



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

JORDHAN WILLAMYS BEZERRA CAVALCANTI

**MATERIAIS DO TIPO GEL METAL-ORGÂNICO CONTENDO ÍONS Eu^{+3} : síntese e
propriedades espectroscópicas**

Recife
2020

JORDHAN WILLAMYS BEZERRA CAVALCANTI

MATERIAIS DO TIPO GEL METAL-ORGÂNICO CONTENDO ÍONS Eu^{+3} : síntese e propriedades espectroscópicas

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

Área de concentração: Materiais não metálicos

Orientador(a): Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão

Coorientador (a): Prof. Dr. Severino Alves Júnior

Recife

2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

C377m Cavalcanti, Jordhan Willamys Bezerra
Materiais do tipo gel metal-orgânico contendo íons Eu^{+3} : síntese e propriedades espectroscópicas / Jordhan Willamys Bezerra Cavalcanti. – 2020.
68 f.: il., fig., tab.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência de Materiais, Recife, 2020.
Inclui referências.

1. Materiais não metálicos. 2. Íons lantanídeos. 3. Luminescência. 4. Glutamato monossódico. 5. Géis. 6. Espectroscopia. I. Falcão, Eduardo Henrique Lago (orientador). II. Título.

620.19 CDD (23. ed.) UFPE- CCEN 2023 - 88

JORDHAN WILLAMYS BEZERRA CAVALCANTI

MATERIAIS DO TIPO GEL METAL-ORGÂNICO CONTENDO ÍONS Eu^{+3} : síntese e propriedades espectroscópicas

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

Aprovado em: 05/03/2020

BANCA EXAMINADORA

Profº. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Profº. Dr. Ricardo Oliveira da Silva (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

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

AGRADECIMENTOS

A Deus por ser o TUDO da minha vida. A Nossa Senhora de Pentecostes por sua presença de mãe em todos os momentos. A todos os santos e anjos;

A toda Comunidade Católica Santíssima Trindade;

A toda minha família pela força e apoio, em especial a minha mãe Socorro, ao meu pai Jailson e minha irmã Jamyly, que estão mais próximos a mim;

A minha noiva e futura esposa Luana D’Arc pela paciência, incentivo e orações;

Ao meu amigo José Augusto pelos conselhos e ensinamentos, nunca esquecerei;

Ao meu orientador Eduardo Falcão pela paciência, disposição e conselhos; e ao meu Co-orientador Severino Júnior pelo apoio e espaço cedido no BSTR;

A Nathália Rios, Bruno Ramos, Leandro Azevedo, Danilo Bernardo, Aldebarã, Eduarda, pelas discussões e contribuições que foram importantes para realização deste trabalho;

A todo o Grupo de Pesquisa. A Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE. Ao Departamento de Química (DQ) da UFRPE e aos técnicos pelo trabalho prestado sempre que solicitado;

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de mestrado, e 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 luminescentes a partir da reação entre glutamato monossódico (GMS) e o íon Eu^{+3} . Os materiais produzidos apresentam propriedades semelhantes às de géis e foram caracterizados através das técnicas de espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia de luminescência e ressonância magnética nuclear de ^1H , ^{13}C , HSQC e HMBC. Os espectros de infravermelho mostraram mudanças nas energias das vibrações do grupo carboxilato (COO^-), de 1395 cm^{-1} para 1400 cm^{-1} e de 1600 cm^{-1} para 1550 cm^{-1} , para os estiramentos simétrico e assimétrico, respectivamente. Esses deslocamentos indicam que o grupo carboxilato atua em um modo de coordenação quelato aos centros metálicos. Os espectros Raman apresentaram sinais entre $1615\text{-}1630\text{ cm}^{-1}$, que caracterizam o estiramento assimétrico do grupo carboxilato. Os materiais apresentaram emissão característica do európio (612 nm com excitação em 395 nm). Os espectros de emissão também apresentaram características relacionadas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 1\text{-}4$). Através do perfil espectral pôde-se sugerir que os íons Eu^{+3} ocupam um ambiente de baixa simetria. O comportamento biexponencial de decaimento radiativo sugere que os íons Eu^{3+} ocupam dois ambientes de coordenação distintos. Os experimentos de RMN são coerentes no que diz respeito às posições dos hidrogênios e carbonos do GMS. Com a adição do íon Eu^{+3} ao ligante, os sinais referentes aos prótons deslocaram significativamente na direção do campo baixo, indicando a interação entre os íons metálicos e o ligante. Foram sintetizados também materiais contendo misturas dos íons Eu^{3+} e La^{3+} . Mesmo havendo diminuição da concentração dos íons Eu^{3+} nos materiais, levando a um menor deslocamento químico, o perfil espectral não apresentou mudanças significativas, indicando que a diminuição não afeta as interações nos demais materiais. Por fim, foi proposto um mecanismo de complexação do íon Eu^{+3} na matriz orgânica.

Palavras-Chave: íons lantanídeos; luminescência; glutamato monossódico; géis; espectroscopia.

ABSTRACT

The present work describes the synthesis of new luminescent materials from the reaction between monosodium glutamate (GMS) and the Eu^{+3} ion. The materials produced have properties similar to those of gels and were characterized by the techniques of vibrational spectroscopy in the infrared region, Raman spectroscopy, luminescence spectroscopy and ^1H , ^{13}C , HSQC and HMBC nuclear magnetic resonance. The infrared spectra showed changes in the energies of the vibrations of the carboxylate group (COO^-), from 1395 cm^{-1} to 1400 cm^{-1} and from 1600 cm^{-1} to 1550 cm^{-1} , for the symmetric and asymmetric stretches, respectively. These displacements indicate that the carboxylate group acts in a mode of coordination chelated to the metal centers. The materials showed the characteristic Raman spectra showed signals between $1615\text{--}1630\text{ cm}^{-1}$, which characterize the asymmetric stretch of the carboxylate group. The materials had a characteristic emission of europium (612 nm with excitation at 395 nm). The emission spectra also showed characteristics related to the $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ transitions ($J = 1\text{--}4$). Through the spectral profile it could be suggested that Eu^{+3} ions occupy a low symmetry environment. The biexponential behavior of radioactive decay suggests that Eu^{3+} ions occupy two distinct coordination environments. The NMR experiments are consistent with respect to the positions of the hydrogens and carbons in the GMS. With the addition of the Eu^{+3} ion to the ligand, the signals referring to the protons shifted significantly in the direction of the low field, indicating the interaction between the metal ions and the ligand. Materials containing mixtures of Eu^{3+} and La^{3+} ions were also synthesized. Even with a decrease in the concentration of Eu^{3+} ions in the materials, leading to a lower chemical shift, the spectral profile did not show significant changes, indicating that the decrease does not affect the interactions in the other materials. Finally, a complexing mechanism of the Eu^{+3} ion in the organic matrix was proposed.

Keywords: lanthanide; ions luminescence; monosodium glutamate; gels; spectroscopy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	O esquema mostra o processo ilustrativo de gelação: (a) formação de géis coloidais; (b) formação de géis poliméricos (Adaptado de HIRATSUKA <i>et al.</i> ; 1995)	19
Figura 2 -	Classificação proposta por Flory	20
Figura 3 -	Esquema do processo sol-gel (a) Sol, nanopartículas dispersas; (b-e) coalescência das partículas formando a rede 3D; (f) rede 3D caracterizando o gel. (Adaptado de MENEZES, 2013)	22
Figura 4 -	Esquema da reação de hidrólise parcial (A) ou completa (B) no processo sol-gel	23
Figura 5 -	Esquema da reação de condensação com liberação de molécula de álcool (A) ou água (B) no processo sol-gel.	24
Figura 6 -	Visão geral do processo sol-gel (Adaptado de BRINKER E SCHERER, 1990)	25
Figura 7 -	Fórmula estrutural do ácido glutâmico	25
Figura 8 -	Fórmula estrutural do glutamato monossódico	27
Figura 9 -	Distribuição Radial dos elétrons 4f, 5d e 6s do Cério e Densidade de probabilidade (eixo y) em função da distância (eixo x) (COTTON, 2006).	28
Figura 10 -	Configuração eletrônica e raios iônicos dos lantanídeos (Adaptado de ZABICKY, 2009).	29
Figura 11 -	Diagrama representativo dos níveis de energia para os íons terras raras (DIEKE, 1972).	30
Figura 12 -	Diagramas parciais de energia do íon Eu^{3+} ($4f^6$): CC (campo central), RI (repulsões intereletrônicas), SO (acoplamento spin-órbita) e perturbação do CL (campo ligante) (BORGES, 2013).	32

Figura 13 -	Diagrama de Jablonski	35
Figura 14 -	Fotografias dos materiais liofilizados variando a razão $\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$	44
Figura 15 -	Fotografias dos materiais liofilizados variando concentração de $\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ exposta à luz UV-Vis.	44
Figura 16 -	Espectro de absorção de infravermelho do glutamato monossódico (GMS) puro e do GMS-Eu100	45
Figura 17 -	Espectro de absorção de infravermelho do glutamato monossódico (GMS) livre e todos os materiais contendo $\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$	47
Figura 18 -	Espectros Raman do GMS comparado com os materiais sintetizados.....	48
Figura 19 -	Espectro de RMN de ^1H (D_2O , 399,75 MHz) do GMS a 296 K...	49
Figura 20 -	Espectro de RMN de ^{13}C (D_2O , 100,51 MHz) do GMS a 296 K.	50
Figura 21 -	Espectro de RMN de HSQC (D_2O , 399,75 MHz) do GMS a 296 K	51
Figura 22 -	Espectro de RMN de HMBC (D_2O , 399,75 MHz) do GMS a 296 K	52
Figura 23 -	Espectros de ^1H dos materiais GMS-Eu100 (A), GMS-LaEu50 (B), GMS-LaEu25 (C), GMS-LaEu10 (D) e GMS-La100 (E).	53
Figura 24 -	Espectros de ^1H dos materiais GMS-Eu100 , GMS-LaEu50 , GMS-LaEu25 , GMS-LaEu10 , GMS-La100 e GMS comparados.	54
Figura 25 -	Espectros de ^{13}C dos materiais GMS-Eu100 , GMS-LaEu50 , GMS-LaEu25 , GMS-LaEu10 , GMS-La100 e GMS comparados.	55
Figura 26-	Espectro de excitação à temperatura ambiente dos materiais GMS-Eu100 , GMS-LaEu50 , GMS-LaEu25 e GMS-LaEu10 ($\lambda_{\text{ExEm}} = 615 \text{ nm}$).	56
Figura 27 -	.Espectro de emissão à temperatura ambiente dos materiais GMS-	

	Eu100 GMS-LaEu50, GMS-LaEu25 e GMS-LaEu10 ($\lambda_{ExEm} = 395$ nm).	57
Figura 28 -	Curva de decaimento de intensidade de luminescência dos materiais GMS-Eu100, GMS-LaEu50, GMS-LaEu50 e GMS-LaEu10.....	58
Figura 29 -	Proposta de estrutura do complexo.....	60

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação dos colóides de acordo com as fases dispersa e de dispersão (Adaptado de JAFELICCI JR e VARANDA, 1999).....	17
Tabela 2 -	Reagentes utilizados	40
Tabela 3 -	Variações das massas dos íons Eu^{3+} e La^{3+} adicionados ao GMS.....	42
Tabela 4 -	Tempo de vida dos materiais contendo GMS, Eu^{3+} e La^{3+}	59

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

GLU	Ácido glutâmico.
GMS	Glutamato monossódico.
GMS-La100:	Material tipo gel com 100% de lantânio.
GMS-LaEu10	Material tipo gel com 10% de európio e 90% de lantânio.
GMS-LaEu25	Material tipo gel com 25% de európio e 75% de lantânio.
GMS-LaEu50	Material tipo gel com 50% de európio e 50% de lantânio.
GMS-Eu100	Material tipo gel com 100% de európio.
HMBC	Correlação de ligação múltipla heteronuclear.
HSQC	Correlação quântica heteronuclear única.
IV	Infravermelho.
Ln	Lantanídeo.
Ln ³⁺	Íon lantanídeo trivalente
NC	Número de coordenação.
pH	Cologaritmo da concentração de íons hidrogênio Potencial hidrogeniônico.
ppm	Partes por milhão.
PSG	Processo Sol-Gel.
RMN	Ressonância magnética nuclear.
RDCs	Residual Dipolar Coupling
UV-Vis	Ultravioleta visível
Z	Número atômico

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÒRICA	16
2.1	Colóides: definição e classificação	16
2.1.1	Sóis	17
2.1.2	Géis	18
2.2	Processo sol-gel (PSG)	21
2.3	Ácido glutâmico	25
2.3.1	Glutamato Monossódico (GMS)	26
2.4	Lantanídeos: definição e classificação	28
2.4.1	Európio	31
2.5	Luminescência: definição e classificação	33
2.5.1	Luminescência dos íons lantanídeos: Diagrama de Jablonski ...	34
2.6	Complexos de íons lantanídeos	36
2.7	Géis luminescentes	37
3	OBJETIVOS	39
3.1	Objetivo geral	39
3.2	Objetivo específico	39
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	40
4.1	Reagentes	40
4.2	Materiais contendo GMS, La ⁺³ , Eu ⁺³	40

4.3	Preparação das amostras	40
4.3.1	Materiais puros (GMS)	40
4.3.2	Síntese dos materiais contendo GMS, La ⁺³ , Eu ⁺³	41
4.4	Caracterização dos materiais	42
4.4.1	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho	42
4.4.2	Espectroscopia Raman	42
4.4.3	Espectroscopia de luminescência	42
4.4.4	Ressonância magnética nuclear (RMN)	43
5	RESULTADO E DISCUSSÃO	44
5.1	Aspectos morfológicos dos materiais	44
5.2	Espectroscopia vibracional na região do infravermelho ...	45
5.3	Espectroscopia Raman.....	47
5.4	Ressonância magnética nuclear (RMN)	48
5.5	Espectroscopia de luminescência	55
5.6	Proposta de Mecanismo	59
6	CONCLUSÃO	61
6.1	Perspectiva	62
	REFERÊNCIAS	63

1 INTRODUÇÃO

Os diversos sistemas coloidais vêm sendo utilizados desde os primórdios da humanidade. As primeiras civilizações usavam géis de produtos naturais como alimento, as dispersões de argilas para fabricação de utensílios de cerâmica e as dispersões coloidais de pigmentos para decorar as paredes das cavernas (JAFELICCI JUNIOR *et al.*, 1999). Com o decorrer dos anos podemos encontrar os colóides aplicados em diversos setores, como na indústria de higiene pessoal (xampu, cremes dentais, espuma de barbear, etc.) na síntese de materiais mais complexos (alguns polímeros), em aplicações biomédicas (OWENS *et al.*, 2016), na síntese de materiais cerâmicos (CATAURO *et al.*, 2016), na indústria farmacêutica, etc (JAFELICCI JUNIOR *et al.*, 1999).

Devido a sua versatilidade na produção de diferentes materiais inorgânicos ou orgânicos, boa homogeneidade do produto, baixa temperatura e fácil controle de espessura, o método sol-gel é um dos mais utilizados na síntese de géis (REISFELD, 2006; NUNES, 1997). Esse método consiste na transição de partículas do estado sol para o estado gel, através, principalmente, de reações de hidrólise e condensação (LIVAGE, 1997; HIRATSUKA *et al.*, 1995).

Por serem considerados ‘sistemas promissores’, os complexos de lantanídeos luminescentes incorporados em matrizes de géis sílica (SiO_2) ou poliméricas são bastante estudados. Tais complexos são preparados utilizando ligantes polidentados, como por exemplo, o glutamato monossódico (GMS). Segundo Lorenzo o GMS, sal derivado do ácido glutâmico, é um ligante polidentado com capacidade de formar complexos com íons terras raras (LORENZO *et al.*, 2016).

No presente trabalho foi utilizado o glutamato monossódico com o propósito de coordená-lo aos íons Ln^{3+} (La^{+3} e Eu^{+3}), por aquecimento. A incorporação de íons Ln^{3+} a géis metal-orgânicos permite agregar propriedades luminescentes e magnéticas típicas destes íons à natureza robusta de matrizes gelatinosas, que viabilizam aplicações avançadas e novas propriedades devido ao sinergismo entre os sistemas.

Vale salientar que materiais luminescentes são um dos grandes objetos de estudo atualmente, devido a aplicações em dispositivos eletroluminescentes como lasers, LEDs (Light

Emitting Diodes), biossensores, na área biológica, na medicina, entre outros (LORENZO *et al.*, 2016; RUIZ-PALOMERO *et al.*, 2016). A utilização de íons terras raras, em destaque o Európio, são bastante comuns na síntese de materiais luminescentes (LORENZO *et al.*, 2016) porque apresentam como características fotofísicas espectros com picos de emissão estreitos e tempo de vida de emissão longos (YANG *et al.*, 2008). Os MOGs (géis metal-orgânicos) têm atraído cada vez mais o interesse dos pesquisadores devido sua diversidade na coordenação metal-ligante, sendo muito útil no processo de automontagem e microestruturas de géis, e por terem uma diversidade de aplicações como sensores, adsorção de gás, catálise, reações redox, leds, e entrega de drogas no organismo (XUE *et al.*, 2015; SILVA *et al.*, 2017).

O presente trabalho justifica-se pelos avanços na pesquisa de materiais luminescentes devido as suas propriedades físicas e químicas inerentes aos seus constituintes e as inúmeras aplicações já expostas. Diante do contexto, visualizamos a possibilidade de obter novos materiais à base do ligante orgânico (glutamato monossódico) com os íons lantanídeos (La^{3+} , Eu^{3+}).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Colóides: definição e classificação

Colóides (sistemas coloidais ou dispersões coloidais) são sistemas heterogêneos bifásicos, onde uma das fases na forma finamente dividida (sólido, líquido ou gás) com diâmetro médio entre 1 e 1000 nanômetros, denominada fase dispersa se encontra espalhada em um meio contínuo, denominado de meio de dispersão (HENCH e WEST, 1990). Os sistemas coloidais são classificados de acordo com o estado físico da fase dispersa no meio (JUNIOR, 1999; MENEZES, 2013; WEITZ e LU; 2013).

O termo colóides, deriva do grego *kólla* (cola) e *eidos* (forma) e foi introduzido pelo cientista escocês Thomas Graham em 1861. Um colóide é uma suspensão, em que a fase de dispersão é tão pequena, que a força gravitacional é negligenciável, sendo as interações dela resultantes dominadas por forças de curto alcance, por exemplo, forças de repulsões eletrostáticas (coulombianas), força de atração de van der Waals (dipolos permanentes ou induzidos), repulsão estérica (tamanho da partícula), solvatação e forças hidrodinâmicas (difusão) (JAFELICCI JR e VARANDA, 1999; ATTIA, 2002). É possível encontrar aplicações variadas para esses sistemas, por exemplo, em tintas, pinturas, quadros, revestimentos e outros (WEITZ e LU; 2013). Os variados tipos de colóides encontram-se na tabela 1. Os princípios relacionados com os diferentes sistemas coloidais baseiam-se em propriedades comuns a todos os colóides: tamanho e elevada relação área/volume de partículas (SHAW, 1975).

Tabela 1 - Classificação dos colóides de acordo com as fases dispersa e de dispersão

Colóide	Fase dispersa	Fase de dispersão	Exemplos
Aerossol líquido	Líquido	Gasoso	Inseticida e tinta em spray
Aerossol sólido	Sólido	Gasoso	Fumaça e mousse para cabelo
Espuma	Gasoso	Líquido	Espuma de sabão
Espuma sólida	Gasoso	Sólido	Pedra-pome e isopor
Emulsão	Líquido	Líquido	Pomadas e maionese
Emulsão sólida	Líquido	Sólido	Base (maquiagem) e margarina
Sol	Sólido	Líquido	Cola e tinta
Sol sólido	Sólido	Sólido	Pedras preciosas e vidro
Gel	Líquido	Sólido	Gelatina e gel de cabelo

Fonte: Adaptado de (JAFELICCI JR e VARANDA, 1999).

2.1.1 Sóis

Sóis são sistemas coloidais constituídos de partículas sólidas finamente divididas dispersas em um dispersante líquido. Na literatura existem diversas outras denominações atribuídas aos sóis, como hidrossol, organossol, baseado no meio de dispersão utilizada: água, solvente orgânico, respectivamente. No que se refere à interação entre as moléculas das duas fases (contínua e dispersa), os sóis são classificados em liofílicos e liofóbicos. Os liofílicos apresentam partículas dispersas com elevada afinidade com o solvente, aumentando assim sua estabilidade e semelhança com as soluções verdadeiras, e liofóbicos, apresentam partículas que não atraem fortemente as moléculas de solvente, facilitando a coagulação e precipitação. Essas

dispersões coloidais mais concentradas formam sistemas mais viscosos denominados pastas, utilizadas, por exemplo, na fabricação de creme dental. (HIRATSUKA *et al.*, 1994; NUNES, 1997)

2.1.2 Géis

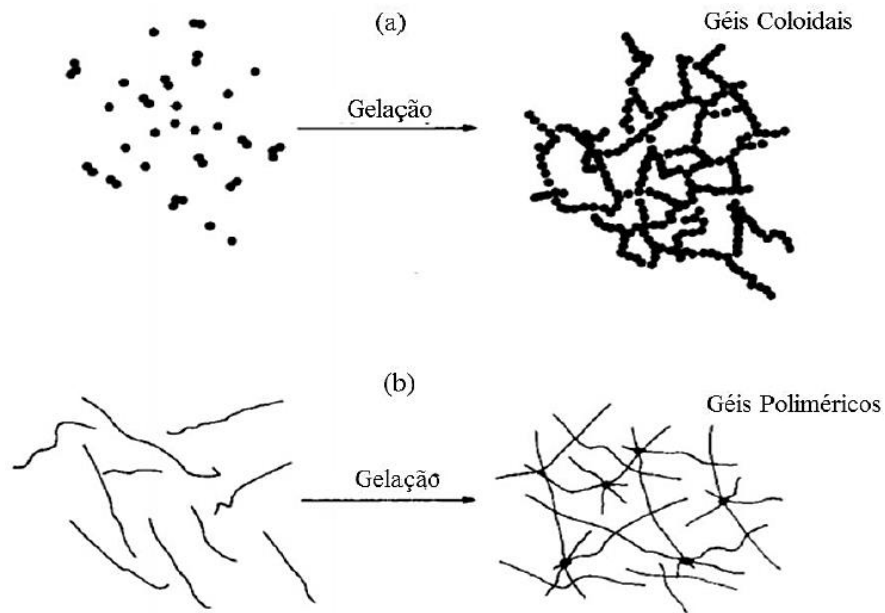
Gel é uma rede coloidal ou polimérica tridimensional não fluida, no qual a interação do líquido com partículas muito finas induz o aumento da viscosidade e elasticidade. O meio disperso apresenta-se no estado sólido, e o meio dispersante no estado líquido (HIRATSUKA *et al.*, 1994; NUNES, 1997; LIVAGE, 1997; JUNIOR, 1999).

Esses colóides formam uma rede com natureza elástica e gelatinosa, ou como um sólido rígido tipo sílica gel muito usada como agente de secagem, em embalagem (EVERETT, 1972; ALMDAL *et al.*, 1993; JAFELICCI JR e VARANDA, 1999). Os géis podem ser sistema heterogêneo ou homogêneo, transparente ou translúcido. (HIRATSUKA *et al.*, 1994; NUNES, 1997; LIVAGE, 1997). A formação de um gel representa um equilíbrio entre os componentes a serem dissolvidos e formar agregados, o que se torna relevante no caso da água como solvente porque o processo de automontagem deve competir com uma rede dinâmica e o agrupamento de ligações de hidrogênio na solução aquosa (HAMILTON *et al.*, 2011).

Géis podem ser classificados de acordo com o modo de preparo (HIRATSUKA *et al.*, 1995), com sua estrutura (FLORY, 1974), e tipos de solventes com os quais são preparados (MINAKUCHI *et al.*, 2012; YAN *et al.*, 2012).

De acordo com o modo de preparo os géis podem ser obtidos por meio de sistemas coloidais ou poliméricos. Um gel coloidal é formado quando há agregação de partículas coloidais. Enquanto que um gel polimérico ocorre com a formação e crescimento de cadeias poliméricas, na maioria das vezes, parte de soluções que promovam reações de polimerização (LIVAGE, 1997). O esquema desse processo de gelação encontra-se na figura 1.

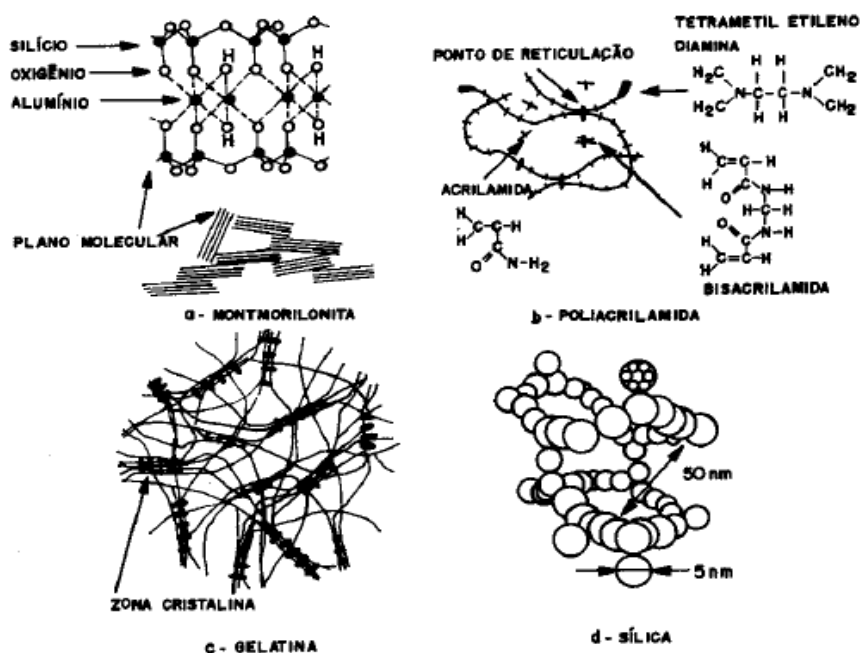
Figura 1 - O esquema mostra o processo ilustrativo de gelação: (a) formação de géis coloidais; (b) formação de géis poliméricos



Fonte: Adaptado de (HIRATSUKA *et al.*; 1995)

Em seu trabalho, Flory (1974) aborda os aspectos físico-químicos das partículas sol e defende a hipótese de que um gel é formado por uma rede polimérica unida por ligações covalentes e intumescidas devido à presença de um solvente. Ele propôs essa divisão de acordo com o tipo de estrutura na qual as partículas se agregam (MENEZES, 2013). A classificação dos géis segundo Flory encontra-se na figura 2.

Figura 2 - Classificação proposta por Flory



Fonte: Adaptado de (MENEZES, 2013)

Nas estruturas lamelares ordenadas os géis apresentam estrutura lamelar paralela das camadas e as forças existentes entre estas estruturas podem ser de natureza eletrostática ou predomínio de forças de van der Waals. Segundo Flory as redes poliméricas covalentes de estrutura desordenada são todos os géis que possuem uma rede tridimensional interconectada por ligações covalente isenta de regiões ordenadas, micelas ou agregados estruturados. Ainda segundo o autor as redes poliméricas com agregação física são os géis que apresentam estruturas desordenadas, onde polímeros lineares de tamanho finito se ligam a partir de pequenas regiões cristalinas ou a partir de estruturas helicoidais formando arranjos do tipo “hélice tríplice”.

Flory também classificou os géis como sendo ‘particulados (coloidais) com estruturas desordenadas’, onde os mesmos são normalmente constituídos de partículas de geometria anisotrópica regidas por forças de van der Waals, e/ou dipolo-dipolo, incluem-se também os géis cujas redes são reticulados de fibras (géis de V_2O_5) (MENEZES, 2013). Os géis também podem ser classificados de acordo com os diferentes solventes, como por exemplo, os hidrogéis que utilizam água como solvente (agente de intumescimento) nos quais suas estruturas poliméricas apresentam características hidrofílicas elevando assim sua capacidade de retenção de água (CHADWICK *et al.*, 2007). Os organogéis e ionogéis (ou íon gel) também entram nesse grupo, uns formados a partir de líquidos orgânicos (solvente orgânico, óleo mineral ou

vegetal) e outros são materiais relativamente novos, que imobilizam líquidos iônicos dentro de sua rede polimérica respectivamente.

2.2 Processo sol-gel (PSG)

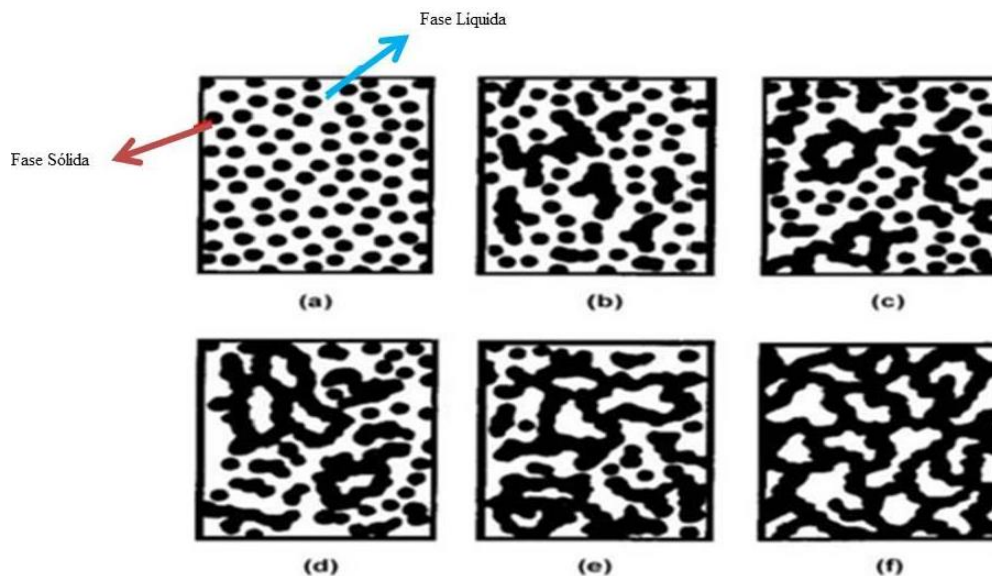
O processo sol-gel (PSG) é conhecido pelos químicos há mais de um século, especificamente a partir de 1844 por Ebelman e Graham, que observaram a síntese dos primeiros alcóxidos, em géis de sílica (SiO_2) (BRAGA *et al.*, 2014). Na década de 1970, o processo sol-gel foi desenvolvido para a produção de materiais vítreos a baixas temperaturas (KLEIN, 1991). A partir de então, o PSG tornou-se um método interessante para pesquisadores em variadas áreas, devido à possibilidade de sintetizar materiais para aplicações na medicina, nas indústrias de alimentos, cosméticos, na fabricação de dispositivos optoeletrônicos e na produção de materiais cerâmicos, através de processos na preparação do sol (RAHAMAN, 2003).

O PSG é um processo químico utilizado para sintetizar suspensões coloidais de partículas sólidas em um líquido, a partir de partículas menores, quando há a formação do “sol”, e logo em seguida, a formação de um material bifásico, dando origem ao “gel”. O gel formado é composto por uma fase de dimensões coloidais, ou uma fase líquida ou uma fase gasosa (HIRATSUKA *et al.*, 1994; NUNES, 1997; LIVAGE, 1997).

Algumas das vantagens do PSG estão relacionadas à versatilidade na produção de diferentes materiais inorgânicos ou orgânicos (REISFELD, 2006; NUNES, 1997). Outras estão relacionadas com uma boa homogeneidade do produto, fácil controle de espessura, elevada pureza e custo relativamente baixo quando comparado com outros métodos, como CVD (*Chemical Vapor Deposition*) ou Deposição Química de Vapor, MBE (*Molecular Beam Epitaxy*) ou Epitaxia de Feixe Molecular, processo hidrotermal, entre outros (TANGERINO, 2010).

Na figura 3 é apresentado um esquema da passagem do sol para gel. O sistema apresenta aumento progressivo de sua viscosidade, à medida que as partículas crescem, tornando-se por fim um material elástico, sem fluidez.

Figura 3 - Esquema do processo sol-gel (a) Sol, nanopartículas dispersas; (b-e) coalescência das partículas formando a rede 3D; (f) rede 3D caracterizando o gel



Fonte: Adaptado de (MENEZES, 2013)

A Figura 3 (a) apresenta as partículas coloidais dispersas. Em seguida, essas partículas vão se ligando e formando pequenas cadeias ramificadas denominados de microgel (b e c). Tais cadeias vão crescendo e formando uma rede sólida, até ocuparem uma boa parte do volume total (d). As partículas do sol vão se incorporando até o sistema atingir o estado de gel. Por fim, as cadeias crescem (e) até formarem uma rede contínua (f).

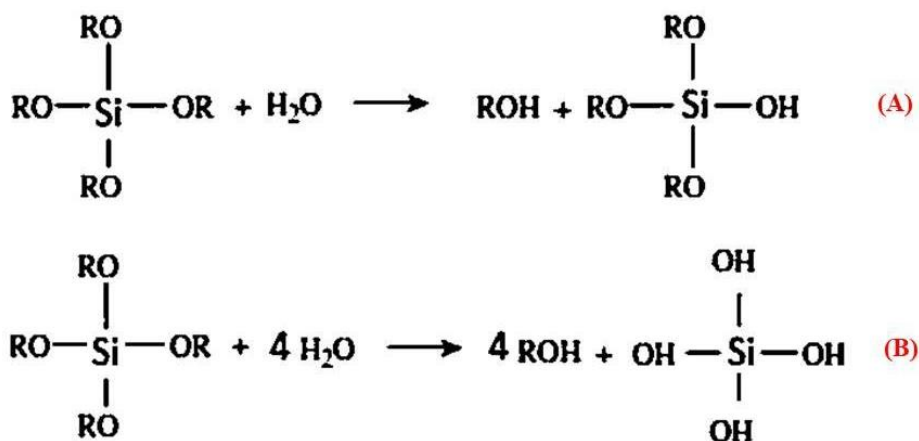
O método sol-gel é fundamentado em reações de hidrólise e condensação de precursores alcóxidos em temperaturas relativamente baixas. A hidrólise causa transformação de precursores aos produtos finais e a condensação é responsável pela polimerização desses precursores. Tais reações acontecem durante a conversão da solução inicial para o estado de gel desempenhando forte influência na estrutura e homogeneidade química do material. As reações de hidrólise e condensação ocorrem simultaneamente, onde as velocidades são fortemente influenciadas por fatores físicos e químicos como pH, temperatura, relação molar água-precursor, eletronegatividade do(s) metal(ais) envolvido(s) e natureza do catalisador (SOL-GEL CHEMISTRY).

Devido a sua ampla facilidade de reagir com a água, os alcóxidos metálicos (organometálicos) são bastante utilizados no processo sol-gel (BRINKER E SCHERER, 1990). Dentre os diversos metais, os de transição (Ti, Zr) são os mais empregados. Os alcóxidos

apresentam 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. No processo sol-gel as principais etapas envolvidas são a hidrólise, condensação, gelatinização (policondensação) e secagem (BRINKER E SCHERER, 1990).

Se levarmos em conta a hidrólise do monômero de um alcóxissilano podemos observar a formação do silanol ($Si-OH$), onde um íon hidroxila liga-se ao átomo de silício. Nesta etapa, a adição de um catalizador ácido ou básico pode ser necessária. Dependendo 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 4, onde R representa um grupamento alquila (BRINKER E SCHERER, 1990; CARTER E NORTON, 2007).

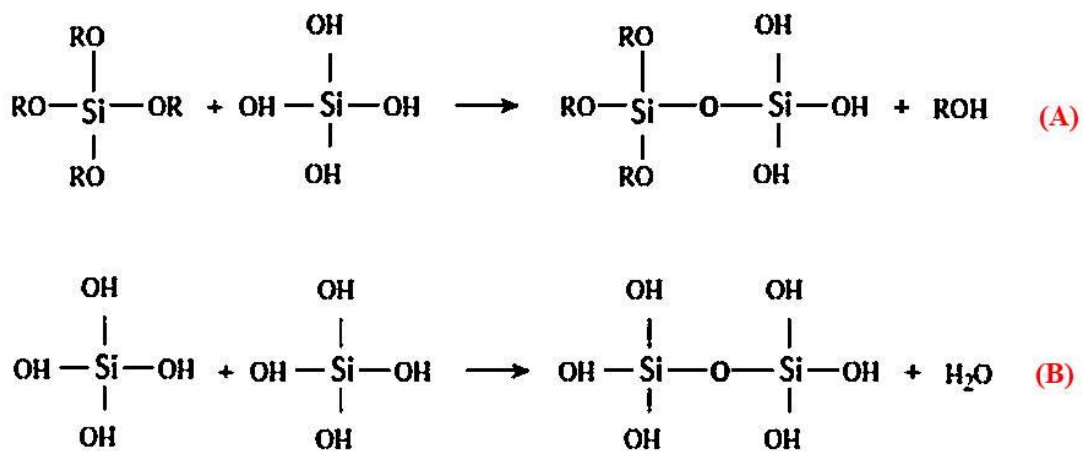
Figura 4 - Esquema da reação de hidrólise parcial (A) ou completa (B) no processo sol-gel



Fonte: O autor (2020)

A segunda etapa do mecanismo corresponde a 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 5 (BRINKER E SCHERER, 1990; CARTER E NORTON, 2007).

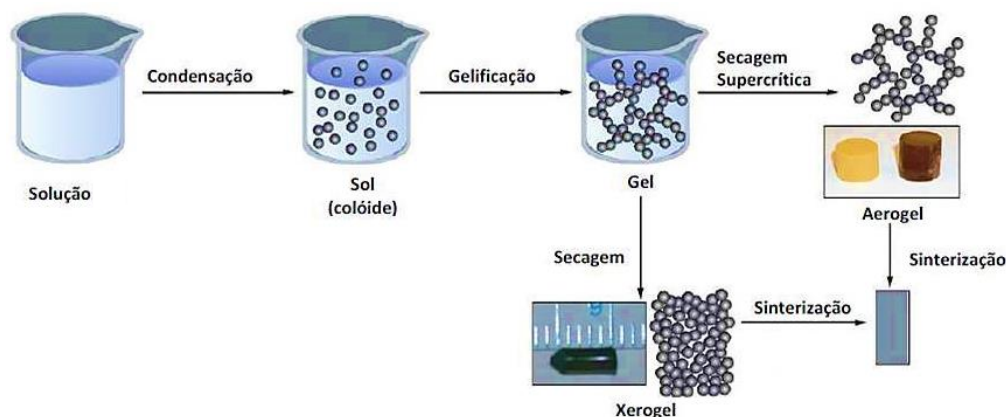
Figura 5 - Esquema da reação de condensação com liberação de molécula de álcool (A) ou água (B) no processo sol-gel.



Fonte: O autor (2020)

As seguidas 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 é chamado de policondensação e corresponde à etapa de gelatinização. No momento da formação do gel a viscosidade da solução (sol) aumenta bruscamente, caracterizando a transição sol-gel (CARTER E NORTON, 2007; HIRATSUKA et al, 1995).

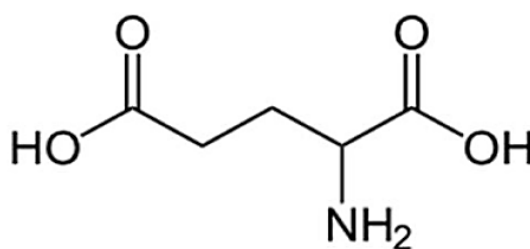
A etapa final do processo sol-gel corresponde ao processo de secagem do gel, onde os líquidos presentes nos poros são removidos da estrutura por evaporação do solvente provocando o colapso da rede e aumento da resistência do gel. Quando os géis são secos eles podem ser classificados em xerogel, aerogel e criogel. Quando o solvente é evaporado havendo encolhimento da rede, origina-se um xerogel. Ao secar um gel mantendo a estrutura da rede, e substituindo a parte líquida por um gás, tem-se um aerogel (MENEZES, 2013, ANELISSE, 2005). E por fim o criogel é o gel seco pela sublimação da água. (BRINKER E SCHERER, 1990).

Figura 6 - Visão geral do processo sol-gel

Fonte: Adaptado de (BRINKER E SCHERER, 1990)

2.3 Ácido glutâmico

O ácido glutâmico (GLU), também denominado glutamato, é um aminoácido de propriedades levemente ácidas, sem odor, muito solúvel em ácido fórmico, levemente solúvel em água e praticamente insolúvel em etanol e éter dietílico. É um cristal branco e um dos 20 aminoácidos proteínogênicos. Trata-se de um aminoácido não essencial ou natural, isto é, pode ser produzido a partir de outros compostos celulares. É representado pela fórmula química $C_5H_9NO_4$ e possui um ácido carboxílico como radical na sua estrutura (REEDS *et al.*, 2000). A fórmula estrutural o ácido glutâmico encontra-se na figura 7.

Figura 7- Fórmula estrutural do ácido glutâmico

Fonte: O autor (2020)

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 neurotransmissor no sistema nervoso central, por isso, é conhecido como o "combustível do cérebro". É provável que este aminoácido tenha participação em funções cognitivas cerebrais, como a capacidade de memorização e de aprendizagem. Por volta de 95% do glutamato

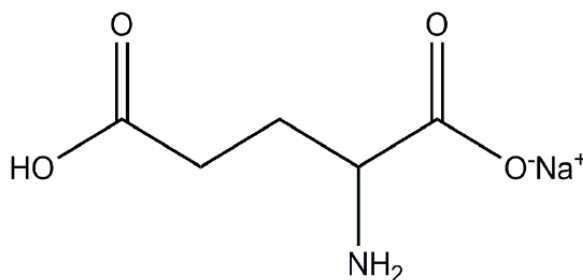
proveniente da dieta é metabolizado no intestino, originando compostos como a glutamina, prolina, gaba, ornitina e arginina e participa da formação de metabólitos importantes, como o ácido pirúvico e o oxaloacetato, provenientes do processo de respiração celular. (REEDS *et al.*, 2000).

Os aminoácidos são compostos orgânicos formados por um grupo amino ($-\text{NH}_3$) e um grupo carboxila ($-\text{COOH}$), atuando como subunidade das moléculas de proteína ligando-se através de ligações peptídicas (TIRAPEGUI, *et al* 2008, MARCHINI, 2016). Essas ligações acontecem quando o grupo carboxilato de uma molécula se une ao grupo amino da outra molécula, havendo condensação dos α -aminoácidos e liberação de moléculas de água. São substâncias que possuem caráter anfotérico, ou seja, podem se comportar como ácidos (devido ao grupo carboxílico – COOH) ou como bases (devido ao grupo amina $-\text{NH}_2$).

Os α -aminoácidos, que apresentam um grupo carboxila e um grupo amino ligados ao mesmo átomo de carbono, são compostos sólidos incolores, exceto a glicina. A glicina, único aminoácido não quiral bastante solúvel em água, é o mais simples dessa classe. Os aminoácidos quirais possuem como centro assimétrico o átomo de carbono α , o qual se liga a quatro grupos: o grupo amina (NH_2), grupo carboxílico (COOH), hidrogênio e um substituinte característico de cada aminoácido, formando os estereoisômeros L e D (TIRAPEGUI, *et al* 2008).

2.3.1 Glutamato Monossódico (GMS)

O glutamato monossódico (GMS) ou monosodium glutamate (MSG), é o sal sódico do ácido glutâmico (GLU) em que ocorre uma desprotonação da hidroxila próxima a amina. (YAMAGUCHI, 1979; JINA HAJEB, 2010). 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) .A fórmula estrutura desse sal encontra-se na figura 8.

Figura 8- Fórmula estrutural do glutamato monossódico

Fonte: O autor (2020)

Em 1908, o químico japonês Kikunae Ikeda, descobriu um sabor diferente daqueles já conhecidos (amargo, azedo, doce e salgado). Esse “novo sabor” foi chamado de Umani (em japonês significa delicioso). Diversos alimentos que sofrem o processo de fermentação, amadurecimento, produzem glutamato em grande quantidade, todavia há reações de hidrólise proteica, resultando em altos teores de Umani. A partir disso foi feita a associação do Umani com glutamato monossódico (SOLMS, 1969; KAWAMURA e KARE, 1987).

O GMS é utilizado como aditivo alimentar com o objetivo de proporcionar o sabor umami, também chamado de quinto gosto básico, sendo classificado na legislação brasileira como realçador de sabor (NINOMIYA, 1998; KAWAMURA e KARE, 1987; KAWAMURA *et al.*, 1991). Em sua forma natural, é um subproduto de proteínas vegetais hidrolisadas (PVH), utilizado como condimento e aromatizante em alimentos enlatados, misturas secas, molhos e outros produtos manufaturados (BELLISLE, 1999). Ele pode ser extraído de alimentos como leveduras, cereais, açúcar da beterraba, etc. Algumas indústrias substituem o cloreto de sódio pelo GMS nos alimentos, todavia há menor quantidade de sódio no GMS (ROGERS, 2016). Segundo Yamaguchi e Takahashi, a adição do glutamato pode reduzir oito vezes a quantidade de cloreto de sódio adicionado, trazendo assim melhor sabor natural aos alimentos (YAMAGUCHI E TAKAHASHI, 1984).

Tecnologicamente, o produto é utilizado para equilibrar e harmonizar a percepção total do sabor dos alimentos, quando misturado aos outros ingredientes. As propriedades de sabor do glutamato têm sido cientificamente investigadas (BARULKO-PIKIELNA E KOSTYRA, 2007; BELLISLE, 1999; BELLISLE, 2008; FUKU E SHIMIZU, 1993; GOULD *et al.*, 2008; YEOMANS *et al.*, 2008). Mesmo funcionando bem em alimentos salgados, em alguns alimentos

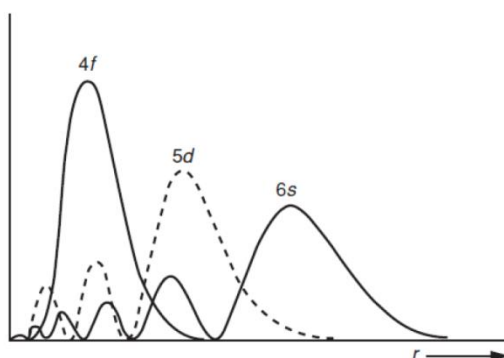
doces e amargos, as suas qualidades organolépticas não são melhoradas pela adição do glutamato (HEYER, TAYLOR-BURDS, MITZELFELT, DELAY, 2004).

Apesar da utilização do glutamato monossódico na indústria alimentícia, diversos trabalhos foram publicados com aplicações variadas desse sal, seja no estudo de problemas relacionados à fisiologia humana, como também para obtenção de materiais luminescentes, como o presente trabalho.

2.4 Lantanídeos: definição e classificação

De acordo com a classificação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) os lantanídeos (Ln) são os elementos do lantânio (La, $Z = 57$) até o lutécio (Lu, $Z = 71$). Quando inclui o escândio (Sc, $Z = 21$) e ítrio (Y, $Z = 39$) estes passam a ser chamados de terras raras (CONNELLY et al., 2005). Os Ln são metais prateados tipicamente macios, maleáveis e dúcteis, geralmente reativos, especialmente a temperaturas elevadas ou quando finamente divididos. Possuem configuração eletrônica geral $[\text{Xe}] 4f^n 5d^{1-x} 6s^2$ com valores de $n = 0-14$, e x variando de 0 ou 1. O seu estado de oxidação termodinamicamente mais estável é o $3+$, assim assumido configuração $[\text{Xe}] 4f^{0-14}$ (BÜNZLI, 2006). Entretanto, também é possível encontrar os estados de oxidação $2+$ ou $4+$. Vale salientar que os compostos trivalentes, devido à blindagem dos orbitais $4f$ pelas camadas mais externas $5s$ e $5p$, não sentem de maneira expressiva a influência do campo cristalino presente no interior das matrizes nos quais estão implantados (Blasse e Grabmaier, 1994). A blindagem dos elétrons $4f$ dos íons lantanídeos pelos orbitais $5s$ e $5p$ mais externos preenchidos podem ser vistos na figura 9.

Figura 9 - Distribuição Radial dos elétrons $4f$, $5d$ e $6s$ do Cério e Densidade de probabilidade (eixo y) em função da distância (eixo x)



Fonte: (COTTON, 2006)

Uma consequência do preenchimento dos orbitais 4f, é que a carga nuclear efetiva gradualmente e o tamanho atômico é decrescido regularmente do La ao Lu devido ao efeito eletrostático, característica essa chamada de contração lantanídica, onde há redução uniforme do raio atômico e iônico à medida que aumenta o número atômico (ABRÃO, 1994). Este efeito torna-se responsável por diminutas variações nas propriedades químicas e físicas dos Ln, sendo as químicas mais semelhantes (LUIZ *et al.*, 2013) e físicas bem diversificadas (BÜNZLI, 2006).

Na figura 10 é possível observar as configurações eletrônicas, bem como o número atômico e o raio iônico dos íons terras raras (ZABICKY, 2009).

Figura 10- Configuração eletrônica e raios iônicos dos lantanídeos

Elemento	Configuração (Termo Espectroscópico)	Raio $TR^{3+}(\text{\AA})$
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

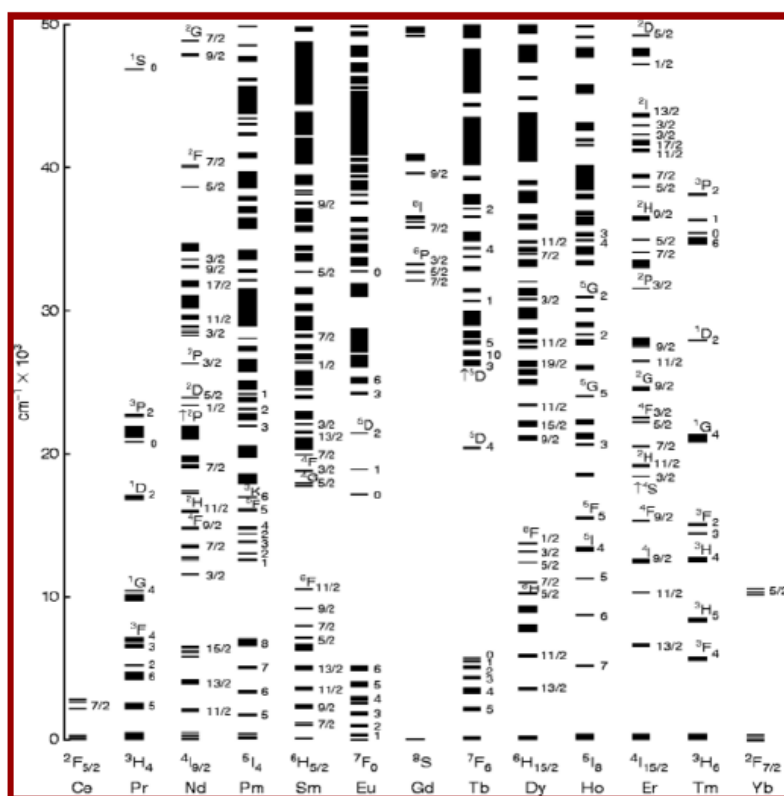
Fonte: Adaptado de (ZABICKY, 2009).

Os níveis de energia oriundos da configuração eletrônica 4fⁿ (1 > n > 13) dos íons trivalentes são característicos de cada um dos íons. O número quântico spin é representado por **S**, e representa a soma do valor de spin dos elétrons. O **L** é o número quântico de momento angular orbital, e é representado por $L = \sum l_z$, onde $L = 0, 1, 2, 3$, etc. O **L** corresponde aos subníveis energéticos s,p,d, e f. O **J** é o número quântico referente ao momento angular total dos íons, representado por: $J=L-S$ para $n_e < 7$ e $J=L+S$ para $n_e > 7$. A configuração 4fⁿ possui

níveis descritos pelo número quântico L, o número quântico do spin total S e o número do momento angular total J ($|L-S| \leq J \leq L+S$), descrito pelo símbolo $^{2S+1}L_J$ o número J compõe um multipletto de degenerescência 2J+1 pela quebra da degenerescência dos níveis de energia.

Na figura 11 é apresentado um diagrama dos níveis de energia dos lantanídeos.

Figura 11 - Diagrama representativo dos níveis de energia para os íons terras raras



Grupo I dos Ln^{3+} - La ($4f^0$) e Lu ($4f^{14}$) – nesse grupo os elementos não contém elétrons opticamente ativos, todavia apresentam configuração eletrônica com a subcamada 4f cheia ou vazia. Logo, esses íons não exibem luminescência.

Grupo II do Ln^{3+} - Gd ($4f^7$) – Esse íon possui a subcamada 4f semipreenchida e sua luminescência é considerada um caso particular, pois o primeiro estado excitado ($^6P_{7/2}$) se encontra em uma energia muito distante (cerca de 32000 cm^{-1}) do estado fundamental ($^8S_{7/2}$). Consequentemente, a luminescência deste íon ocorre na região do UV.

Grupo III dos Ln^{3+} - Sm ($4f^5$), Eu ($4f^6$), Tb ($4f^8$) e Dy ($4f^9$) – 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 Ln^{3+} - Ce ($4f^1$), Pr ($4f^2$), Nd ($4f^3$), Ho ($4f^{10}$), Er ($4f^{11}$), Tm ($4f^{12}$) e Yb ($4f^{13}$) – neste grupo a luminescência dos elementos 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. (ZABICKY, 2009; HUANG, 2010)

2.4.1 Európio

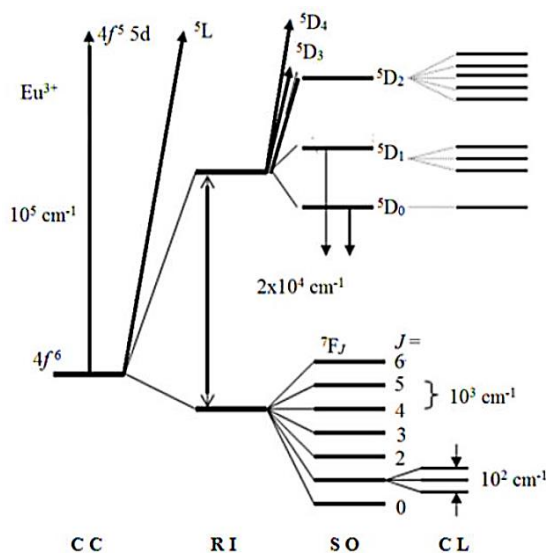
Segundo a IUPAC o európio (Eu) com número atômico 63, massa atômica 152 u é um metal de transição interna (série dos lantanídeos), fazendo parte do grupo das terras raras. Foi descoberto por Paul Émile Lecoq de Boisbaudran em 1890, quando obteve um concentrado de samário e gadolínio e observou que as linhas espectrais não pertenciam a nenhum destes dois elementos. Porém a descoberta é geralmente creditada a Eugène-Anatole Demarçay em 1886, quando suspeitou que as amostras do elemento samário tivessem sido contaminadas por um elemento desconhecido. Eugène isolou o elemento em 1901 e nomeou como Európio, em homenagem ao continente europeu (SANTOS, 2008). Este elemento é o mais reativo dentre as terras raras e, sendo assim, está sendo estudado para uma possível utilização em reatores nucleares. Sua abundância na crosta terrestre é de 2,0 mg/Kg e no oceano, $1,3 \times 10^{-7}$ mg/L (HURST, 2010).

As propriedades ópticas do Európio são amplamente estudadas e empregadas como, por exemplo, em luminóforos para iluminação, agente de contraste para ressonância magnética nuclear de imagem, na fabricação de lasers, sondas marcadoras de biomoléculas, marcadores de proteínas e aminoácidos, entre outras aplicações (MONTEIRO, 2007).

A excitação do átomo de európio por absorção de radiação ultravioleta pode resultar em transições de níveis de energia específicos dentro do átomo, causando a emissão de radiação na faixa visível do espectro eletromagnético (GUPTA E KRISHNAMURTHY, 1992). O íon Európio apresenta alta luminescência na região do vermelho e a partir de seus espectros de emissão podem-se obter informações sobre o processo de transferência de energia. O espectro de emissão deriva das bandas oriundas das transições intraconfiguracionais $^5D_0 \rightarrow ^7F_j$ (onde $J=0,1,2,3,4,5$ e 6) sendo que as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ apresentam intensidades muito baixa e dificilmente podem ser notadas nos espectros de compostos de coordenação (MONTEIRO, 2007).

A partir dos dados espectrais de compostos contendo íons Ln^{3+} , é possível determinar as energias dos níveis dos estados fundamentais e excitados destes íons. Os diferentes níveis de energia são caracterizados como S ($L=0$), P ($L=1$), D ($L=2$), F ($L=3$), como pode ser visto no diagrama da figura 12.

Figura 12 - Diagramas parciais de energia do íon Eu^{3+} ($4f^6$): CC (campo central), RI (repulsões intereletrônicas), SO (acoplamento spin-órbita) e perturbação do CL (campo ligante)



Fonte: (BORGES, 2013)

As bandas de emissão do Európio são de fácil interpretação na região do visível devido à estrutura dos níveis de energia, o que possibilita a sua utilização como sonda espectroscópica, e dessa forma, possibilitando que sejam obtidas informações de sistemas bioinorgânicos. (MONTEIRO, 2007).

2.5 Luminescência: definição e classificação

Segundo a IUPAC o termo luminescência refere-se à emissão espontânea de radiação por uma espécie que se encontra em um estado eletrônico ou vibracionalmente excitada em desequilíbrio com seu ambiente. Em outras palavras, são processos que envolvem absorção de energia e subsequente emissão de radiação eletromagnética. (REIS, 2012; CARNALL *et al.*, 1989; BRASLAVSKY S. E., 2006; SHAKOUCHI; FUKUE; UCHIYAMA, 2015; GUILBALT, G. G., 1973 e RONDA, 2007).

O termo luminescência foi empregado pela primeira vez em 1888 pelo físico e historiador alemão Eilhardt Wiedmann para designar todos os fenômenos de luz que são mais intensos do que os correspondentes à temperatura real, ou seja, a luminescência teria uma definição diferente da incandescência (HARVEY, 1957).

De acordo com o tipo da radiação usada para estimular a emissão, Wiedemann considerou as diversas formas de emissão de luz, são elas: fotoluminescência (excitação óptica, luz), termoluminescência (excitação térmica, aquecimento), eletroluminescência (campo elétrico), cristalluminescência (luz emitida quando soluções cristalizam), triboluminescência (atrito) e quimioluminescência (reações químicas) radioluminescência (radiação ionizante), bioluminescência (reações biológicas, embora seja um tipo de quimioluminescência) e sonoluminescência (som) (HARVEY, 1957; MCKEEVER, 1985; VALEUR, 2001).

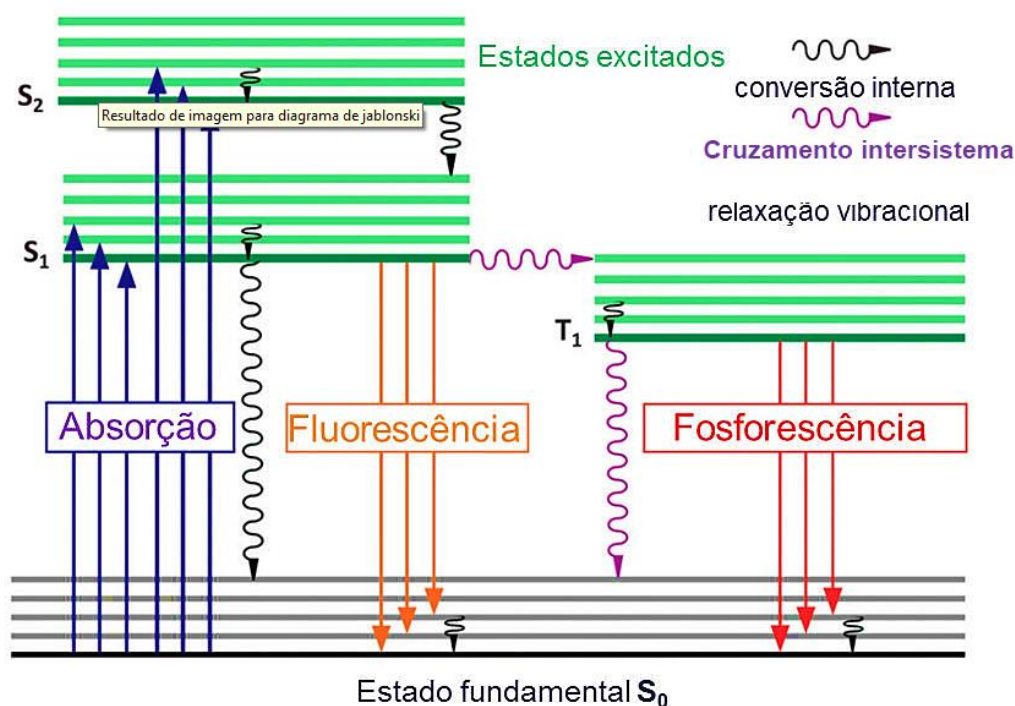
Embora o termo moderno de luminescência ter sido introduzido no século XIX a observação da emissão de luz por diferentes meios é reportada na literatura há três milênios, com referência à bioluminescência de vaga-lumes, dos infusórios de algumas regiões marinhas, algas e fungos (HARVEY, 1957). Existem relatos referindo-se à luminescência de rubis em textos de Plínio, Aristóteles e Teofrasto 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. Em 1565 d.C, Nicolás Monardes realizou os primeiros experimentos observando a luminescência do fluoreto de cálcio CaF_2 (“luz azulada” emitida pelo extrato da madeira *Lignum Nephriticum*) (VALEUR, 2011).

Como reportado acima, 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 à níveis eletrônicos mais energéticos” (excitação), o que pode ocorrer por calor, luz, pressão e atrito, 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. Então a espécie química encontra-se no estado excitado, e em seguida, sofre algum tipo de relaxação, fazendo com que o elétron, antes promovido, retorne ao nível de energia mais baixo, adotando a configuração mais estável ou fundamental, e liberando a energia absorvida na forma de luz ou calor. Quando ocorre a emissão de luz, o processo é dito radiativo. No caso da relaxação não radiativa, a energia é liberada na forma de calor (vibrações moleculares ou de rede, por exemplo) (WELZ, 1999).

2.5.1 Luminescência dos íons lantanídeos: Diagrama de Jablonski

Os processos de excitação e relaxação relacionados com a luminescência são claramente ilustrados pelo diagrama de níveis de energia sugerido por Alexander Jablonski (figura 13). Os estados eletrônicos singletos fundamental, primeiro e segundo estão descritos por S_0 , S_1 e S_2 , respectivamente. O primeiro estado tripleto é designado T_1 . Neste diagrama as energias relativas dos estados envolvidos, assim como os processos de desativação radiativos e não radiativos são mostrados.

Figura 13 - Diagrama de Jablonski



Fonte: (WELZ, 1999)

O diagrama representado na figura 13, 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).

Na temperatura ambiente a maioria das moléculas possui os seus elétrons no nível vibracional mais baixo do estado fundamental (nível 0 de S_0); a absorção de luz origina transições para níveis vibracionais de maior energia de S_1 ou de outros estados excitados singletos (S_2 , S_n). O excesso de energia é dissipado termicamente, populando o nível vibracional 0 do primeiro estado excitado singlete S_1 . Estes processos não radiativos envolvendo estados de mesma multiplicidade são denominados de conversão interna. O estado S_1 pode então, ser despopulado por três vias de desativação. A primeira origina a molécula no estado S_0 através de decaimentos radiativos sendo que os estados excitado e fundamental envolvidos apresentam a mesma multiplicidade, neste caso a emissão de luz é denominada de fluorescência. O decaimento radiativo da fluorescência pode estar relacionado a diferentes níveis vibracionais de S_0 originando as bandas dos espectros de emissão. A segunda também conduz a molécula ao estado S_0 , entretanto, este caminho é realizado através de uma conversão interna não radiativo.

O terceiro mecanismo de desativação de S_1 é não radiativo e popula o estado T_1 , denominado de cruzamento inter-sistemas (intersystem crossing ISC) uma vez que estão envolvidos estados com diferentes multiplicidades (singleto-triplete). (FENG e ZHANG, 2013).

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).

2.6 Complexos de íons lantanídeos

Alguns lantanídeos possuem orbitais 4f semipreenchidos do estado trivalente, protegidos do ambiente químico, devido a sua maior proximidade do núcleo e a blindagem realizada pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, que apresentam maior extensão radial do que os elétrons 4f. Este fato explica sua química de coordenação, todavia, devido a proteção dos elétrons dos orbitais 4f, é possível haver um envolvimento pequeno desses orbitais com os orbitais dos ligantes, dando um alto caráter iônico a seus compostos (LEE, 1999). O aumento do raio iônico, de modo geral, aumenta o número de coordenação dos compostos com lantanídeos. 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 dependendo se há ou não ligantes não impedidos estericamente, não quelantes ou polidentados que possam exibir repulsão ligante-ligante (BAGNALL, 1972). A coordenação não é governada por considerações no nível do aumento da covalência ou da força do campo cristalino que é observada nos metais de transição d em geometrias regulares (como quadrado plano ou octaédrico): dependem da razão do raio cátion/ânion (WIKINSON *et al.*, 1987).

Segundo a teoria de coordenação desenvolvida por Alfred Werner, em 1900, 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. Os íons Ln^{3+} podem ser classificados como ácidos de Lewis, assim, coordenam-se preferencialmente com bases duras pela teoria de Pearson (PEARSON, 1963), usualmente na seguinte ordem de eletronegatividade, por exemplo, $\text{F}^- > \text{OH}^- > \text{H}_2\text{O} > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^-$ (PETERS *et al.*, 1996), e também em sítios biomoleculares na seguinte ordem $\text{O} > \text{N} > \text{S}$ (RICHARDSON, 1982). Como consequência, os íons Ln^{3+} mostram forte tendência de se ligar as seguintes espécies: água, carboxilatos, sulfóxidos, fosfonatos, fosfinatos dicetonas, entre outras (BÜNZLI e CHOPPIN, 1990; BRITO *et al.*, 2000). Os grupos carboxilatos ligam-se fortemente com íons Ln^{3+} , sendo candidatos em potencial como dispositivo molecular conversor de luz (DMCL) (SHAVALEEV *et al.*, 2009; SHYNI, 2007; DE SÁ *et al.*, 2000).

Como as transições 4f-4f dos lantanídeos são proibidas pela Regra de Laporte ($\Delta\ell = \pm 1$), 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 vem principalmente da transição dipolo elétrica 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 ligante causa um desdobramento do campo ligante, fazendo assim, com que as transições que são proibidas pela paridade ímpar tornem-se parcialmente permitidas pela mistura dos orbitais 4f e 5d. Devido à blindagem do orbital 4f pelos orbitais $5s^2$ e $5p^6$, a influência do ligante nas transições ópticas é pequena, uma vez que os desdobramentos do campo ligante são na ordem de centenas de cm^{-1} , enquanto os metais de transição têm um desdobramento na ordem de milhares de cm^{-1} . A partir desse pequeno desdobramento dos complexos de Ln^{3+} , tem-se que as transições de emissão produzem linhas finas no espectro. (MIYATA, 2014; YIP *et al.*, 2012).

2.7 Géis luminescentes

Os estudos sobre os materiais luminescentes vêm crescendo desde a virada do século e dentre os diferentes materiais os géis luminescentes à base de íons lantanídeos tem se destacado principalmente por atuarem como emissores de luz branca, hidrogéis luminescentes de lantanídeos para estudos fotofísicos e géis de sílica dopados de complexos de Ln^{3+} para estudos ópticos e espectroscópicos (WANGB *et al.*, 2016).

Diversos trabalhos foram publicados na literatura, com relação à síntese de géis com terras raras. Lourenzo e colaboradores realizaram, em 2016, a síntese de géis luminescentes. Esses géis foram sintetizados pelo processo sol-gel e continham um complexo de íons de térbio e ácido antranílico $Tb(ant)_3 \cdot 2H_2O$ (LORENZO, 2016). O complexo foi sintetizado e incorporado em uma solução de DMSO (dimetilsulfóxido) e água, seguido da adição de PVA (álcool polivinílico). Em 2018, Kumar e colaboradores, realizaram a síntese de géis contendo Nd^{+3} , e dopados com nanopartículas de TiO_2 , para aplicação como agentes microbianos. Os géis foram sintetizados com diversas razões molares de Nd^{+3} . Também no mesmo ano Rios realizou a síntese de géis a base de glutamato monossódico e Nd^{+3} .

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 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Sintetizar materiais com propriedades de gel à base de ligante orgânico (glutamato monossódico) com íons lantanídeos (La^{+3} e Eu^{+3}) e caracterizá-los através de métodos espectroscópicos.

3.2 Objetivos específicos

- Sintetizar materiais do tipo gel à base de glutamato monossódico com os íons lantanídeos (La^{3+} e Eu^{+3}).
- Caracterizar os novos materiais
- Estudar as propriedades espectroscópicas dos materiais sintetizados.
- Investigar os espectros de excitação e emissão dos sistemas propostos, para avaliar a influência do ligante com o possível aumento da luminescência;
- Realizar um estudo de RMN para entender como os íons Ln^{3+} complexam com o ligante orgânico.
- Propor um mecanismo de complexação para formação dos materiais.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 Reagentes

Os reagentes utilizados nas sínteses encontram-se na tabela 2.

Tabela 2 - Reagentes utilizados

Composto	Fórmula Molecular	Procedência	Pureza
Cloreto de lantânio heptahidratado	$\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Alpha Aesar	99%
Cloreto de Európio hexahidratado	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Adrich	99%
Glutamato monossódico	$\text{C}_5\text{H}_8\text{NO}_4\text{Na}$	Ajinomoto do Brasil	99,9%

Fonte: O autor (2020)

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

4.2 Materiais contendo GMS, La^{+3} , Eu^{+3}

Para os materiais contendo GMS, Eu^{3+} e La^{3+} foram sintetizadas cinco séries de amostras: material contendo apenas GMS, material contendo GMS + $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, material contendo GMS + $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ seguindo as proporções de 50%, 25% e 10% de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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, GMS-Eu100, GMS-LaEu50, GMS-LaEu25, GMS-LaEu10.

4.3 Preparação das amostras

4.3.1 Materiais puros (GMS)

O material puro foi sintetizado em três etapas:

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

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

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

4.3.2 Síntese dos materiais contendo GMS, La^{+3} , Eu^{+3}

A síntese do material GMS-Eu100 foi realizada em três etapas:

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

Etapa II- A solução de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 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.

Etapa III- Após o tempo de 3 h, o sistema foi deixado em repouso à temperatura ambiente e posteriormente armazenado na temperatura entre 4°C e 8°C.

Os materiais Glut-LaEu50, Glut-LaEu25, Glut-LaEu10 e Glut-La100 seguiram basicamente a mesma rota do Glut-Eu100, variando as concentrações dos íons nas proporções de 50%/50%, 75%/25% e 90%/10% em mol de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ respectivamente, de acordo com a tabela 4. Vale salientar que 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 3 - Variações das massas dos íons Eu^{3+} e La^{3+} adicionados ao GMS.

Material	GMS	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
GMS-Eu100	0,6 g	0,27 g	-----
GMS-LaEu50	0,6 g	0,134 g	0,108 g
GMS-LaEu25	0,6 g	0,067 g	0,1630 g
GMS-LaEu10	0,6 g	0,0269 g	0,1956 g
GMS-La100	0,6 g	-----	0,27 g

Fonte: O autor (2020)

4.4 Caracterização dos materiais

4.4.1 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 cm^{-1} , à temperatura ambiente e em modo de transmitância.

4.4.2 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 a 4000 cm^{-1} . As amostras utilizadas para análise foram previamente liofilizadas, maceradas e colocadas em substrato.

4.4.3 Espectroscopia de luminescência

Os espectros de emissão e excitação à 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.

4.4.4 Ressonância magnética nuclear (RMN)

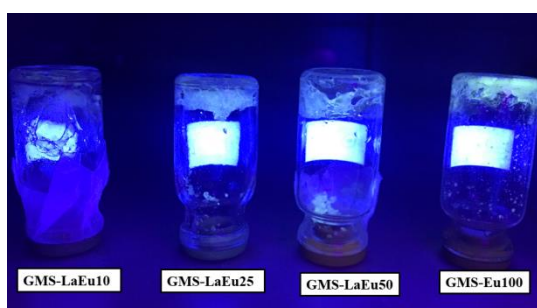
Todos os espectros de RMN foram obtidos em um espectrômetro Agilent de 400 MHz, operando nas temperaturas entre 296 K e 333 K, com frequências de ressonância de 399,75 MHz para o ^1H e 100,51 MHz para o ^{13}C . Os experimentos foram realizados em D₂O (99,8%), utilizando tubos de RMN padrão de 5 mm. Os valores dos deslocamentos químicos foram expressos em partes por milhão (ppm), e as constantes de acoplamento escalar (J) e RDCs em Hertz (Hz).

5 RESULTADO E DISCUSSÃO

5.1 Aspectos morfológicos dos materiais

O método de síntese relatado na seção 4.3 proporcionou a obtenção de materiais do tipo géis luminescente. Os materiais obtidos, com as variações de íon Eu^{3+} , apresentaram um aspecto transparente e viscoso, podendo inferir que estão de acordo com que foi relatado recentemente na literatura (SILVA *et al.*, 2017). Com a diminuição da concentração de íons Eu^{3+} há uma diminuição do aspecto gelatinoso dos materiais. (figura 14).

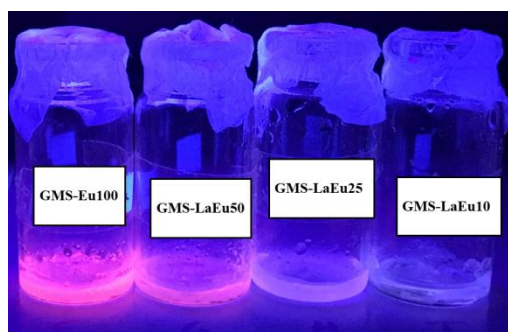
Figura 14 - Fotografias dos materiais liofilizados variando a razão $\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$.



Fonte: O autor (2020)

Com a diminuição da concentração do íon Eu^{3+} é possível observar um aumento na fluidez do material (observação visual) quando comparado com o material puro (contendo apenas GMS e Eu^{3+}). Na figura 15 é possível observar que mesmo rotacionando a posição do recipiente os materiais apresentam certa estabilidade, podendo se comportar como um gel. Outra característica a ser destacada é que todos os materiais contendo GMS e Eu^{3+} , depois da liofilização, reverterem ao estado de gel quando se adiciona água. Na forma liofilizada os materiais apresentaram luminescência ao serem exposta à luz UV-Vis (figura 15).

Figura 15 - Fotografias dos materiais liofilizados variando concentração de $\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$ exposta à luz UV-Vis.



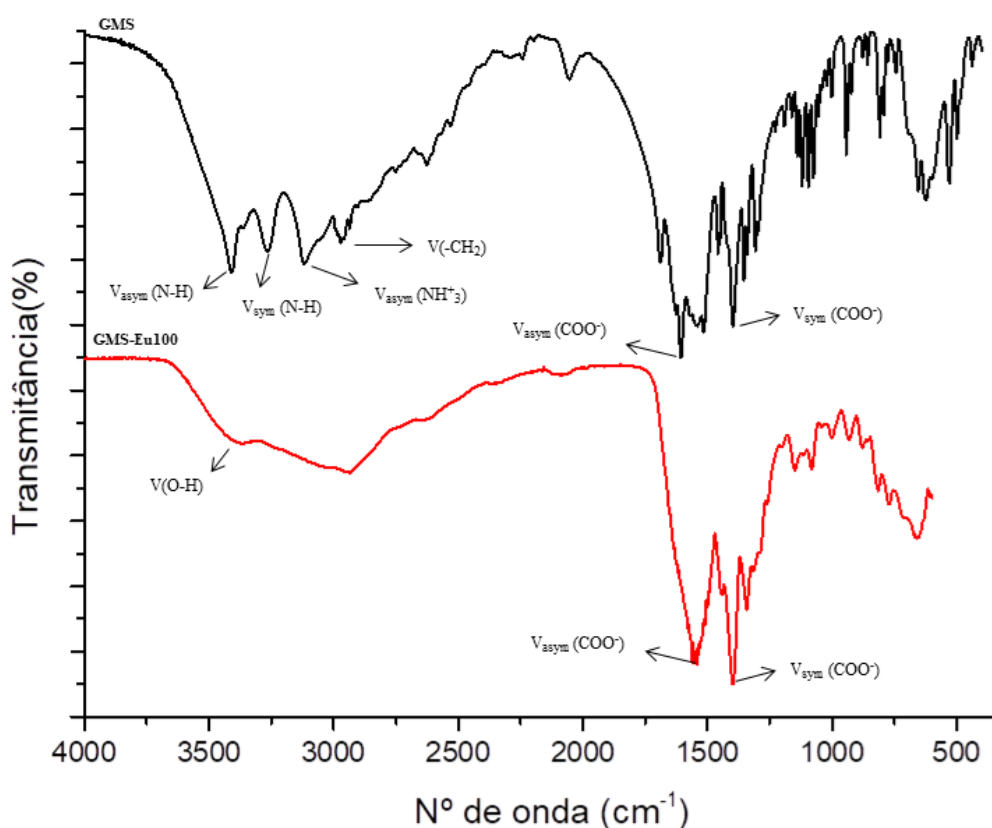
Fonte: O autor (2020)

Na figura 15 é possível observar a coloração vermelha nos materiais, devido à alta luminescência do Eu^{3+} nessa região do espectro. Com a diminuição da concentração do Eu^{3+} há uma diminuição na coloração vermelha dos materiais. (HIRSHY, 1984).

5.2 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 Eu^{3+} . O glutamato possui um grupo carboxílico (COOH), um carboxilato (COO^-) e um grupo amino ($-\text{NH}_2$), que podem se coordenar com metais, e essa interação pode ser observada quando se compara os espectros do GMS-LaEu100 com o ligante orgânico: GMS (figura 16).

Figura 16 - Espectro de absorção de infravermelho do glutamato monossódico (GMS) puro e do GMS-Eu100.



Fonte: O autor (2020)

Na Figura 16 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 para o GMS puro. 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

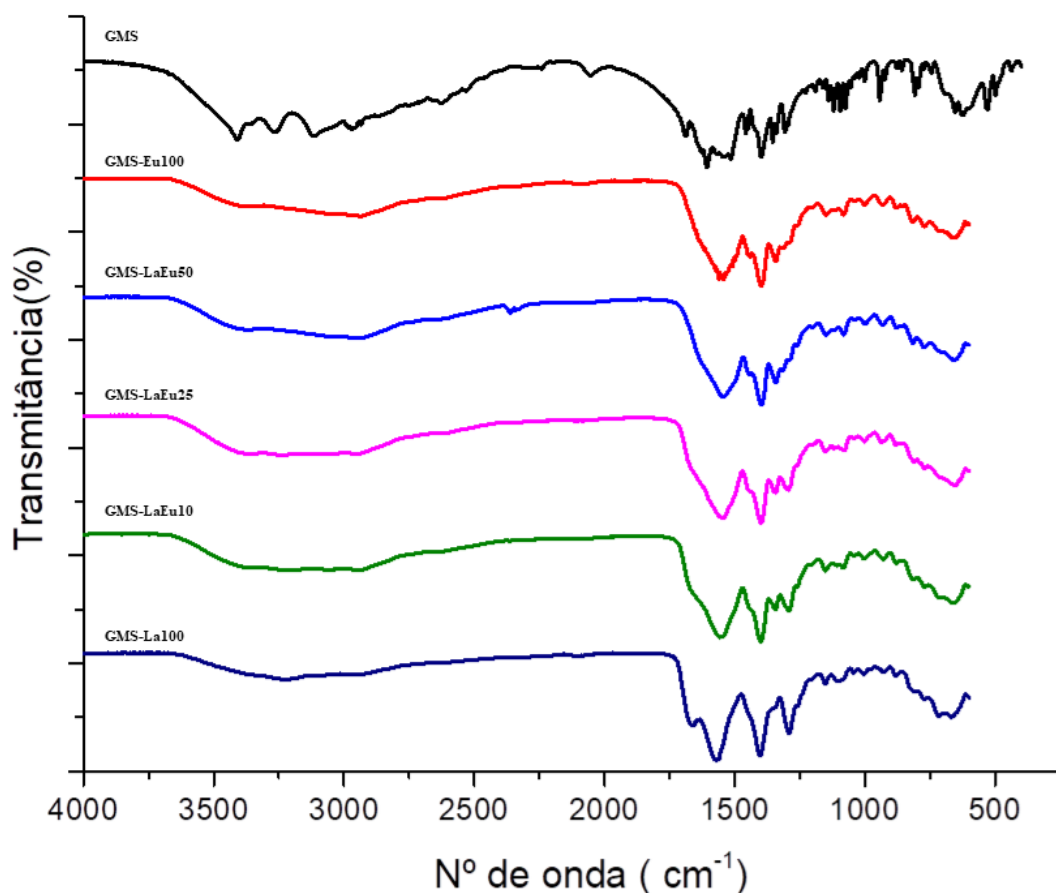
do grupo (NH^{3+}) em 3105 cm^{-1} para o GMS. A presença de sinais característicos de amina protonada e carboxilato desprotonado indicam a forma zwitteriônica da molécula. A banda relativa ao estiramento dos grupos CH_2 está presente em 2963 cm^{-1} . (ANIRUDHAN, 2015; PEICA, 2007).

O espectro do GMS-Eu100 (linha vermelha- figura 16) apresenta bandas menos intensas do que o espectro do GMS puro. As atribuições dos modos de coordenação do ligante GMS aos íons Eu^{3+} via modos de estiramentos dos grupos carboxilato foram baseadas no trabalho de Phillips e Deacon (DEACON E 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 dos 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 GMS-Eu100 refere-se às frequências de estiramento assimétrico e simétrico do grupo carboxilato. Observa-se que os números de onda dos estiramentos envolvidos na coordenação com o európio correspondente a COO^- , foram deslocados para menores valores. 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^-), respectivamente 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 E PHILLIPS, 1980). No GMS-LaEu100 uma banda larga é observada na região entre 2935 cm^{-1} e 3375 cm^{-1} (alta frequência) e pode ser atribuída ao modo de estiramento (O-H), indicando a presença de moléculas de água na rede (vibrações de estiramento do grupo $\nu(\text{O}-\text{H})$) e ligações de hidrogênio (WANDERLEY *et al*, 2011; TRIVEDI *et al.*, 2015).

Na figura 17 pode-se observar que os demais materiais contendo GMS e variações dos íons Eu^{3+} apresentaram o mesmo perfil espectral, indicando que a variação das concentrações na matriz não acarreta mudanças na coordenação do metal. A ausência dos sinais atribuídos aos modos de estiramento $\nu(\text{N}-\text{H})$ no material GMS-LaEu100 pode inferir uma possível coordenação do nitrogênio com os centros metálicos (Eu^{3+}). Todos esses sinais estão em conformidade com os dados na literatura (ZHANG *et al*, 2013; DA SILVA *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2017).

Figura 17 - Espectro de absorção de infravermelho do glutamato monossódico (GMS) livre e todos os materiais contendo $\text{Eu}^{3+}/\text{La}^{3+}$.



Fonte: O autor (2020)

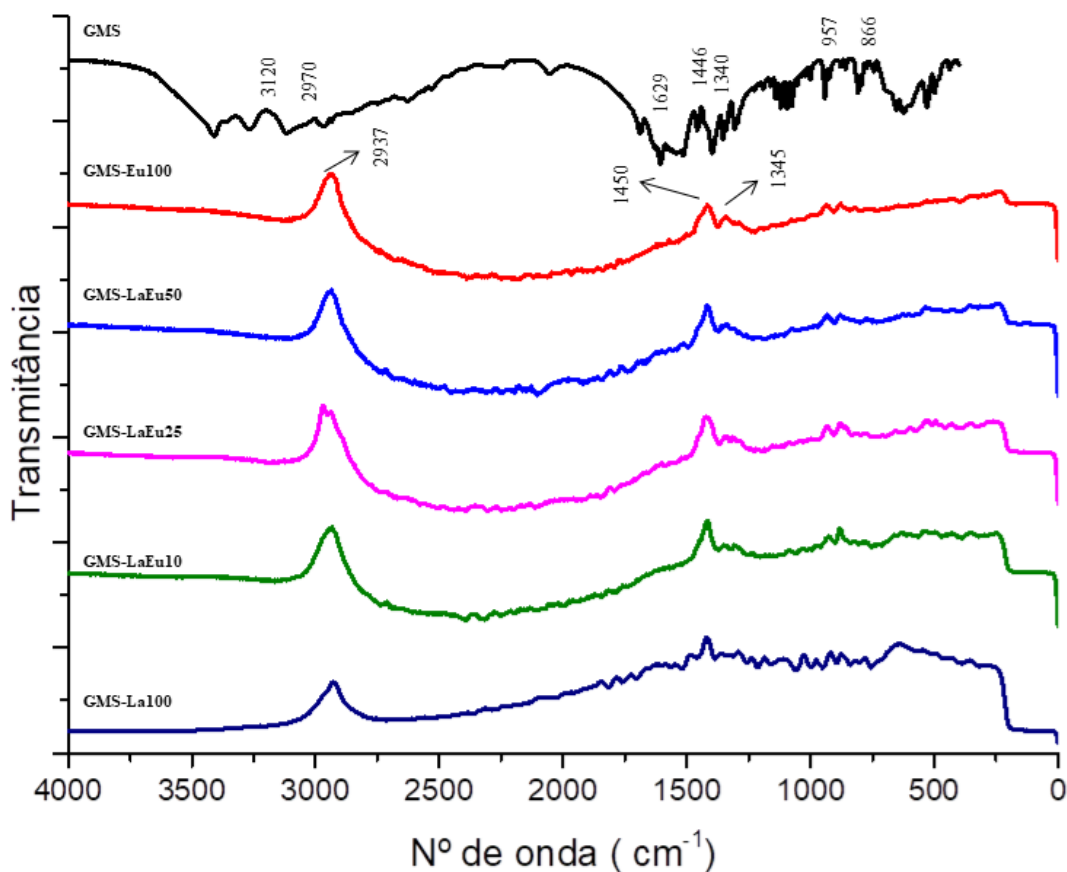
5.3 Espectroscopia Raman

Como todo o aminoácido, o GMS, se comporta como ácido por causa do grupo carboxila ($-\text{COOH}$) e como bases por causa do grupo amina (NH_2), possibilitando 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. Segundo a IUPAC o zwitterion é um composto químico eletricamente 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 ligação simétrica do grupo $-\text{NH}_2$, de relaxação do grupo $\text{C}=\text{O}$ e a protonação do $-\text{NH}_2$ em ambientes com pH ácido são detectados no Raman. (PEICA *et al.*,

2007). Na Figura 18 é apresentado o espectro Raman do ligante GMS comparado com o material sintetizado e liofilizado contendo 100% de Eu^{3+} .

Figura 18 - Espectros Raman do GMS comparado com os materiais sintetizados



Fonte: O autor (2020)

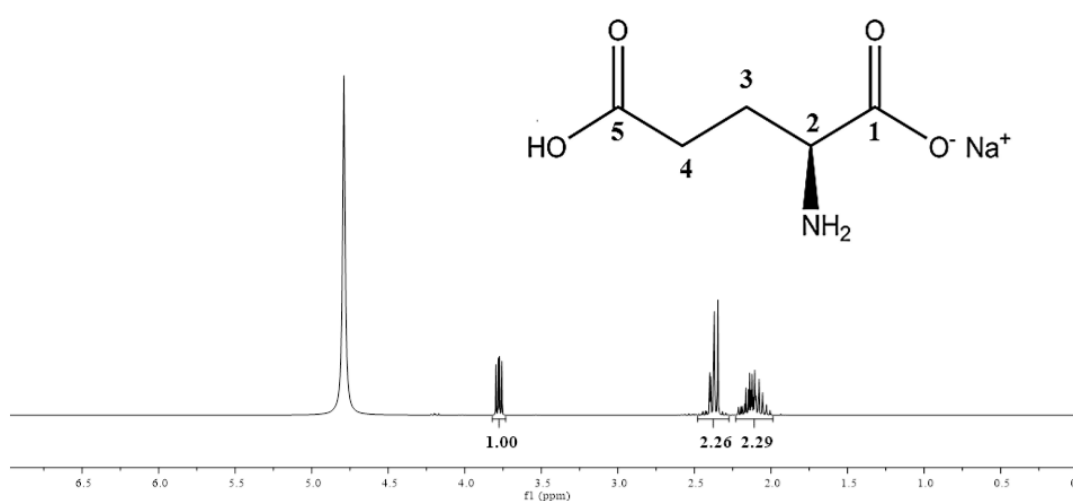
O modo de estiramento assimétrico NH^{3+} aparece em 3120 cm^{-1} para o GMS e em torno de 2937 cm^{-1} para o material sintetizado. Em 1629 cm^{-1} aparece um pico que caracteriza o alargamento assimétrico do COO^- para o GMS puro, e em 1450 cm^{-1} para todas as amostras dos materiais sintetizados. Em 1345 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).

5.4 Ressonância magnética nuclear (RMN)

Foram realizados experimentos de RMN de ^1H , ^{13}C , HSQC e HMBC com o intuito de obter informações detalhadas sobre a estrutura, dinâmica, estado de reação e ambiente químico do GMS e posteriormente dos materiais contendo Eu^{3+} . Os espectros foram obtidos nas temperaturas entre 296 K e 333 K com supressão do sinal da água. A figura mostra o espectro

de RMN de ^1H do glutamato monossódico em D_2O . Os sinais na região entre 2,0 e 2,2 ppm (dois hidrogênios) foram atribuídos aos hidrogênios ligados ao carbono 3 do ligante GMS. Os sinais entre 2,3 e 2,4 ppm (dois hidrogênios) foram atribuídos aos hidrogênios ligados ao carbono 4, vizinho ao grupo carboxílico. Os sinais entre 3,7 e 3,8 ppm (um hidrogênio) foram atribuídos ao hidrogênio ligado ao carbono 2, vizinho ao grupo amina. As atribuições estão em conformidade com a literatura (RAMOS, 2018).

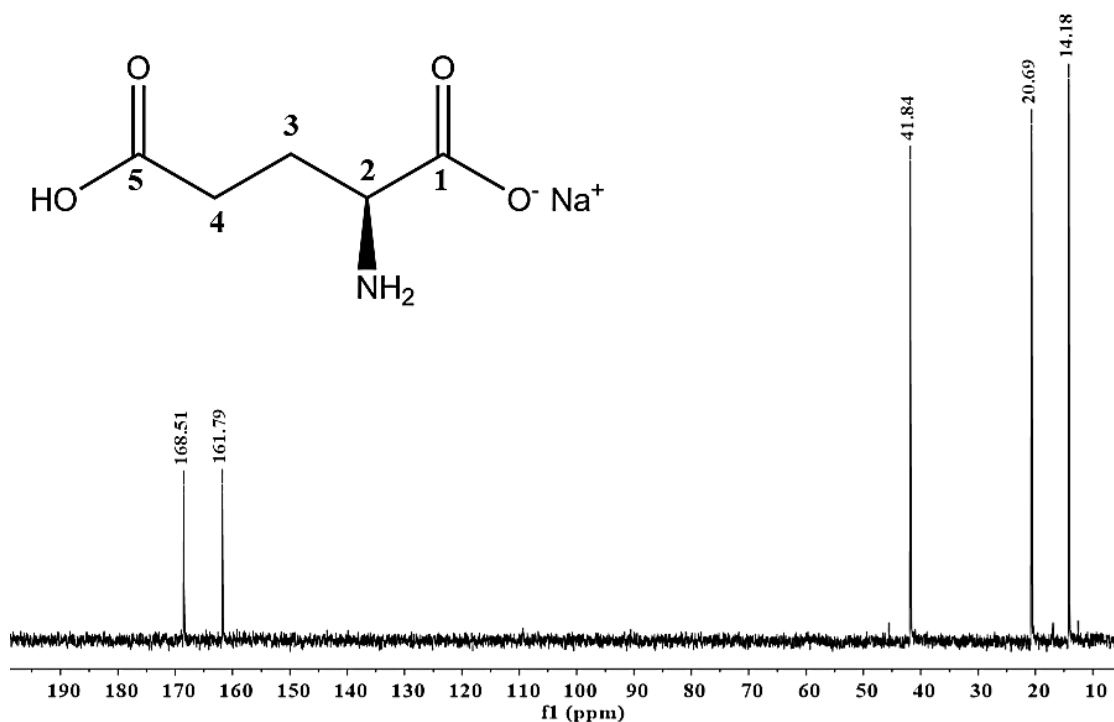
Figura 19 - Espectro de RMN de ^1H (D_2O , 399,75 MHz) do GMS a 296 K.



Fonte: O autor (2020)

A figura 28 mostra o espectro de RMN de ^{13}C do glutamato, sendo observados os seguintes sinais: 168,51 ppm; 161,79 ppm; 41,84 ppm; 20,69 ppm; 14,18 ppm .

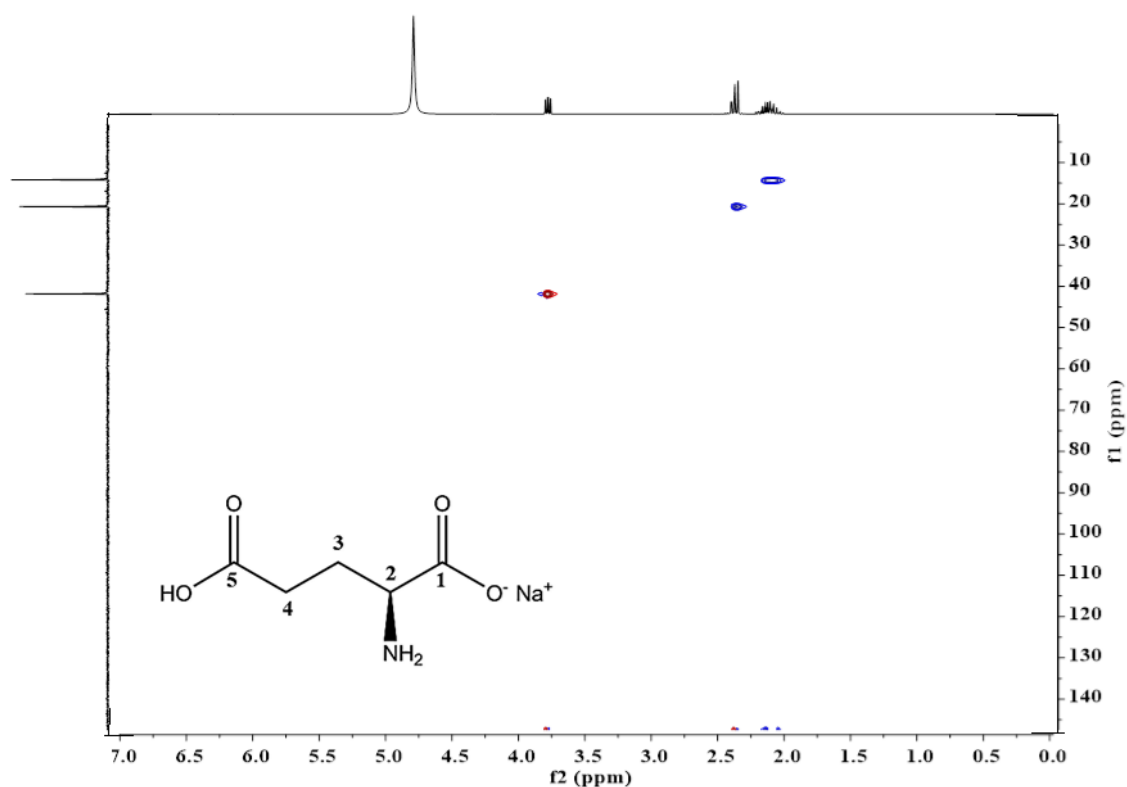
Figura 20 - Espectro de RMN de ^{13}C (D_2O , 100,51 MHz) do GMS a 296 K.



Fonte: O autor (2020)

O espectro da figura mostra sinais a 168,51 e 161,79 ppm referentes aos carbonos carbonílicos C_5 e C_1 , respectivamente. O sinal na região igual a 41,84 ppm, foi atribuído ao carbono C_2 ligado ao nitrogênio do grupo amina. Os sinais localizados em 20,69 e 14,18 ppm correspondem a ao carbono C_4 e C_3 , respectivamente. 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 (figura) e RMN HMBC ^{13}C - ^1H (figura).

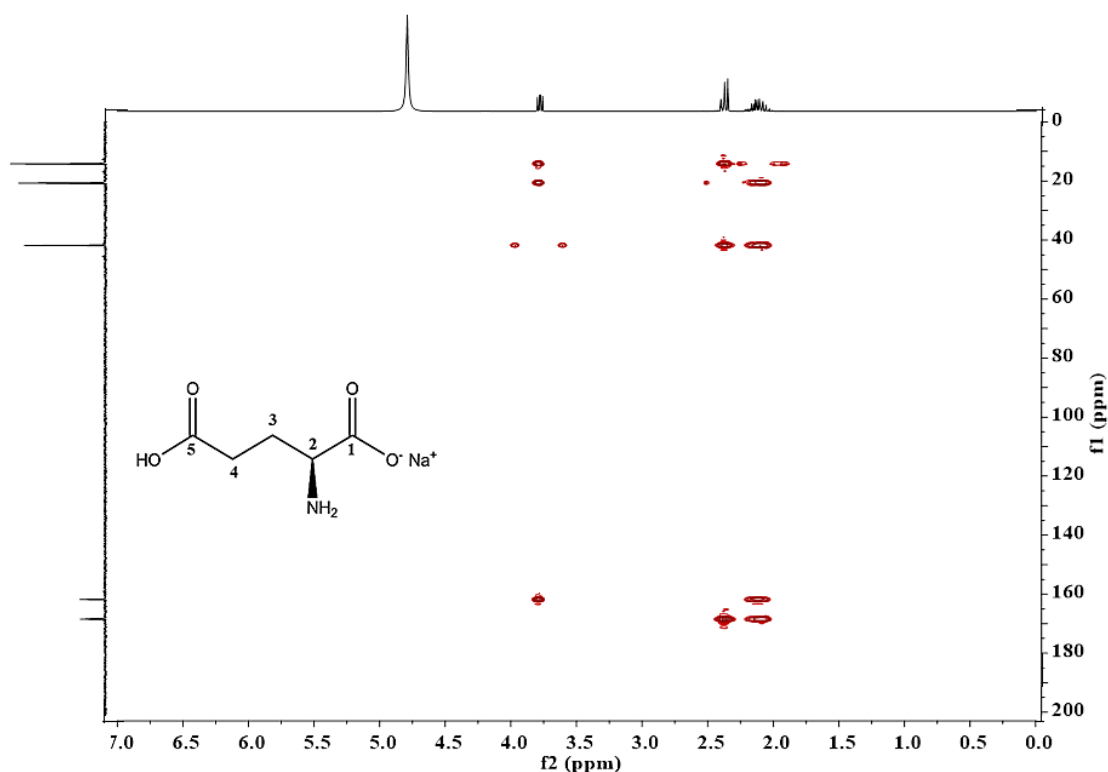
Figura 21 - Espectro de RMN de HSQC (D_2O , 399,75 MHz) do GMS a 296 K



Fonte: O autor (2020)

O espectro de HSQC ^{13}C - 1H fornece correlações entre carbono e hidrogênio a uma ligação. No espectro da figura são observadas as correlações entre o hidrogênio em 3,7 ppm e o carbono C_2 em 41,84 ppm, comprovando que esta região realmente se refere a parte vizinha ao grupo amina. Outra correlação notada ocorre entre os hidrogênios em 2,00 ppm e o C_3 em 14,18 ppm e a última correlação observada foi entre os hidrogênios em 2,30 ppm e C_4 em 20,69 ppm.

Figura 22 - Espectro de RMN de HMBC (D_2O , 399,75 MHz) do GMS a 296 K



Fonte: O autor (2020)

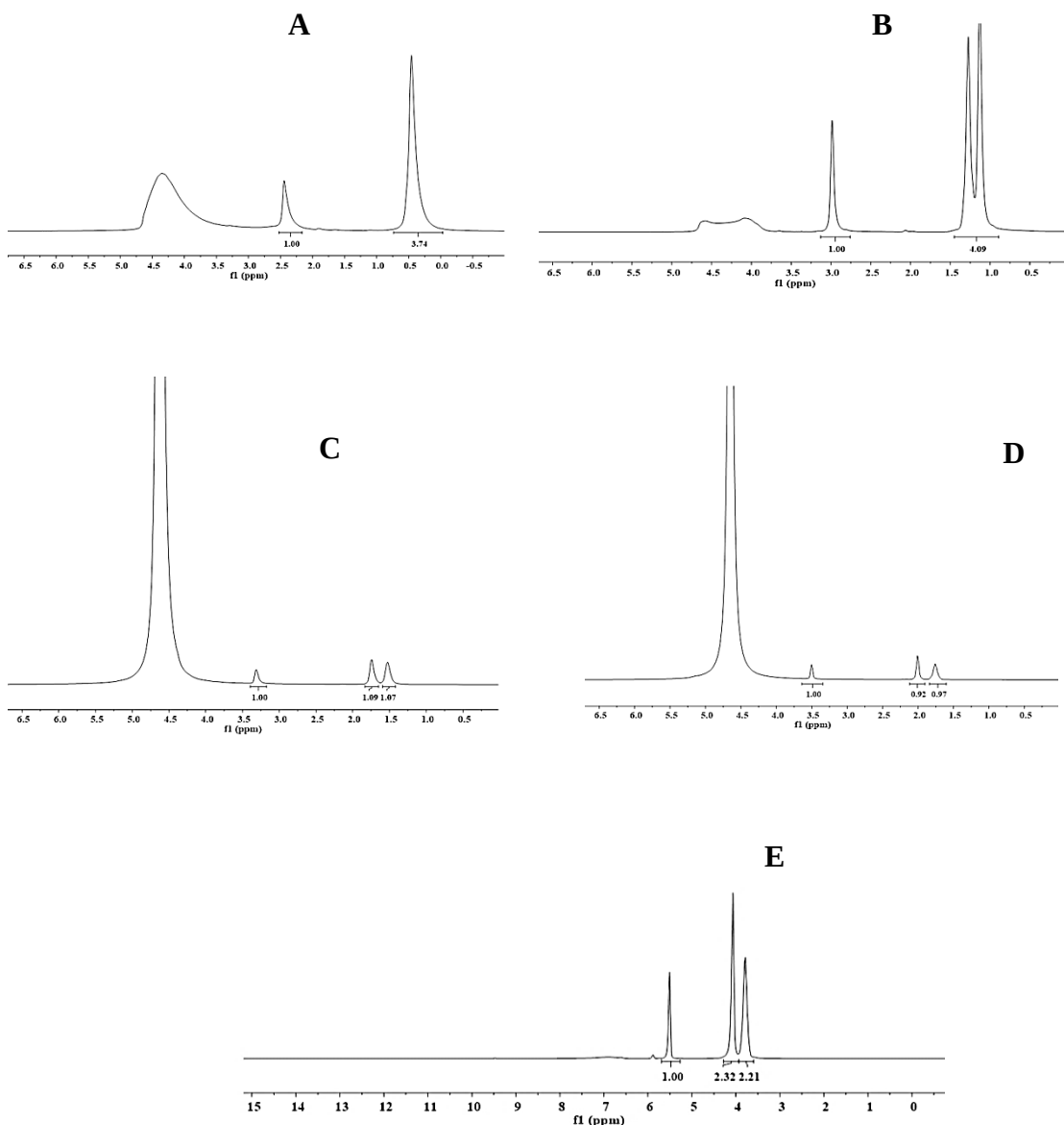
O HMBC estabelece correlações entre os deslocamentos químicos de diferentes spins relacionando o acoplamento de até três ligações químicas. Com essa técnica foi possível estudar as reais posições dos grupos carbonilas ($C=O$) do GMS, afim de explicar como os íons Eu^{3+} estão complexando na rede. Na figura é possível observar a correspondência entre o carbono 1 (carboxilato) do GMS com o hidrogênio ligado ao carbono 2 (C_2) e a correlação do carbono 5 (carboxila) com os hidrogênios ligados aos carbonos 3(C_3) e 4 (C_4).

Nos espectros de RMN de 1H em D_2O dos materiais GMS-Eu100 (A), GMS-LaEu50 (B), GMS-LaEu25 (C), GMS-LaEu10 (D) e GMS-La100 (E) (figura), observa-se que os sinais dos prótons sofreram significativos deslocamentos para regiões de campo baixo, esse comportamento pode ser explicado pela adição de íons Eu^{+3} , todavia o mesmo é paramagnético.

No espectro de RMN de 1H do GMS-Eu100 (A), entre 0 e 075 ppm, houve uma sobreposição dos picos referentes aos hidrogênios ligados ao carbono (C_3) e (C_4) o que indica uma agregação bastante efetiva dos íons Eu^{+3} com o ligante. A existência do deslocamento químico e alargamento no pico entre 2,5 e 2,2 ppm, que se refere ao próton que está ligado ao

carbono (C₂) do ligante, indica a possibilidade do grupo amina está ligado ao C₂, portanto participando da complexação do metal. A diminuição da concentração do íon Eu⁺³ e o aumento do La⁺³ 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 23 - Espectros de ¹H dos materiais GMS-Eu100 (A), GMS-LaEu50 (B), GMS-LaEu25 (C), GMS-LaEu10 (D) e GMS-La100 (E).

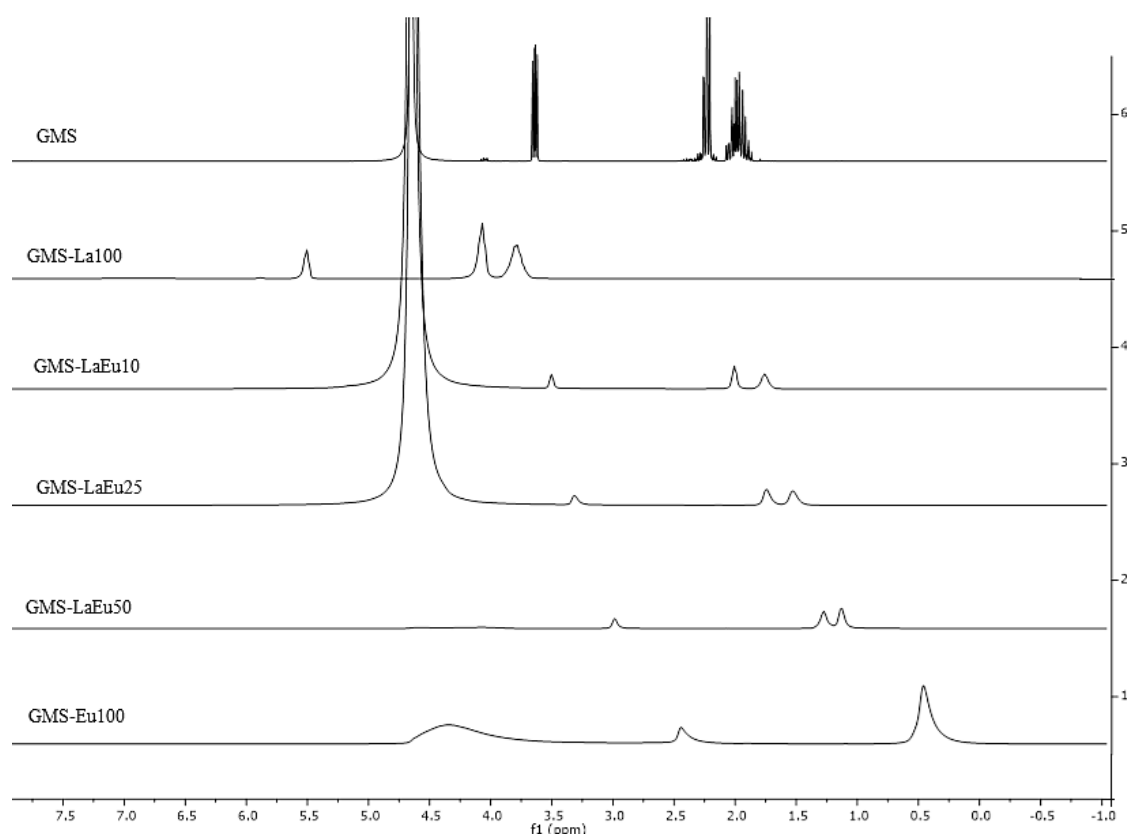


Fonte: O autor (2020)

No espectro de RMN de ¹H do GMS, figura 23, foram observados os sinais na região entre 2,0 e 2,2 ppm atribuídos aos hidrogênios ligados ao C₃, os sinais em 2,3 e 2,4 aos hidrogênios ligados ao C₄ e os sinais em 3,7 e 3,8 ppm ligado ao C₂. Na figura 24 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. A diminuição da concentração dos íons Eu^{+3} nos materiais possibilita 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.

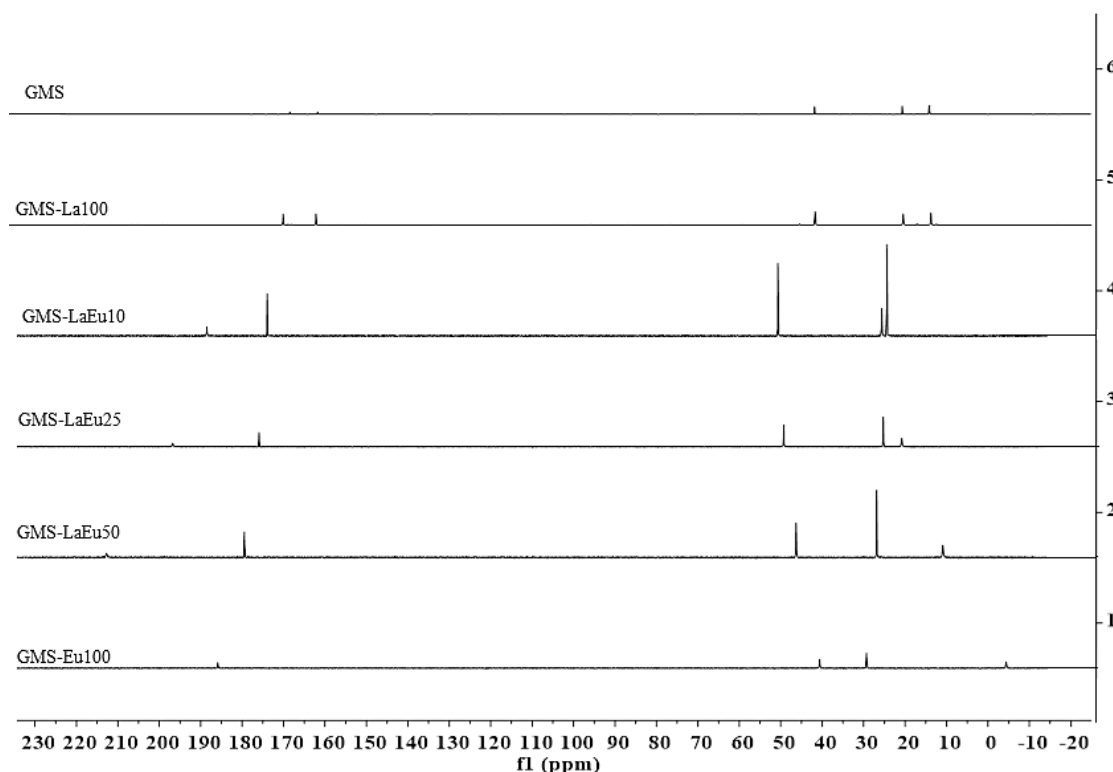
Figura 24 - Espectros de ^1H dos materiais GMS-Eu100, GMS-LaEu50, GMS-LaEu25, GMS-LaEu10, GMS-La100 e GMS comparados.



Fonte: O autor (2020)

Os espectros de ^{13}C dos materiais GMS-Eu100, GMS-LaEu50, GMS-LaEu25, GMS-LaEu10, GMS-La100 e GMS confirmou a interação das carbonilas do ligante com os íons metálicos, nota-se um significativo deslocamento dos picos entre 160 ppm e 180 ppm. 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 25 - Espectros de ^{13}C dos materiais GMS-Eu100, GMS-LaEu50, GMS-LaEu25, GMS-LaEu10, GMS-La100 e GMS comparados.



Fonte: O autor (2020)

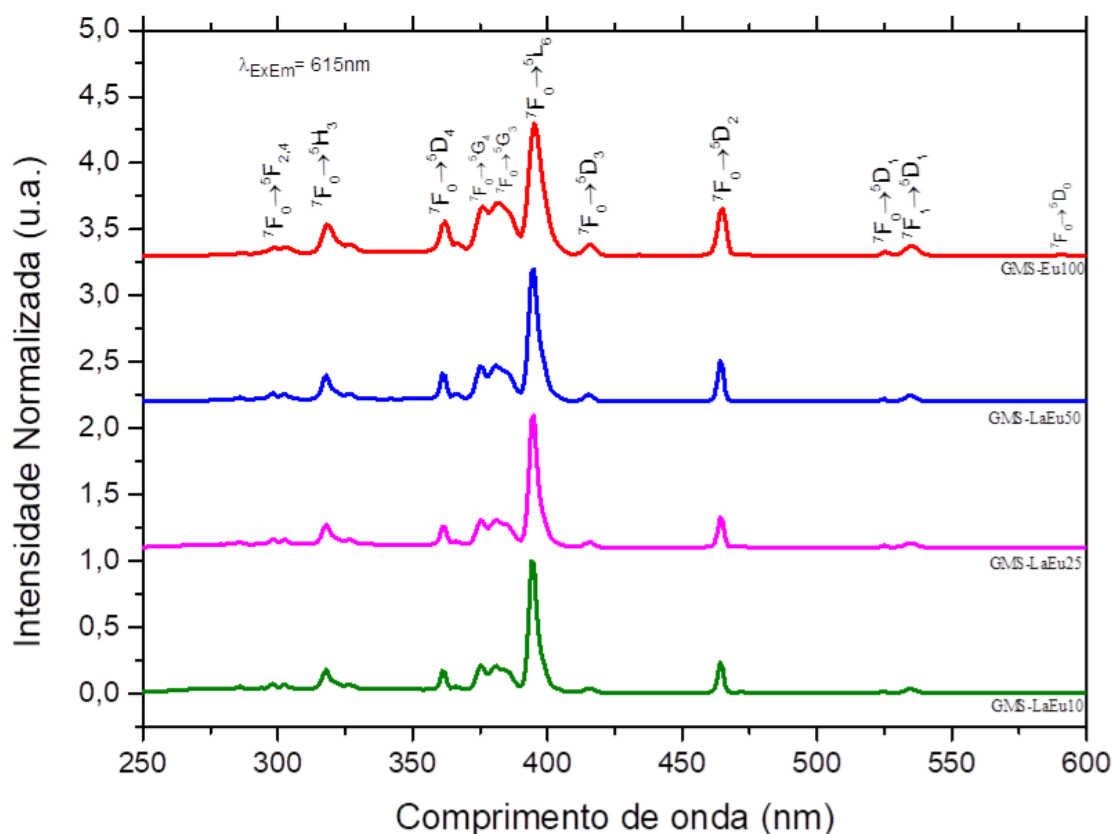
5.5 Espectroscopia de luminescência

As propriedades fotofísicas (excitação, emissão e tempo de vida) dos compostos GMS-Eu100, GMS-LaEu50, GMS-LaEu25, GMS-LaEu10, foram investigadas à temperatura ambiente. O espectro de excitação dos compostos, figura 26, foi adquirido monitorando-se a emissão do íon Eu^{3+} em 615 nm. Pôde-se observar estreitas bandas devido às transições intraconfiguracionais 4f-4f do íon. Os sinais foram atribuídos às transições partindo do estado fundamental do íon Eu^{3+} : $^7\text{F}_0$. As transições observadas foram: $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (533 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_2$ (463 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_3$ (414 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{L}_6$ (395 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{G}_J$ (387 a 367 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_4$ (360 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{H}_4$ (317 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{F}_{2,4}$ (304 nm), $^7\text{F}_0 \rightarrow ^5\text{D}_0$ (592 nm) e $^7\text{F}_1 \rightarrow ^5\text{D}_1$ (536 nm). Todos os sinais estão em conformidade com a literatura. (JESUS, 2015; HASEGAWA, 1996; COELHO, 2017)

Vale destacar que o glutamato não apresenta conjugação de ligações do tipo π , ou seja, não absorve radiação e consequentemente não é possível observar o efeito antena no processo da luminescência, haja vista, os grupos cromóforos induzem o mecanismo de transferência de

energia, fazendo com que o sistema absorva energia em vários comprimentos de ondas (JESUS, 2015).

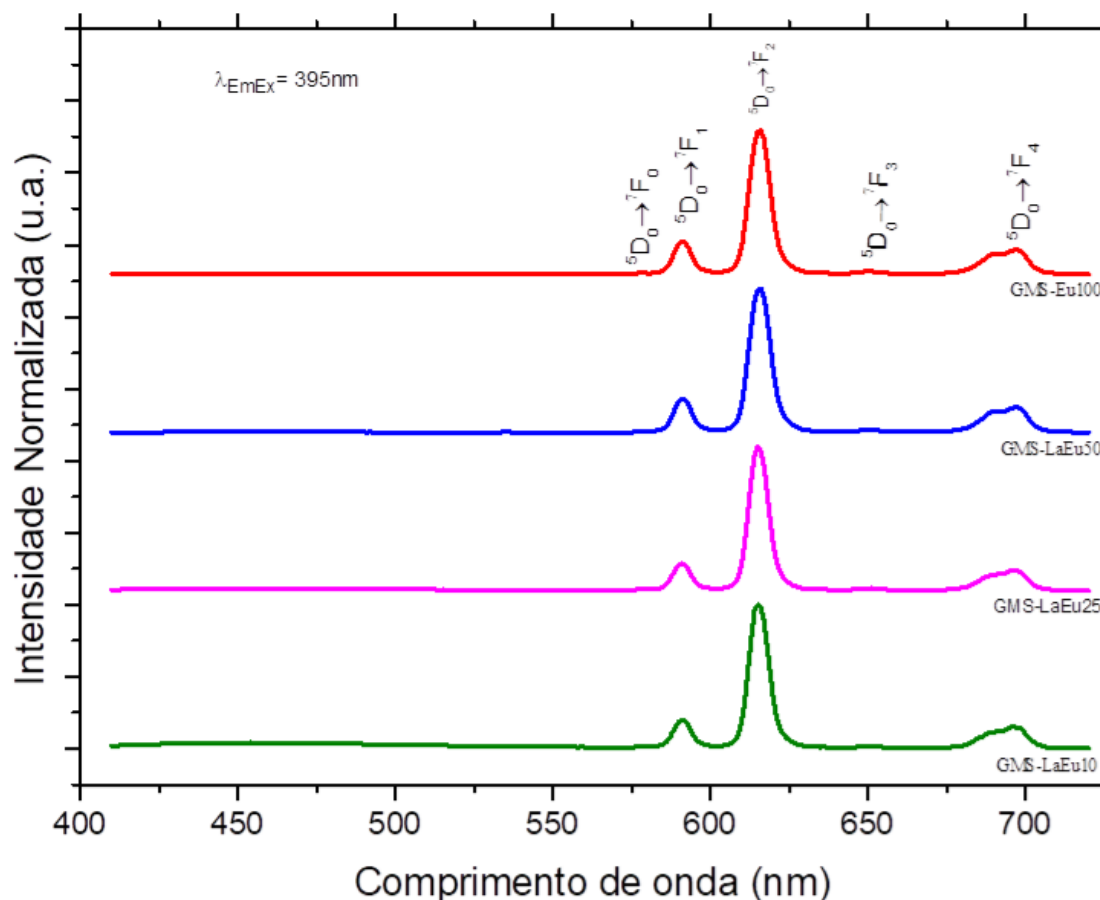
Figura 26 - Espectro de excitação à temperatura ambiente dos materiais GMS-Eu100 GMS-LaEu50, GMS-LaEu25 e GMS-LaEu10 ($\lambda_{\text{ExEm}} = 615 \text{ nm}$).



Fonte: O autor (2020)

O espectro de emissão dos materiais (Figura) obtido por excitação direta no íon Eu^{3+} em 395 nm ($5L_6 \leftarrow 7F_0$), exibe linhas largas, se comparada com compostos cristalinos que apresentam linhas finas correspondentes às transições $5D_0 \rightarrow 7F_J$ (onde, $J = 0-4$) típicas de compostos contendo íons Eu^{3+} .

Figura 27 - Espectro de emissão à temperatura ambiente dos materiais GMS-Eu100 GMS-LaEu50, GMS-LaEu25 e GMS-LaEu10 ($\lambda_{\text{ExEm}} = 395 \text{ nm}$).



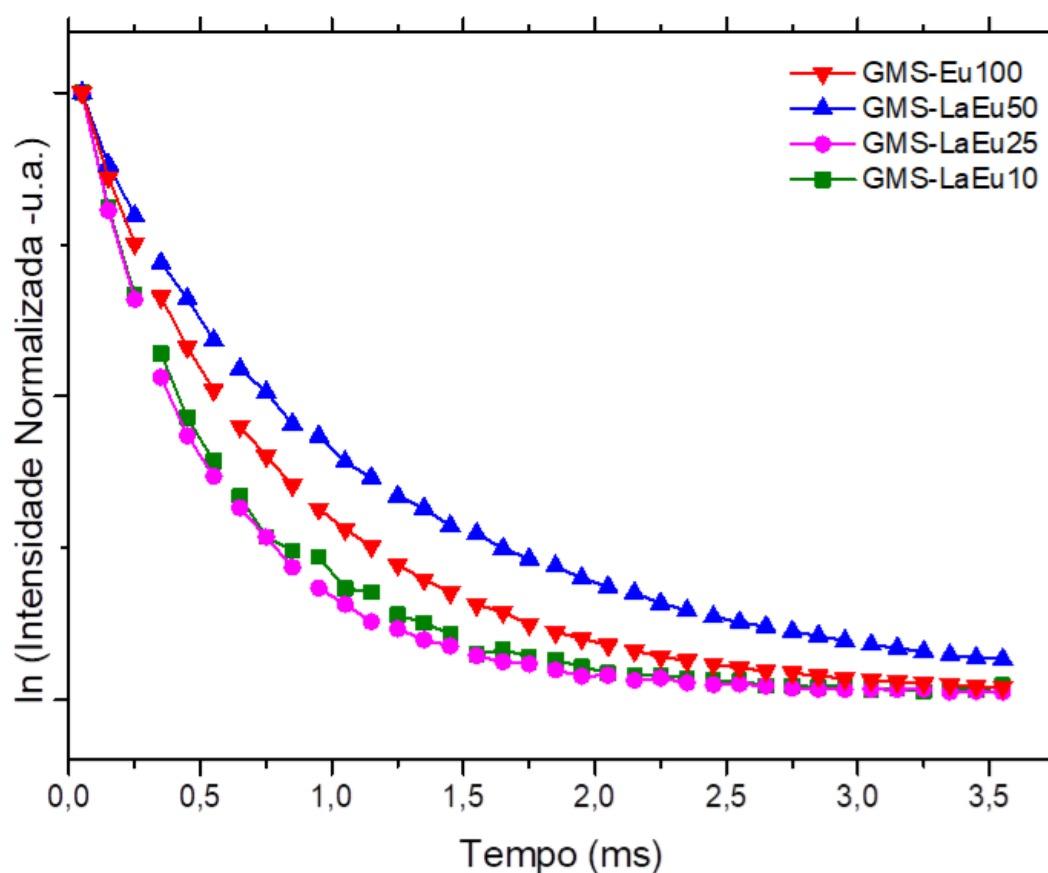
Fonte: O autor (2020)

Observou-se que todas as transições estão em boa concordância com a literatura (DA SILVA *et al.*, 2014; SILVA *et al.*, 2017). A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (mais intensa do espectro) é hipersensível ao ambiente químico, podendo variar sua intensidade de acordo com a simetria pontual do íon Eu^{3+} (ELISEEVA e BÜNZLI, 2010), e é a principal responsável pela coloração vermelha de fotoluminescência, que é observada para complexos de Eu^{3+} com ligantes orgânicos, como por exemplo o Glutamato monossódico. A alta intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em relação à $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ indicam uma baixa simetria para o poliedro de coordenação do íon Eu^{3+} (SHUVAEV *et al.*, 2014). A presença da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pode ser um indicativo de que o íon Eu^{3+} está localizado em um ambiente cuja simetria é do tipo C_n , C_{nv} ou C_s (TEOTONIO *et al.*, 2004; BINNEMANS, 2015).

O tempo de vida do estado emissor foi calculado por meio de medidas de decaimento de luminescência, ou seja, a curva de decréscimo de intensidade da emissão em função do tempo após parar a excitação, na temperatura ambiente. Silva e colaboradores em 2017 relatou que para

um gel a base de Eu^{3+} obteve um ajuste monoexponencial da curva de decaimento radiativo, contudo, como pode ser observado a curva de decaimento radiativo para o GSM-LaEu100 apresenta um melhor ajuste para perfil biexponencial (figura) do que para o perfil monoexponencial. Assim esse tipo de comportamento sugere forte influência dos parâmetros de sínteses, como por exemplo à temperatura. O perfil biexponencial indica a existência de dois sítios emissores quimicamente distintos para os íons Eu^{3+} (REILLER e BREVET, 2010). As transições não radiativas podem suprimir a luminescência através de acoplamentos vibrônicos com os osciladores O-H das moléculas de água presente no material, desativando o estado excitado do íon európio trivalente (SAMMES, YOHIOGLU, 1994; NASSAR, SERRA, 2000).

Figura 28 - Curva de decaimento de intensidade de luminescência dos materiais GSM-Eu100, GSM-LaEu50, GSM-LaEu50 e GSM-LaEu10.



Fonte: O autor (2020)

Na tabela 4 pode-se observar o tempo de vida dos materiais contendo GSM com a diversas proporções de Eu^{3+} e La^{3+} .

Tabela 4- Tempo de vida dos materiais contendo GMS, Eu^{3+} e La^{3+}

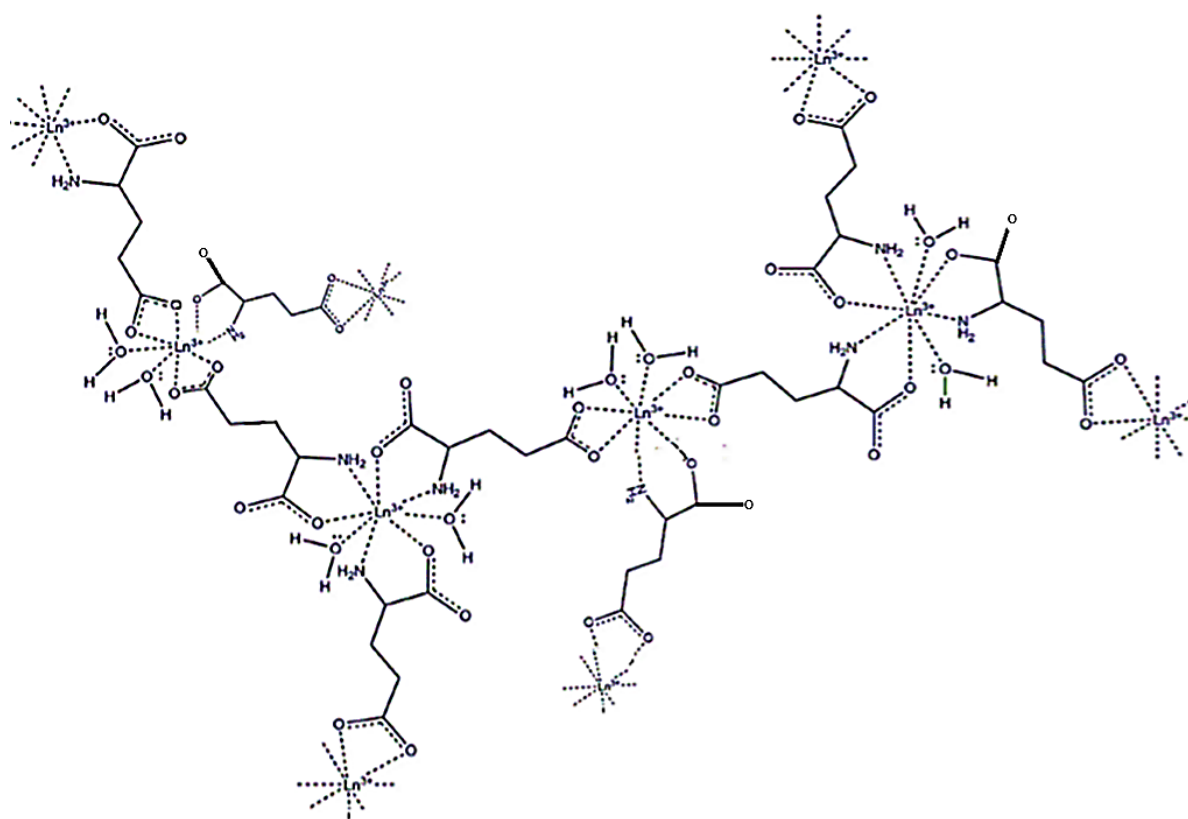
Material do Tipo Gel (GMS+ Lantânio + Európio)	
Nome do Composto	Tempo de vida (ms)
GMS- Eu100	$T_1 = 0,22904$ $T_2 = 0,8433$
GMS- LaEu50	$T_1 = 0,28613$ $T_2 = 1,30582$
GMS-LaEu25	$T_1 = 0,23022$ $T_2 = 0,59596$
GMS-La100	$T_1 = 0,22762$ $T_2 = 0,67714$

Fonte: O autor (2020)

5.6 Proposta de Mecanismo

Diante de todos os pontos discutidos no trabalho vigente, foi possível propor um mecanismo de complexação do íon Európio. Conclui-se que o íon Eu^{3+} está coordenando com o ligante (GMS) de duas maneiras, a ideia ficou evidente pelo estudo do decaimento do íon Eu^{3+} , que evidenciou a existência de dois ambientes químicos distintos. Através das análises dos espectros de infravermelho, Raman e RMN é perceptível que o grupo amina e as carbonilas do ligante participam da complexação. A estrutura proposta encontra-se na figura 29.

Figura 29 - Proposta de estrutura do complexo.



Fonte: O autor (2020)

6 CONCLUSÃO

O método de síntese via processo sol-gel mostrou-se eficiente para obtenção dos materiais, devido ao seu baixo custo, boa homogeneidade do produto, fácil controle de espessura e baixas temperaturas (95°C). O material do tipo gel com íon Eu^{+3} apresentou boa estabilidade, viscosidade, fluidez e luminescência.

Os resultados de espectroscopia de infravermelho sugerem que ocorre a coordenação dos íons lantanídeos com o ligante GMS na forma quelato, como é observado nas frequências vibracionais de estiramento correspondente aos grupos (COO^-).

A espectroscopia de luminescência mostrou que os materiais apresentam propriedades luminescentes e transições características ao íon Eu^{+3} . Os íons Eu^{3+} apresentaram bandas alargadas, atribuídas às transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$. Os materiais apresentaram uma banda de emissão centrada em 614 nm (monitorando a excitação em 395 nm), atribuída a luminescência do íon Eu^{+3} tornando mais pronunciada com o aumento das concentrações do íon.

Os desdobramentos das componentes Starks sugerem que tanto o íon Eu^{3+} ocupa um ambiente químico de baixa simetria, e o comportamento biexponencial da curva de decaimento radiativo sugere que os íons Eu^{3+} ocupam dois ambientes de coordenação distintos. As análises de RMN uni e bidimensionais, apresentaram coerência nas posições dos hidrogênios e carbonos do ligante. A adição dos metais deslocaram os picos dos prótons expressivamente para o baixo campo do espectro, indicando a real interação entre os íons metálicos com o ligante, principalmente via nitrogênio da amina e oxigênio da carbonila.

6.1 Perspectiva

- Realizar as sínteses através dos métodos hidrotermal e/ou micro-ondas;
- Estudar outras matrizes orgânicas (aminoácidos) e incorporar íons Eu^{3+} para observar se há a formação do gel;
- Estudar possíveis aplicações 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;
- Realizar o estudo reológico das amostras sintetizadas;
- Aprofundar os estudos nas caracterizações estruturais do material

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras-raras**, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, (1994).
- ALMDAL, K. et al. Towards a phenomenological definition of the term “gel”. **Polymer Gels and Networks**, 1 (1993) 5–17.
- ANELISSE, K.A., Dissertação de Mestrado, **Obtenção e controle da morfologia de aluminas sintetizadas por sol-gel**, RS, (2005).
- 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.
- ATTIA, S. M. et al. **Review on Sol-gel Derived Coatings: Process, techniques and Optical Applications**. *Journal of Materials Science Technology*, 18 (2002) 211-217.
- BAGNALL, K. W. *Inorganic chemistry lanthanides and actinides*, 1st Ed, series one, v. 7, **MTP international review of science**, (1972), 275-298.
- BRAGA, N.S., DUARTE-NETO, J.F., MENEZES, R.R., LIRA, H.L., NEVES, G.A., Síntese de multa pelo processo sol-gel: Uma revisão da literatura, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, 9 (2014) 60–73.
- BRITO, H. F.; MALTA, O. L.; MENEZES, J. F. S. Luminescent properties of diketonates of trivalent europium with dimethyl sulfoxide. **Journal of Alloys and Compounds**, 303 (2000) 336–339.
- BRINKER, C. J , SCHERER, G.W., “Sol-Gel Science : The Physics and chemistry of sol-gel processing”, **Academic Press**, San Diego , LA (1990)
- BÜNZLI, J.-C. G. Benefiting from the unique properties of lanthanide ions. **Accounts of chemical research** 39 (2006) 53–61.
- BÜNZLI, J. G. .; CHOPPIN, G. R. Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences theory and practice. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy**, 46 (1990) 1797.
- CONNELLY, N. G. et al. **Nomenclature of Inorganic Chemistry IUPAC Recommendation**, 128 (2005).
- COTTON, S. Lanthanide and actinide chemistry. **Uppingham**: John Wiley & Sons, 2006.
- CATAURO, M., DELL’ERAB, A., CIPRIOTI, S.V., **Synthesis, structural, spectroscopic and thermoanalytical study of sol–gel derived SiO₂–CaO–P₂O₅ gel and ceramic materials**, *Thermochimica Acta* 625 (2016) 20–27.
- CHADWICK, A. V et al. **Definitions of terms relating to the structure and processing of sols, gels , networks , and inorganic – organic hybrid**. 79 (2013) 1801–1829.

DIEKE, G.H., **Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions In Crystals** (1972) 7.

EVERETT, D. H. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. **Pure and Applied Chemistry**, 4 (1972) 579-638.

ELISEEVA, S. V; BUNZLI, J.-C. G. Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences. **Chemical Society reviews**, 1 (2010) 189–227.

FENG, J.; ZHANG, H. Hybrid materials based on lanthanide organic complexes: a review. **Chemical Society reviews**, 1 (2013) 387–410.

FLORY, P. J. Introductory Lecture. **Discuss Faraday**, 7 (1974) 7–18.

GUPTA, C. K., KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths**. **International Materials Reviews**, vol. 37 (5), p. 197-210, 1992.

HAMILTON, T. D. et al. A Thixotropic Hydrogel Derived from an Organic Solid-State Synthesis: **Properties and Measured Densities of Individual Metal-Organic Nanoparticles**. (2011) 4-9.

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.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. **O processo sol-gel: uma visão físico-química** **Química nova**, 1995.

HENCH, L. L.; WEST. J. K. The sol-gel process. **Chemical Review**, 1 (1990) 33-72.

HUANG, H. et al. Pd-Porphyrin-Cross-Linked Implantable Hydrogels with Oxygen-Responsive Phosphorescence. **Advanced Healthcare Materials**, 3 (2014) 891–896.

HURST, C. (2010) – **China's Rare Earth Elements Industry: What can the west learn?** Institute for the Analysis of Global Security – IAGS, Washington.

JAFELICCI JR, M.; VARANDA, L. C. O mundo dos colóides. **Química Nova na Escola**, 9 (1999) 9-13.

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 colóides, **Química e Sociedade**, nº9, 1999.

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

- LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**, Edgard Blücher Ltda.3 (1999)
- 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** 1 (1997)132-138.
- LORENZO, M.L.Di., COCCA, M.C., AVELLA, M., GENTILE, G., GUTIERREZ, D., PIRRIERA, M.D., TORRALBA-CALLEJA, E., KENNEDY, M., AHMED, H., DORAN, J., Down shifting in poly(vinyl alcohol) gels doped with terbium complex, **Journal of Colloid and Interface Science** 477 (2016) 34–39.
- LU, P.J. ; WEITZ, D.A. **Colloidal Particles: Crystals, Glasses, and Gels**. Annual Review of Condensed Matter Physics, 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 -128.
- 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).
- MARTINS , T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas , **Química Nova**, 28 (2005) 111-117.
- MENEZES, F. L. **Géis luminescentes derivados do ácido Iminodiacético com íons lantanídeos: Da síntese a caracterização**; Dissertação UFPE (2013) 81.
- MINAKUCHI, N. et al. Versatile supramolecular gelators that can harden water, organic solvents and ionic liquids. **Langmuir** 28 (2012) 9259–9266.
- MONTEIRO,J.E.**Estudo das propriedades espectroscópicas de matrizes de urânio dopados com európio**. Dissertação apresentada ao Instituto de pesquisas Energéticas e Nucleares,(2007) 36-43.
- NASSAR, E. J.; SERRA, O. A. Propriedades fotofísicas de Eu^{3+} e Tb^{3+} imobilizados em sílica gel funcionalizada com β -dicetonas. **Química Nova**, 23(2000) 16–19.
- 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.
- OWENS, G.J., SINGH, R.K., FOROUTAN, F., HAN, M.A-M, MAHAPATRA, C., Kim,H-W., KNOWLES, J.C., Sol–gel based materials for biomedical applications, **Progress in Materials Science** 77 (2016) 1–79.

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.

PEARSON, G. Hard and Soft Acids and Bases. **Journal of the American Chemical Society**, 85 (1963) 3533–3539.

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.

PETERS, J. A.; HUSKENS, J.; RABER, D. J. Lanthanide induced shifts and relaxation rate enhancements. **Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy** 28 (1996), 283–350.

REISFELD, R., SARAIDAROV, T., Innovative materials based on sol–gel technology, **Optical Materials** 28 (2006) 64–70.

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.

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

REEDS, P.J., BURRIN, D.G., STOLL, B., JAHOOOR, F. Intestinal glutamate metabolism. **Journal of Nutrition** 130 (2000) 978-982.

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.

REILLER, P. E.; BREVET, J. Bi-exponential decay of Eu(III) complexed by Suwannee River humic substances: Spectroscopic evidence of two different excited species. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 75(2010), 629–636.

RICHARDSON, F. S. Terbium (III) and Europium (III) Ions as Luminescent Probes and Stains for Biomolecular Systems. **Chemical Reviews**, 82 (1982) 541–552.

SAMMES, P. G.; YAHIOGLU, G. 1,10-Phenanthroline: a versatile ligand. **Chemical Society Reviews**, 23 (1994) 327.

SANTOS, T.S. **Emissão de luz em matrizes policristalinas de H₃BO₃**. Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade Federal de Sergipe. 23 (2008).

SÁ, G. de et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, 196 (2000) 165–195.

SILVA, F. F. et al. Supramolecular luminescent hydrogels based on β -amino acid and lanthanide ions obtained by self-assembled hydrothermal reactions. **New Journal of Chemistry**, 38 (2014) 893.

SHAVALEEV, N. M. et al. Benzothiazole- and benzoxazole-substituted pyridine-2-carboxylates as efficient sensitizers of europium luminescence. **Inorganic Chemistry**, 48 (2009) 6178–6191.

SHAW, D.J. **Introdução à química de colóides e de superfícies**. Trad. de J.H. Maar. São Paulo: Edgard Blucher/Edusp, 1975.

SHUVAEV, S. et al. Lanthanide complexes with aromatic o-phosphorylated ligands: synthesis, structure elucidation and photophysical properties. **Dalton transactions (Cambridge, England : 2003)** 8 (2014)3121–31362.

SHYNI, R. et al. Synthesis, crystal structures, and photophysical properties of homodinuclear lanthanide xanthene-9-carboxylates. **Inorganic Chemistry**, 26 (2007) 11025–11030.

SILVA, J. Y. R. et al. Lanthanide-Organic Gels (LOGs) as a Multifunctional Supramolecular Smart Platform. **ACS Applied Materials & Interfaces**, 6 (2017) 15667.

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

TEOTONIO, E. E. S. et al. Synthesis, crystalline structure and photoluminescence investigations of the new trivalent rare earth complexes (Sm^{3+} , Eu^{3+} and Tb^{3+}) containing 2-thiophenecarboxylate as sensitizer. **Inorganica Chimica Acta**, 2 (2004) 451–460.

TRIVEDI, M. K.; DAHRYN TRIVEDI, A. B.; GUNIN SAIKIA, G. N. Physical and Structural Characterization of Biofield Treated Imidazole Derivatives. **Natural Products Chemistry & Research**, 5 (2015).

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

WANDERLEY, K. A.; JÚNIOR, S. A.; DE OLIVEIRA PAIVA-SANTOS, C. Síntese hidrotermal assistida por micro-ondas como metodologia sintética eficiente para obtenção da rede metalorgânica $[\text{Zn}(\text{BDC})(\text{H}_2\text{O})_2]_n$. **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 434–438, 2011.

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

WOLFBEIS, O. S.; HANNINEM, P.; HARMA, H. Lanthanide Luminescence- photophysical, Analytical and Biological Aspects. Springer- Verlag, Berlim, (2011).

WILKINSOM, G.; GILLARD, R. D.; MCCLEVERTY, J. A. *Comprehensive coordination chemistry*, Pergamon Press, São Paulo, 1(1987), 1068.

XUE, M. et al. Ag(I)-Coordinated Supramolecular Metallogels Based on Schiff Base Ligands: Structural Characterization and Reversible Thixotropic Property. **Crystal Growth and Design**, 11(2015) 5360–5367.

YAN, J. et al. Cholesterol-based low-molecular mass gelators towards smart ionogels. **Soft Matter**, 8 (2012) 11697.

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

ZABICKY, J. **The Chemistry of metal enolates**. John Wiley e Sons, parte 1. Inglaterra, (2009)