que o sistema absorva energia em vários comprimentos de ondas (JESUS, 2015). Nesse sentido, a banda larga observada entre 255-325 nm em todos os espectros dos criogéis, de acordo com estudos já realizados por Rios e colaboradores (RIOS, 2018) é devido a matriz (figura 21). Comumente, sistemas moleculares contendo átomos de N e O em regiões central e extremidade, respectivamente, fazem com que estas espécies apresentem diferentes distribuições de carga no estado fundamental e excitado, ou seja, apresentem bandas de transferência de carga intramolecular. A emissão no infravermelho pode ser um efeito de emissão de agregado molecular.

Figura 21– Espectro de excitação à temperatura ambiente dos materiais Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10 e Glut-La100 ($\lambda_{\text{ExEm}} = 1057 \text{ nm}$).



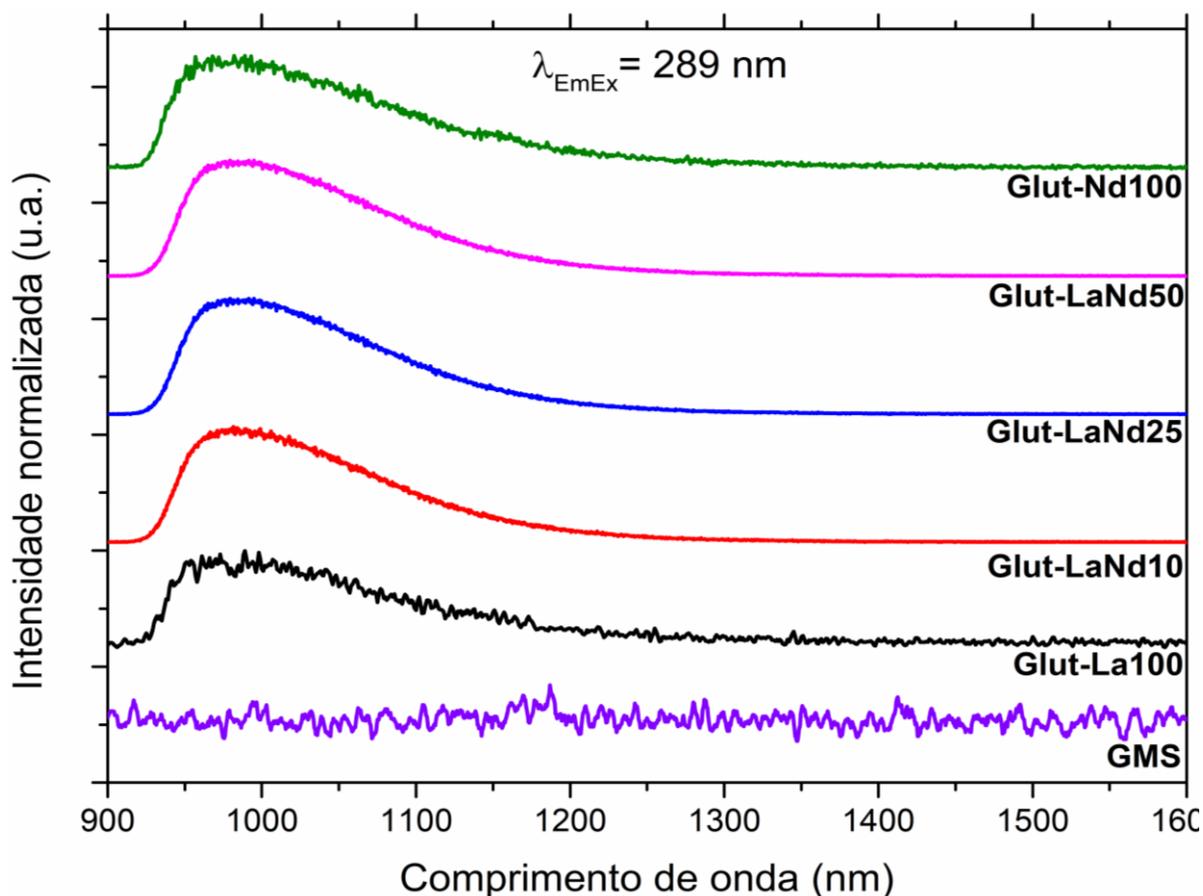
A Figura 22 apresenta os espectros de emissão para os materiais Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10 e Glut-La100, adquiridos a temperatura ambiente sob excitação em 578 nm. Os materiais contendo o íon Nd^{3+} exibiram bandas de emissão que são atribuídas às transições intraconfiguracionais $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{11/2}$ (em 1057 nm) e $^4\text{F}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{13/2}$ (em 1335 nm). (HASEGAWA et al, 1996; DE JESUS et al, 2015; O'RIORDAN et al, 2008).

Figura 22– Espectro de emissão à temperatura ambiente dos materiais Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10 e Glut-La100 sob excitação em 578 nm.



A Figura 23 apresenta os espectros de emissão dos materiais Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10, Glut-La100 e o ligante GMS, adquiridos a temperatura ambiente e sob excitação na banda larga com máximo em 289 nm. Como pode ser observado, houve a emissão na região em torno de 980 nm para todos os materiais, sugerindo que a matriz emite nessa região mesmo quando há redução na concentração do íon Nd^{3+} .

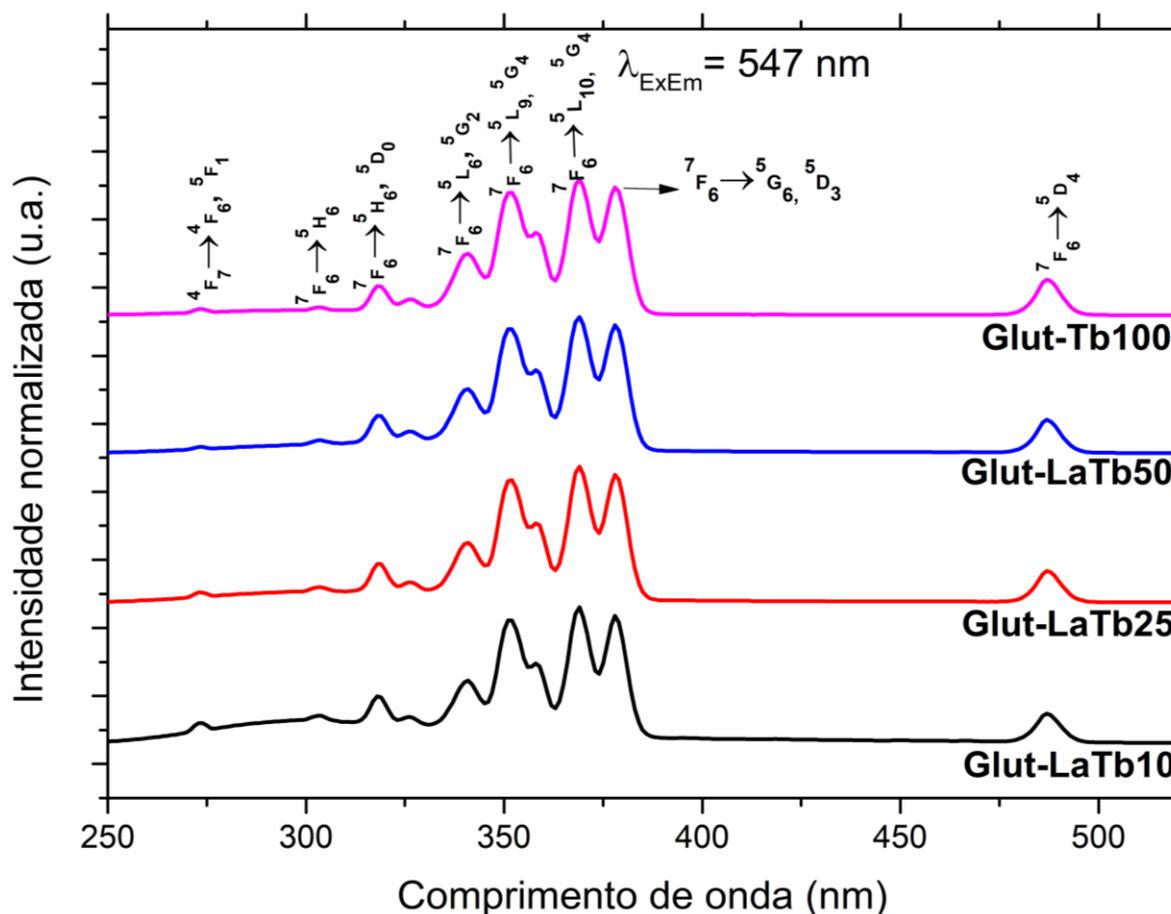
Figura 23– Espectro de emissão à temperatura ambiente para o Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10, Glut-La100 e GMS sob excitação em 289 nm.



A Figura 24 apresenta os espectros de excitação dos materiais GlutTb100, Glut-LaTb50, Glut-LaTb25 e Glut-LaTb10, obtidos a temperatura ambiente e monitoramento da emissão em 547 (5D4 - 7F5).

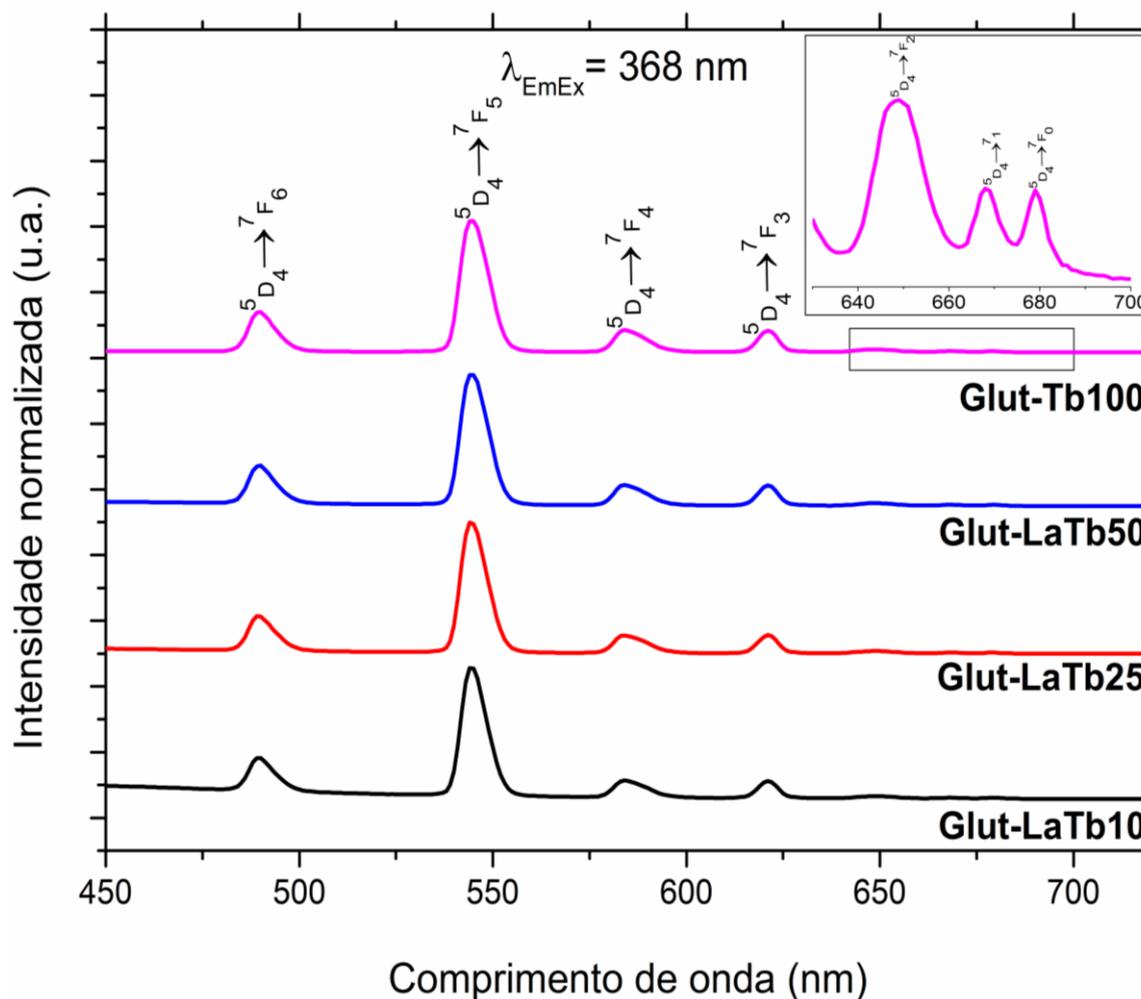
Todos os espectros materiais contendo Tb^{3+} exibiram perfis semelhantes, diferente dos materiais contendo Nd^{3+} , não foram observadas bandas largas referentes a absorção da matriz. Os espectros de excitação dos materiais (figura 24), exibiram bandas estreitas devido às transições intraconfiguracionais a partir do estado fundamental 7F_6 do íon Tb^{3+} para os níveis excitados. ${}^4F_6 \rightarrow {}^4F_7$, 5F_1 em 273 nm, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_6$ em 303 nm, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5H_6$, 5D_0 em 318 nm, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_6$, 5G_2 em 340 nm, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_9$, 5G_4 em 352 nm, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5L_{10}$, 5G_4 em 369 nm, ${}^7F_6 \rightarrow {}^5G_6$, 5D_3 em 378 nm e ${}^7F_6 \rightarrow {}^5D_4$ em 487 nm (GIOVAN POZZOBON PIRES).

Figura 24– Espectro de excitação à temperatura ambiente dos materiais Glut-Tb100, Glut-LaTb50, Glut-LaTb25 e Glut-LaTb10 ($\lambda_{\text{ExEm}} = 547 \text{ nm}$).



Na figura 25 estão apresentados os perfis espectrais de emissão dos materiais, adquiridos a temperatura ambiente, sob excitação direta no íon em 368 nm ($7F_6 \rightarrow 5L_{10}$). Os perfis espectrais exibiram as transições intraconfiguracionais típicas do íon Tb^{3+} $5D_4 \rightarrow 7F_6$ em 489 nm, $5D_4 \rightarrow 7F_5$ em 547 nm, $5D_4 \rightarrow 7F_4$ em 584 nm, $5D_4 \rightarrow 7F_3$ em 622 nm, $5D_4 \rightarrow 7F_2$ em ~650 nm, $5D_4 \rightarrow 7F_1$ em ~668 nm e $5D_4 \rightarrow 7F_0$ em ~679 nm (GIOVAN POZZOBON PIRES). Os espectros de emissão para todos os materiais apresentam perfis espectrais muito semelhantes, sugerindo que ambos os materiais apresentem o ambiente de coordenação em ambos os casos.

Figura 25— Espectro de emissão a temperatura ambiente ($\lambda_{EmEx} = 368$ nm) do Glut-Tb100, Glut-LaTb50, Glut-LaTb25 e Glut-LaTb10.



A curva de decaimento da intensidade da luminescência de todos os materiais contendo Tb^{3+} foram adquiridos a temperatura ambiente, sob excitação em 368 nm e monitoramento da emissão em 547 nm (figura 26). As curvas experimentais foram ajustadas com função bi-exponencial gerando dois tempos de vidas (tabela 6) sugerindo que o Ln^{3+} encontra-se em dois ambientes químicos diferentes, este resultado corrobora com as análises de RMN realizadas que serão discutidas na próxima seção.

Figura 26– Curvas de decaimento de intensidade de luminescência dos materiais Glut-Tb100, Glut-LaTb50, Glut-LaTb25 e Glut-LaTb10.

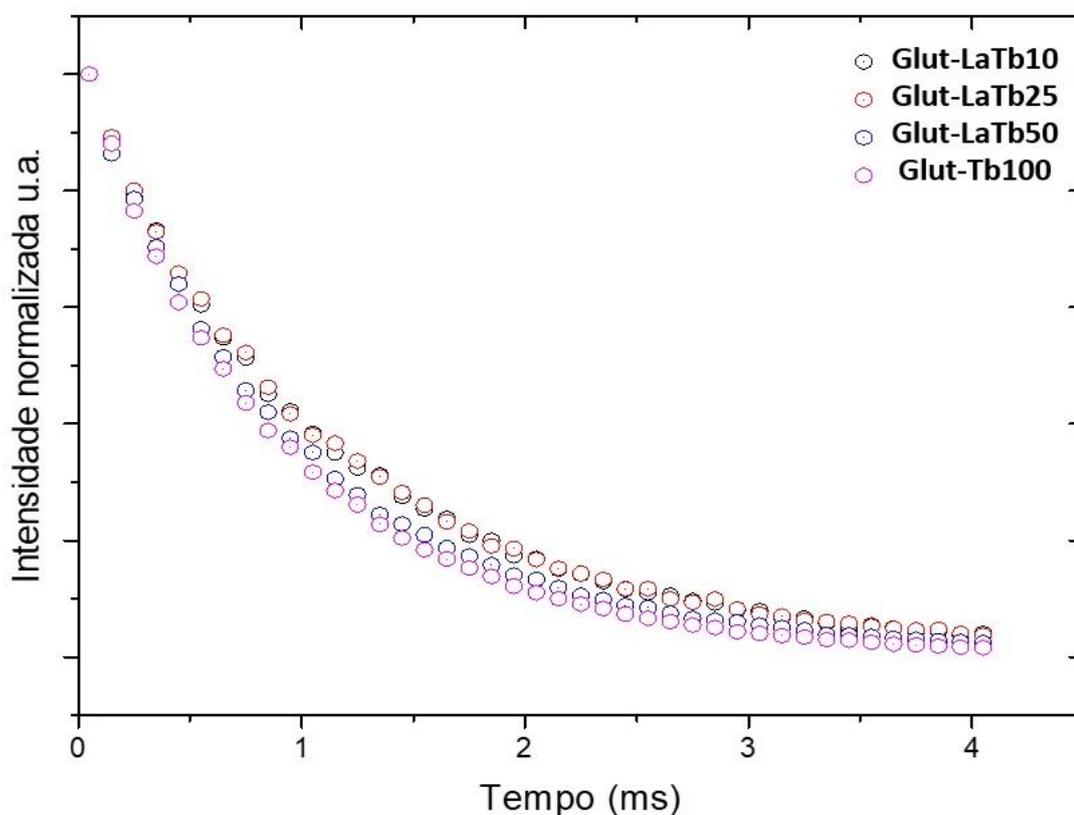


Tabela 6–Tempo de vida dos materiais contendo GMS, Tb³⁺ e La³⁺.

Material	τ_1 (ms)	τ_2 (ms)
Glut-LaTb10	0,141	1,120
Glut-LaTb25	0,144	1,125
Glut-LaTb50	0,100	0,946
Glut-Tb100	0,186	0,930

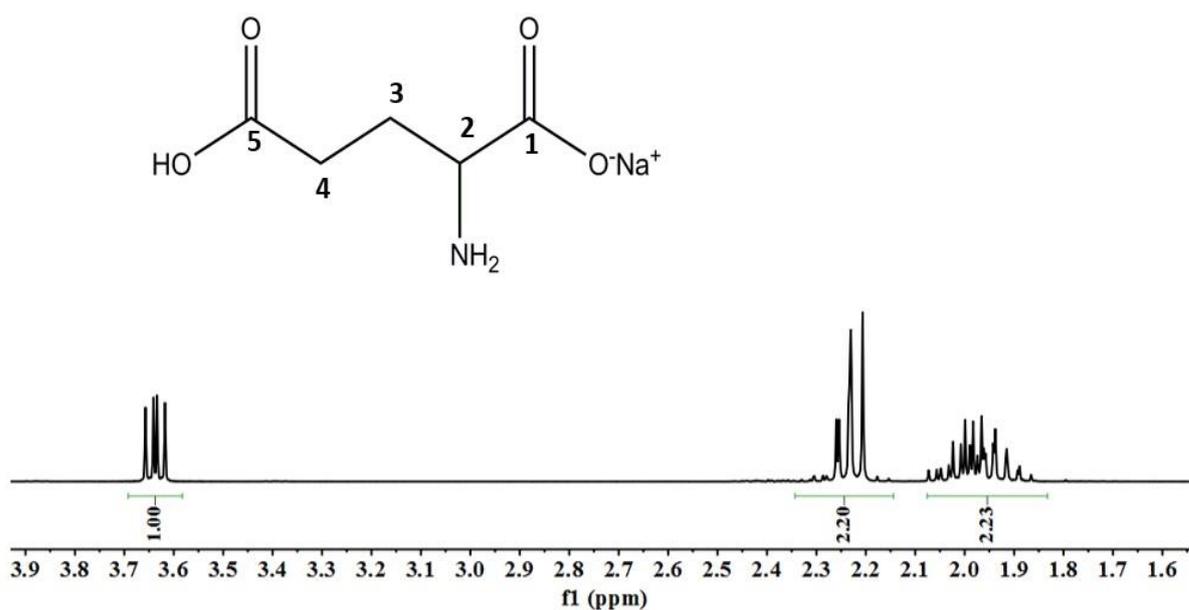
Fonte: Autor.

Pode-se afirmar que os íons Tb³⁺ estão ocupando dois ambientes químicos diferentes na matriz, o que implica asseverar que o metal está complexando com o ligante (GMS) em duas regiões distintas para formação de uma rede tridimensional.

6.6 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

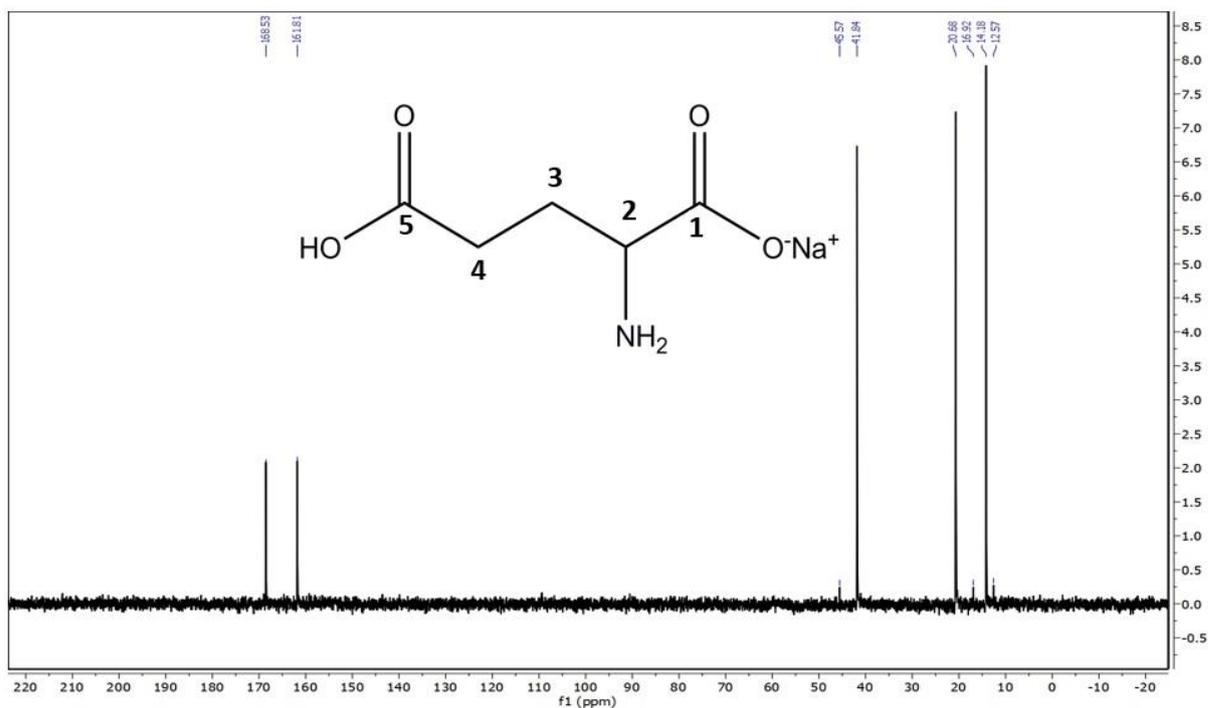
Foram realizados vários experimentos de RMN uni e bidimensionais, no intuito de atribuir os sinais de RMN de ^1H e ^{13}C do GMS. A Figura 27 mostra o espectro de RMN de ^1H do glutamato monossódico em D_2O , sendo observados os sinais na região entre 1,8 e 2,1 ppm (dois hidrogênios) atribuídos aos hidrogênios ligados ao carbono 3 do ligante GMS. Os sinais entre 2,15 e 2,35 ppm (dois hidrogênios) foram atribuídos aos hidrogênios ligados ao carbono 4, vizinho ao grupo carboxílico. Os sinais entre 3,6 e 3,7 ppm (um hidrogênio) foram atribuídos ao hidrogênio ligado ao carbono 2, vizinho ao grupo amina. Os espectros foram obtidos nas temperaturas entre 296 K e 333 K com supressão do sinal da água.

Figura 27– Espectro de RMN de ^1H (D_2O , 399,75 MHz) do GMS a 296 K.



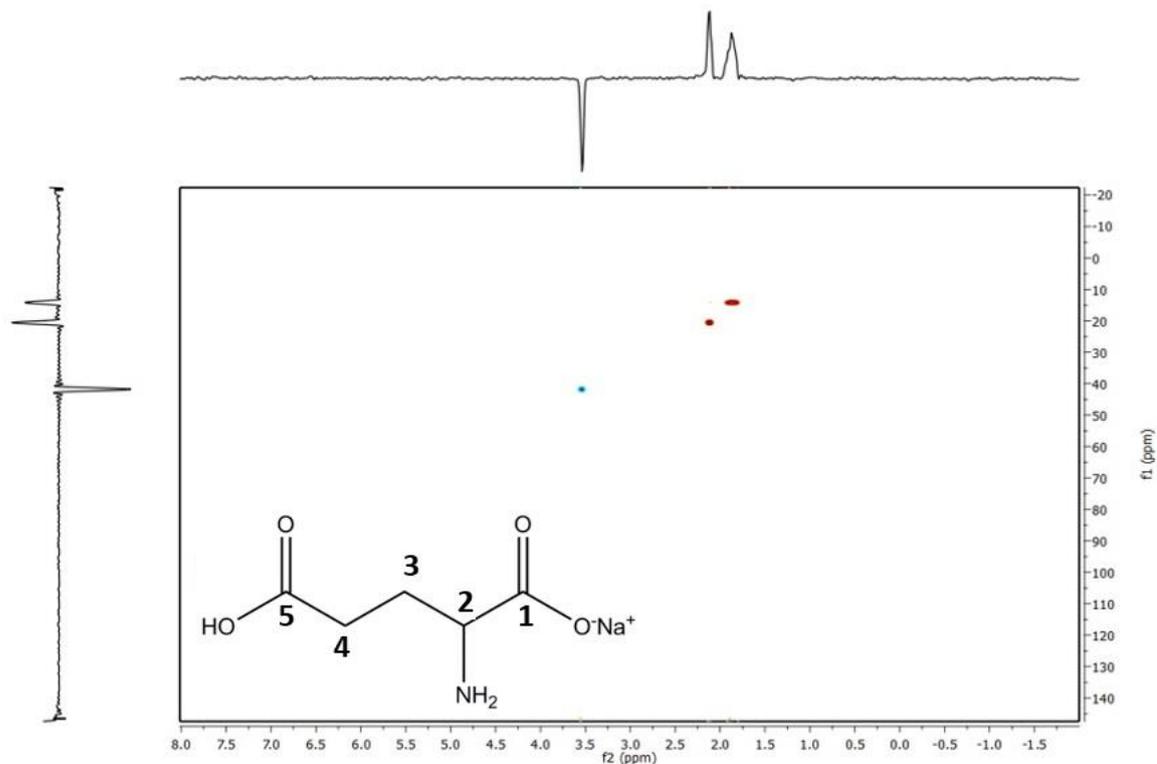
A Figura 28 mostra o espectro de RMN de ^{13}C do glutamato, sendo observados os seguintes sinais: 168,53 ppm; 161,81 ppm; 45,57 ppm; 41,84 ppm; 20,68 ppm; 16,92 ppm; 14,18 ppm e 12,52 ppm.

Figura 28– Espectro de RMN de ^{13}C (D_2O , 100,51 MHz) do GMS a 296 K.



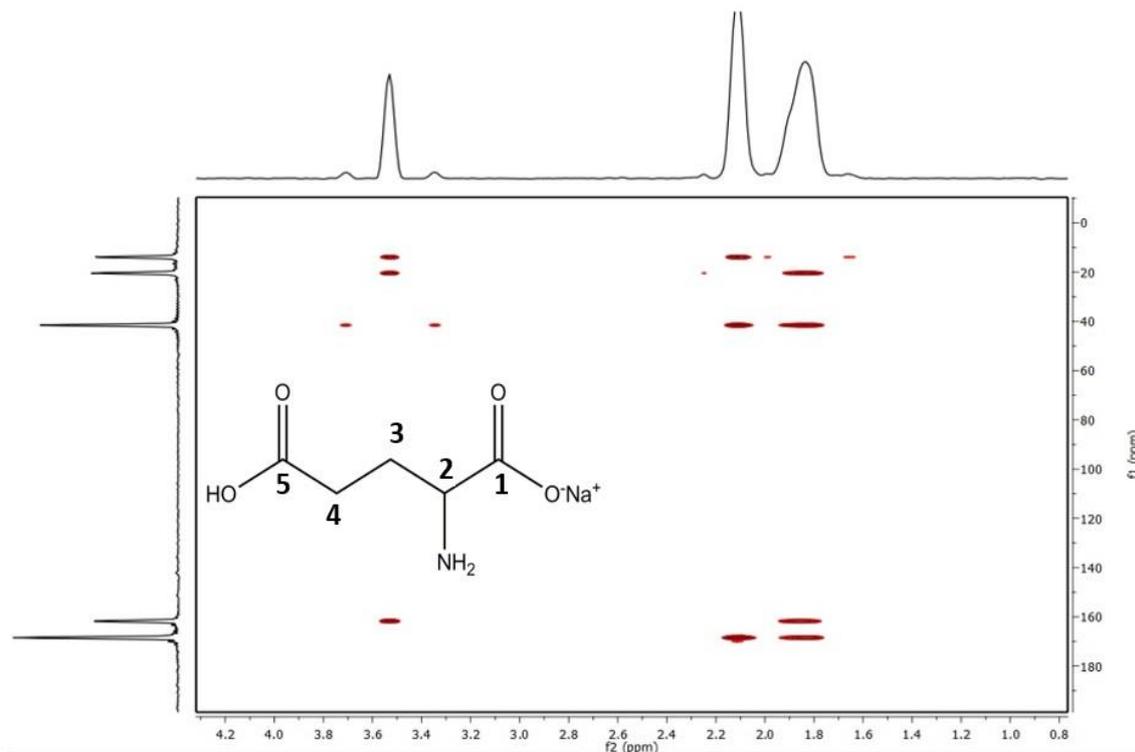
O espectro mostra sinais a 168,53 e 161,81 ppm referentes aos carbonos carbonílicos C_5 e C_1 , respectivamente. Os sinais na região entre 45,57 e 41,84 ppm, foram atribuídos ao carbono C_2 ligado ao nitrogênio do grupo amina. Já o sinal em 20,68 ppm é atribuído ao carbono C_4 e os sinais na região entre 20,68 e 12,52 ppm são atribuídos ao carbono C_3 . Para confirmar as atribuições dos sinais nos espectros de RMN de ^1H e ^{13}C foram realizados os experimentos de RMN HSQC ^{13}C - ^1H apresentado na Figura 29 e RMN HMBC ^{13}C - ^1H apresentado na Figura 30.

Figura 29— Espectro de RMN de HSQC (D_2O , 399,75 MHz) do GMS a 296 K.



O experimento de HSQC ^{13}C - 1H fornece correlações entre carbono e hidrogênio a uma ligação. No espectro da figura 29 são observadas as correlações entre o hidrogênio em 3,5 ppm e o carbono C_2 em 40,0 ppm, comprovando que esta região realmente se refere a parte vizinha ao grupo amina. Outra correlação notada ocorre entre os hidrogênios em 1,80 ppm e o C_3 em 12,52 ppm e a última correlação observada é entre os hidrogênios em 2,20 ppm e C_4 em 20,68 ppm.

Figura 30— Espectro de RMN de HMBC (D_2O , 399,75 MHz) do GMS a 296 K.

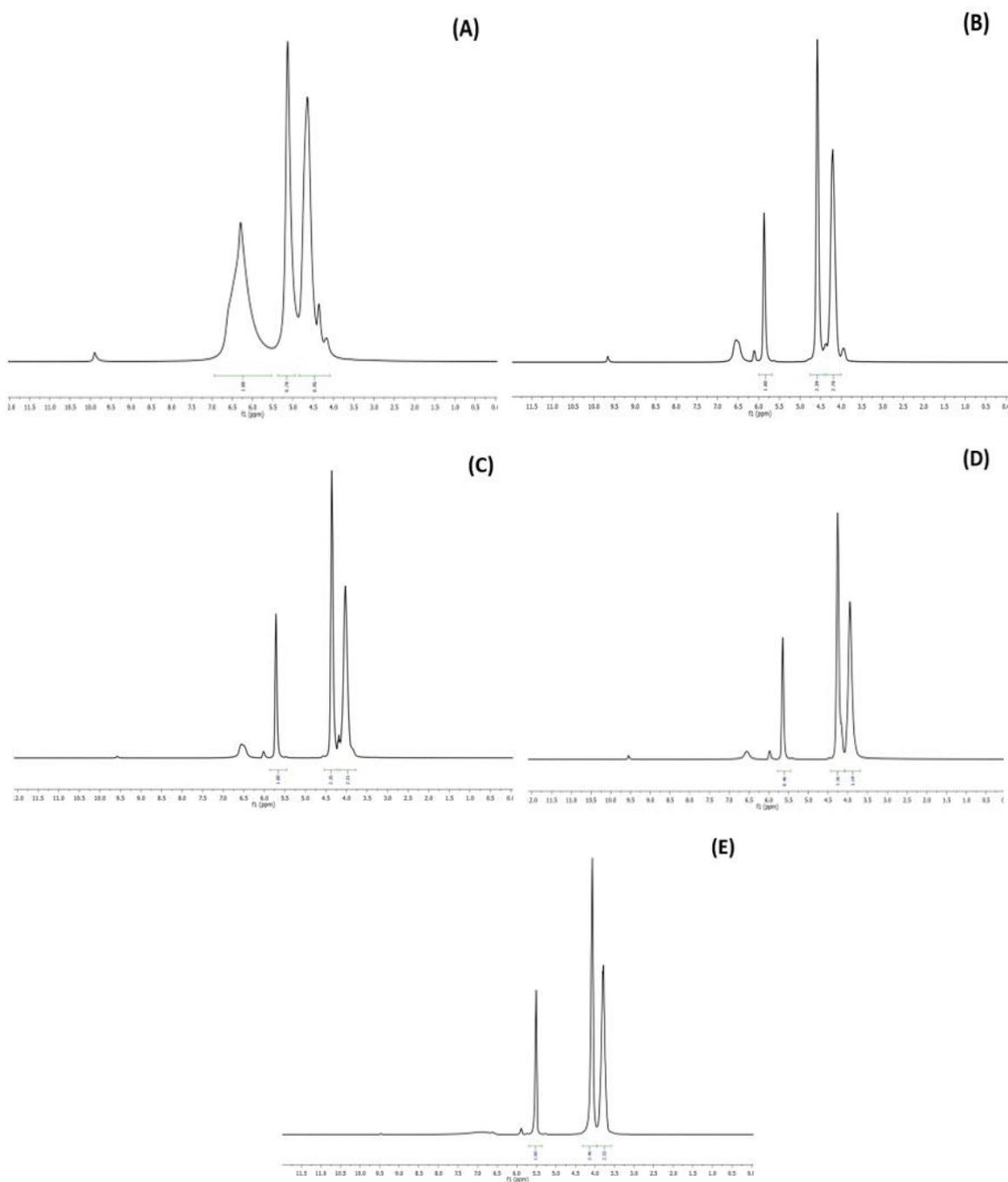


A espectroscopia de RMN 2D estabelece correlações entre os deslocamentos químicos de diferentes spins. O HMBC é uma técnica que relaciona o acoplamento até três ligações químicas e foi realizado a fim de estudar as reais posições das carbonilas do glutamato, para explicar como os íons Ln^{3+} estão complexando ao ligante e como a rede tridimensional está crescendo. Na figura 30 é possível observar a correspondência entre o carbono 1 (carboxilato) do GMS com o Hidrogênio ligado ao carbono 2 e a correlação do carbono 5 (carboxila) com os hidrogênios ligados aos carbonos 3 e 4.

Nos espectros de RMN de 1H em D_2O dos materiais Glut-Nd100 (A), Glut-LaNd50 (B), Glut-LaNd25 (C), Glut-LaNd10 (D) e Glut-La100 (E) (figura 31), observa-se que os sinais dos prótons sofreram significativos deslocamentos para regiões de campo baixo, esse comportamento pode ser explicado pela adição de íons paramagnéticos (Ln^{3+}) ao ligante (GMS) nas sínteses. Pode-se ressaltar no espectro de 1H do Glut-LaNd100 (A), a existência de um grande alargamento no pico entre 5,5 e 7,0 ppm o que indica uma maior agregação dos íons Nd^{3+} com o ligante. É importante salientar que este pico refere-se ao próton que está ligado ao carbono

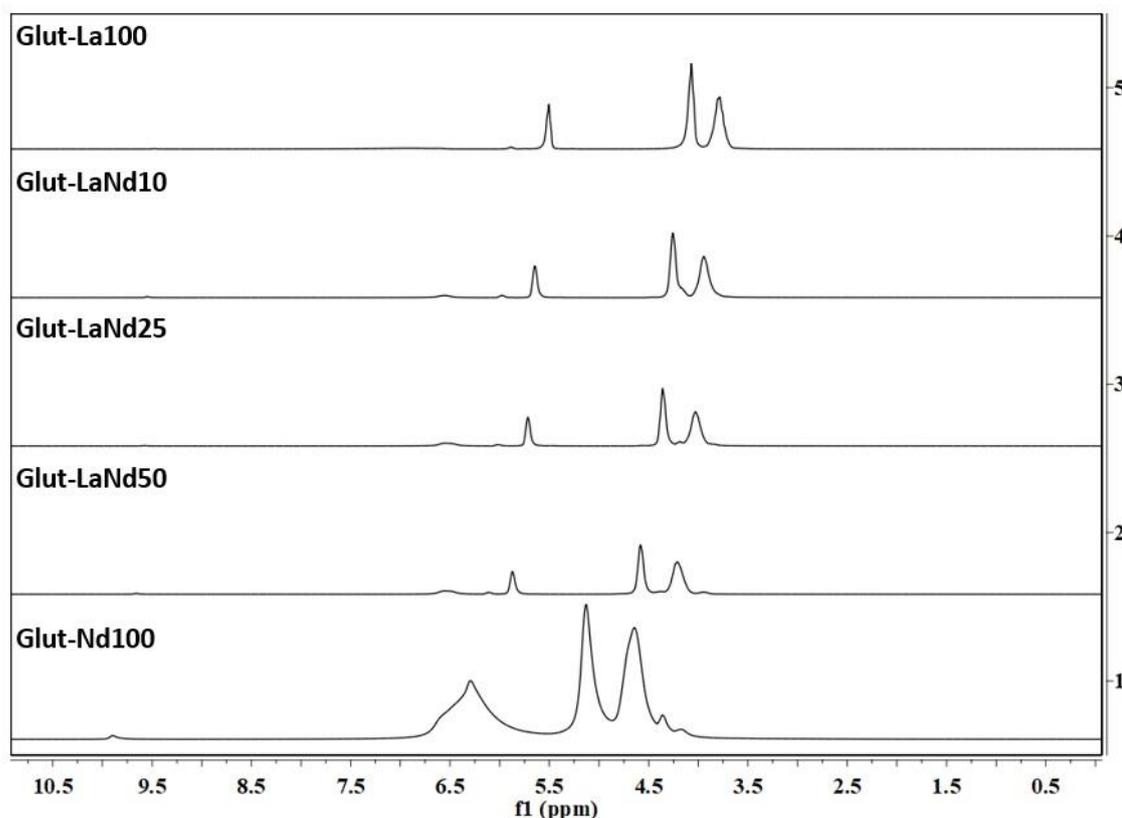
(C₂) do ligante, indicando que possivelmente o grupo amina ligado ao C₂ está participando da complexação com o metal. A diminuição da concentração do íon Nd³⁺ e o aumento do La³⁺ mudou o perfil dos espectros, porém os deslocamentos dos prótons permaneceram, sugerindo que existe uma interação entre os prótons com os metais na matriz.

Figura 31– Espectros de ¹H dos materiais Glut-Nd100 (A), Glut-LaNd50 (B), Glut-LaNd25 (C), Glut-LaNd10 (D) e Glut-La100 (E).



No espectro de RMN de ^1H do glutamato monossódico, figura 28, foram observados os sinais na região entre 1,8 e 2,1 ppm atribuídos aos hidrogênios ligados ao C_3 , os sinais em 2,15 e 2,35 aos hidrogênios ligados ao C_4 e os sinais em 3,6 e 3,7 ppm ligado ao C_2 . Na figura 32 estão plotados todos os espectros de ^1H dos materiais sintetizados, é perceptível que com a adição dos metais ao ligante, os picos referentes aos prótons deslocam bastante na direção do campo baixo do espectro, isso indica uma real interação entre os íons metálicos com o ligante. É perceptível que a diminuição da concentração dos íons Nd^{3+} nos materiais possibilite um menor deslocamento químico, porém o perfil espectral não tem uma mudança significativa, indicando que essa diminuição provavelmente não afeta as interações nos demais materiais.

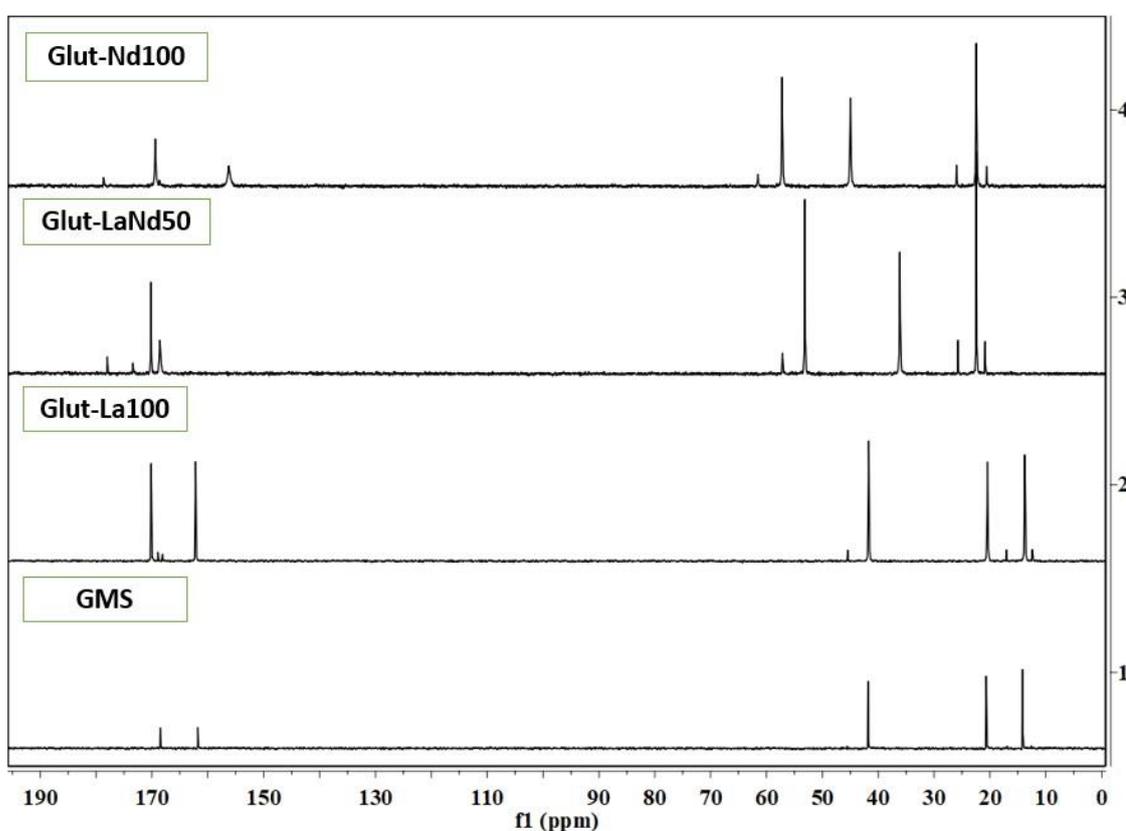
Figura 32— Espectros de ^1H dos materiais Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10 e Glut-La100 comparados.



Na figura 33 é apresentado os espectros de ^{13}C dos materiais Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-La100 e GMS. A interpretação desses espectros possibilitou

confirmar a interação das carbonilas do ligante GMS com os íons metálicos, nota-se um significativo deslocamento dos picos entre 160 ppm e 180 ppm. Um outro ponto importante dessa análise foi perceber que provavelmente o ligante (GMS) está em excesso na estequiometria da reação, isso explica a existência do dobro de picos nos espectros de ^{13}C .

Figura 33– Espectros de ^{13}C dos materiais Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-La100 e GMS comparados.

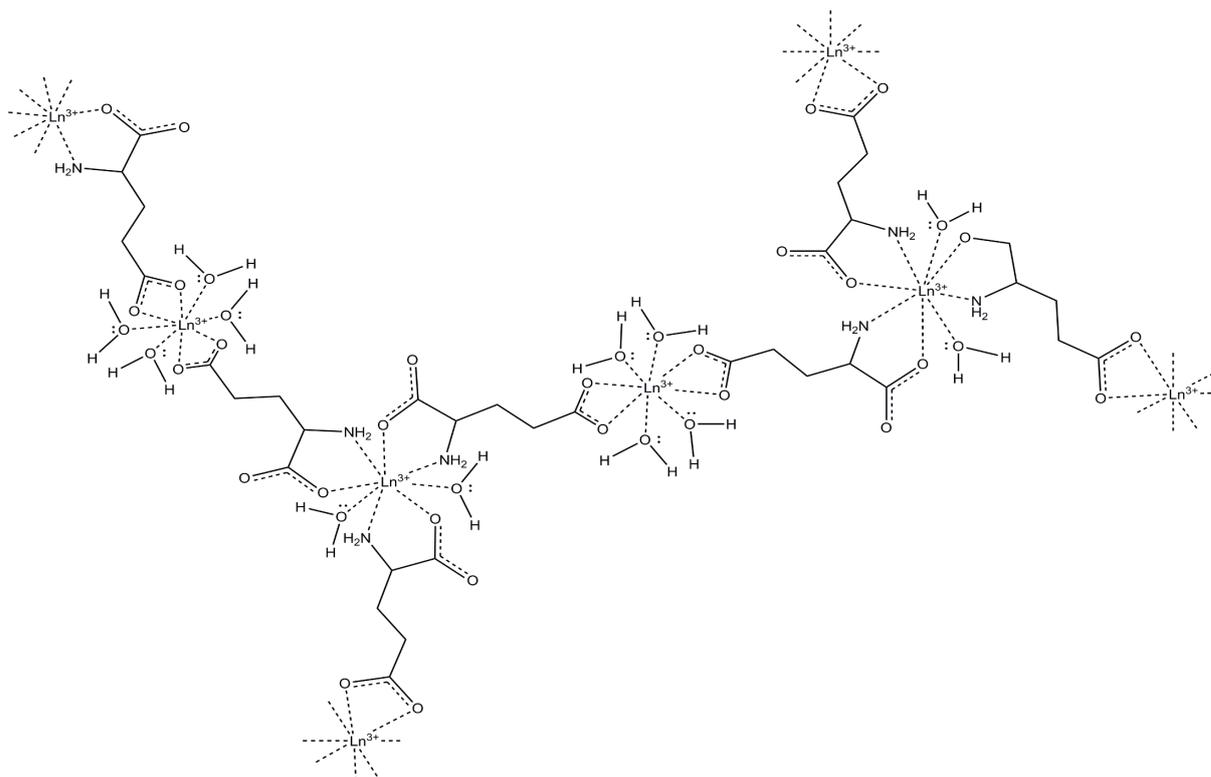


Todas as análises de RMN feitas com os materiais Glut-Nd100, Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10 e Glut-La100 foram realizadas com os materiais contendo o íon Tb^{3+} . Por possuir mais elétrons desemparelhados, o térbio apresenta um caráter paramagnético maior que o Nd^{3+} , essa propriedade dificultou as análises, tornando inviável a interpretação dos resultados.

6.7 PROPOSTA DE MECANISMO

Diante de todos os pontos discutidos anteriormente chega-se à conclusão que os íons Ln^{3+} estão coordenando com o ligante (GMS) de duas maneiras, a ideia ficou evidente pelo estudo do decaimento do íon Tb^{3+} , que evidenciou a existência de dois ambientes químicos diferentes. Através das análises dos espectros de IV, Raman e RMN é perceptível que o grupo amina e as carbonilas do ligante participam da complexação. Perante as ideias expostas, propõem-se um mecanismo, a partir do que já foi observado pelas técnicas mencionadas anteriormente, para a formação do material do tipo gel, como pode ser observado na Figura 34.

Figura 34— Representação da proposta mecanismo para a formação dos materiais do tipo gel.



Como observado na figura 34, a estequiometria da reação seria de 1 mol do íon metálico para 3 mols do ligante, e para completar a coordenação do íon Ln^{3+} , que varia entre 6 a 9, foram adicionadas moléculas de água.

7 CONCLUSÕES

Os materiais produzidos neste trabalho podem ser classificados como géis de lantanídeos, pois como visto na literatura os géis de lantanídeos são dopados com íons Ln^{3+} . Outra característica superior aos de outros trabalhos é que são facilmente reproduzidos.

Os materiais Glut-LaNd50, Glut-LaNd25, Glut-LaNd10 e Glut-La100 apresentaram boa estabilidade e viscosidade, aparentemente se comportando como gel, em relação ao composto de partida Glut-Nd100. Os novos materiais contendo glutamato com os íons Tb^{3+} e La^{3+} (Glut-Tb100, Glut-LaTb50, Glut-LaTb25 e Glut-LaTb10) apresentaram boa fluidez, viscosidade, alta higroscopia e luminescência.

As análises de microscopia realizadas nas amostras dos criogéis de todos os lantanídeos mostraram-se similares apenas nos que continham Nd^{3+} e La^{3+} e os resultados de EDS apresentaram coerência em consideração aos elementos químicos presentes de acordo com cada material em análise. Contudo, a hidrofiliabilidade do material inviabilizou a obtenção de imagens dos sistemas contendo íons Tb^{3+} .

Os resultados de infravermelho sugerem que ocorre a coordenação do íon metal Ln^{3+} com o ligante GMS, como é observado nas frequências vibracionais de estiramento correspondente aos grupos (COO^-). Também ficou evidente a presença de moléculas de água na complexão.

A espectroscopia de luminescência mostra que os materiais apresentam propriedades fotoluminescentes e transições características correspondente a cada íon lantanídeo estudado bem como revela que géis e criogéis apresentaram as mesmas transições e desdobramentos com uma melhor definição dos picos.

As análises de RMN uni e bidimensionais, apresentaram coerência nas posições dos hidrogênios e carbonos do ligante. Foi compreensível que com a adição dos metais, os sinais dos prótons deslocaram expressivamente na direção do campo baixo do espectro, indicando a real interação entre os íons metálicos com o ligante. A diminuição da concentração dos íons Nd^{3+} e Tb^{3+} nos materiais possibilitou um menor deslocamento químico. E a partir das caracterizações realizadas foi

proposto um mecanismo para explicar a complexão dos íons Ln^{3+} com o ligante (GMS) e como a rede tridimensional está crescendo para formação dos géis.

8 PERSPECTIVAS

- Realização das sínteses através dos métodos hidrotermal e micro-ondas;
- Estudo de outras matrizes que contenham glutamato e diferentes terras raras, para observar se há a formação do gel;
- Retirada do NaCl presente nos materiais sintetizados.
- Estudar possíveis aplicações biológicas dos materiais produzidos;
- Realizar um estudo mais específico de microscopia eletrônica de varredura e transmissão para compreender melhor a morfologia e estrutura das partículas presentes nos materiais;
- Realização do estudo reológico das amostras sintetizadas;
- Estudo mais aprofundando de Raman e Infravermelho;
- Estudo mais aprofundado de RMN dos materiais sintetizados;

REFERÊNCIAS

- ADACHI, G. In Rare Earths-Their Properties and Applications 1 (1980) 173.
- ANELISSE, K.A., Dissertação de Mestrado, Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel, RS, 2005.
- ANTERO, R.V.P., BORGES, E.C.de L. Equilíbrio químico e sistemas coloidais: a constante de ionização, SIMPOETS, CEFET-GO, (2008) 76-80.
- ANIRUDHAN, T.S., ALEXANDER, S., Selective determination of monosodium glutamate (Ajinomoto) in food samples using a potentiometric method with a modified multiwalled carbon nanotube based molecularly imprinted polymer, RSC Adv., 5 (2015) 96840-96847.
- BRAGA, N.S., DUARTE-NETO, J.F., MENEZES, R.R., LIRA, H.L., NEVES, G.A., Síntese de mulita pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura, Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 9 (2014) 60–73.
- CARVALHO, A.J.F., Caracterização de Géis Termorreversíveis de SEBS, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 10 (2000) 1-7.
- CATAURO, M., DELL'ERAB, A., CIPRIOTI, S.V., Synthesis, structural, spectroscopic and thermoanalytical study of sol–gel derived $\text{SiO}_2\text{-CaO-P}_2\text{O}_5$ gel and ceramic materials, Thermochimica Acta 625 (2016) 20–27.
- DAGHESTANI, M. H., OSMAN, H.E.H., EL-MEGHAWRY EL-KENAWY, A. The effect of vitamin C administration on monosodium glutamate induced liver injury. An experimental study, Experimental and Toxicologic Pathology 65 (2013) 513521.
- DIEKE, G.H., Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions In Crystals (1972) 7.
- DE JESUS, R.A. de, DA LUZ, L.L., SANTOS, D.O., COSTA, J.A.S., NAVICKIENE, S., GATTO, C.C., JÚNIOR, S.A., DE MESQUITA, M.E., Dual emission tunable in the near-infrared (NIR) and visible (VIS) spectral range by mixLnMOF, Dalton Trans. 44 (2015) 17318-17325.
- FILHO, J.B.M.DE R., Síntese, caracterização e estudo das propriedades fotoluminescente de complexos de európio com ligantes 2-Acildand-1,3Dionatos e Heteroaromáticos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal da Paraíba, 2011.
- GLASSMAN, M.G. and OLSEN, B.D., Arrested Phase Separation of Elastin-like Polypeptide Solutions Yields Stiff, Thermoresponsive Gels, Biomacromolecules, 16 (2015) 3762–3773.

HASEGAWA, Y., MURAKOSHI, K., WADA, Y., YANAGIDA, S., KIM, J.H., NAKASHIMA, N., YAMANAKA, T., Enhancement of luminescence of Nd³⁺ complexes with deuterated hexafluoroacetylacetonato ligands in organic solvent, Chem. Phys.Lett. 248 (1996) 8-12.

HELGESON, M.E., GAO, Y., MORAN, S.E., LEE, J., GODFRIN, M., TRIPATHI, A., BOSE, A., DOYLE, P.S., Homogeneous percolation versus arrested phase separation in attractively-driven nanoemulsion colloidal gels, Soft. Matter. 10 (2014) 3122-3133.

HIRATSUKA, S.R., S.R., PULCINELLI, C.V., O processo sol-gel:uma visão físico-química. Química Nova, 2 (1995) 18.

JESUS, F.A. de, SANTOS, S.T.S., CAIUT, J.M.A., SARMENTO, V.H.V., Effects of thermal treatment on the structure and luminescent properties of Eu³⁺ doped SiO₂-PMMA hybrid nanocomposites prepared by a sol-gel process, Journal of Luminescence, 2 (2015) 420-425.

JUNIOR, M.J., VARANDA, L.C., O mundo dos coloides, Química e Sociedade, nº9, 1999.

KIERNAN, A.P.M, Study of expansion of laser ablation plumes of Ga and GaN in various N₂ atmospheres using stigmatic emission spectroscopy, Applied Surface Science, 198 (2002) 325 – 330.

KLEIN, L., Sol-gel Process, Engineered Materials Handbook, Ceramics and Glasses, ASM Internacional, 4 (1991) 209-213.

KUMARAVEL, P., SUBASH, S., SEETHALAKSHMI, K.S., MURUGAN, N., YUVARAJAN, R., SUBRAMANIAN, P., Monosodium glutamate modulates the circadian rhythms of biochemical variables and behavioral activity in rats under constant light, International Journal of Nutrition, 2 (2012) 251-257.

KURREY, M.S., TIWARI, A., KHOKHAR, M.S.K., KHER, R.S., DHOBLE, S.J., Thermoluminescence investigations of sol-gel derived and γ -irradiated rare earth (Eu and Nd) doped YAG nanophosphors, Journal of Luminescence, 164 (2015) 94-98.

LIMA, A., BAKKER J., Espectroscopia no infravermelho próximo para a monitorização da perfusão tecidual, Rev Bras Ter Intensiva, 3 (2011) 341-351.

LIMA, P.C.R.,Recursos Minerais, Hídricos e Energéticos, terras-raras: elementos estratégicos para o Brasil, 2012.

LIVAGE, J., Sol-gel processes, Solid State & Materials Science 1997, 132-138.

LU, P.L., WEITZ, D.A., Colloidal Particles: Crystals, Glasses, and Gels, *Annu. Rev. Condens. Matter. Phys.* 4 (2013) 217–233.

MA, J., LIN, Y., CHEN, X., ZHAO, B., ZHANG, J., Flow behavior, thixotropy and dynamical viscoelasticity of sodium alginate aqueous solutions, *Food Hydrocolloids* 38 (2014) 119 e128.

MARCHINI, J.S., VANNUCCHI, H., MARQUES, V., SUEN, M., CUNHA, S.F.de C., Aminoácidos, International Life Sciences Institute do Brasil, São Paulo — SP — Brasil 10 (2016).

MARUYAMA, H., FUJIWARA, T., TAKENOUCI, K., A New Crystalline form of Monosodium L-Glutamate, *Agricultural and Biological Chemistry*, 28 (1964) 646649,

MENEZES, F. de Lira, Dissertação de mestrado, géis luminescentes derivados do ácidoiminodiacético com íons lantanídeos: da síntese a caracterização, 2013.

NUNES, S.P., ZOPPI, P.A., Uso do Processo Sol-Gel na Obtenção de Materiais Híbridos Organo-Inorgânicos: Preparação, Caracterização e Aplicação em Eletrólitos de Estado Sólido, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 10 (1997) 31-37.

O'RIORDAN, R.V., DEUN, E., MAIRIAUX, S., MOYNIHAN, P., FIAS, P., NOCKEMANN, K., BINNEMANS, G., Synthesis of a neodymium-quinolate complex for near-infrared electroluminescence applications, *Thin Solid Films* 516 (2008) 5098–5102.

PALOMERO, C.R., SORIANO, M.L., VALCÁRCEL, M., JUNIOR, M.J., LAUDEMIR, J.S., HAJEB, P., Gels based on nanocellulose with photosensitive rutheniumbipyridine moieties as sensors for silver nanoparticles in real Glutamate. Its applications in food and contribution to health. *Appetite.*, 55 (2010) 1-10.

PEICA, N., LEHENE, C., LEOPOLD, N., SCHLÜCKER, S., KIEFER, W., Monosodium glutamate in its anhydrous and monohydrate form: Differentiation by Raman spectroscopies and density functional calculations, *Spectrochimica Acta Part A* 66 (2007) 604–615.

PHILIPPE, A-M., CIPELETTI, L., and LAROBINA, D., Mucus as an Arrested Phase Separation Gel, *Macromolecules*, 50 (2017) 8221-8230.

PIRES, G. P. Materiais híbridos magnético-luminescentes envolvendo complexos de íons lantanídeos, Tese de Doutorado, UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA, 2016.

PIVIN, J.C., PODHORODECKI, A., KUDRAWIEC, R., MISIEWICZ, J., Study of neodymium photoluminescence and energy transfer in silicon-based gels, *Optical Materials* 27 (2005) 1467–1470.

REIS, R. Fotoluminescência de Eu/Tb e de complexos Eu/Tb com ligantes tta incorporados em sílica mesoporosa. Dissertação de mestrado Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, 2012.

ROGERS, M.D., Monosodium glutamate is not likely to be genotoxic, Food and Chemical Toxicology 94 (2016) 260-261.

ROCIO, M.A.R., SILVA, M.M.da, CARVALHO, P.S.L.de, J.G.daR.Terras-raras: situação atual e perspectivas, BNDES Setorial 35 (2010) 369 – 420, 2010.

ROCKY Balboa. Direção: Sylvester Stallone. Produção: Charles Winkler; Billy Chartoff; David Winkler; Kevin King. Intérpretes: Sylvester Stallone; Burt Young; Tony Burton; Antonio Tarver e outros. Roteiro: Sylvester Stallone. Música: Bill Conti. Los Angeles: Metro Goldwyn Mayer; Columbia Pictures, c2006. 1 DVD (101 min), widescreen, color.

SCHIMID, G., Nanoparticles: from theory to application, 1ª Ed., Weinheim, Wiley – VCH, 2004.

SHRIVER & ATKINS, Química Inorgânica, Quarta edição, editora Bookman, Porto Alegre, 2008, pg 495-510.

SILVA, I. F. DA. Universidade Federal da Paraíba Centro de Ciências Exatas e da Natureza Departamento de Química Universidade Federal da Paraíba Centro de Ciências Exatas e da Natureza Departamento de Química. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa-PB., (2011) 1-14.

SMITH, H.M. e TURNER, A.F., Appl. Opt. 4 (1965) 147-153.

TIRAPEGUI, M.M.R.J., Aspectos atuais sobre aminoácidos de cadeia ramificada e exercício físico, Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences, 44 (2008) 230-239.

WANGB, D., FAN, J., SHANG, M., LI, K., ZHANG, Y., LIAN, H., Li, J., Pechinotype sol-gel synthesis and multicolor-tunable emission properties of GdY(MoO₄)₃:RE³⁺ (RE = Eu, Dy, Sm, Tb) phosphors, Optical Materials 51 (2016) 162–170.

WELZ, B., Sperling, M., Atomic Absorption Spectrometry, 3ª ed., VCH, Weinheim, 1999.

WOGGON, U., HENNEBERGER, F., e MILLER, M., Phys. Stat. Sol. 150 (1988) 641-650.

XIAO, Z., ZHOU, B., XU, F., ZHU, F., YAN, L., ZHANG, F., HUANG, A., Energy transfer among rare earth ions induced by annealing process of Tm–Er codoped aluminum oxide thin films, Physics Letters 373 (2009) 890–893.

YANG, P., Bioactive, luminescent and mesoporous europium-doped hydroxyapatite as a drug carrier. *Biomaterials*, 29, (2008) 4341–4347.

ZACCARELLI, E., Colloidal gels: equilibrium and non-equilibrium routes, *J. Phys.: Condens. Matter* 19 (2007) 323101-323150.

ZHENG, N., DING, S., ZHOU, X., Monosodium glutamate derived tricolor fluorescent carbonnanoparticles for cell-imaging application, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 142 (2016) 123–129.