



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA

DANYLLA THAIANA TELES DE OLIVEIRA SOUZA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE MATERIAIS
A BASE DE GLUTAMATO MONOSSÓDICO E ÍONS TERRAS RARAS**

Recife
2021



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

LICENCIATURA PLENA EM QUÍMICA

DANYLLA THAIANA TELES DE OLIVEIRA SOUZA

**ESTUDO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE MATERIAIS
A BASE DE GLUTAMATO MONOSSÓDICO E ÍONS TERRAS RARAS**

Monografia apresentada à Coordenação do curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito para obtenção do grau de Licenciada em Química.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão.

Recife
2021

Dados Internacionais de Catalogação na
Publicação Universidade Federal Rural de
Pernambuco Sistema Integrado de
Bibliotecas
Gerada automaticamente, mediante os dados fornecidos
pelo(a) autor(a)

S729e Souza, Danylla Thaiana Teles de Oliveira
ESTUDO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE MATERIAIS A
BASE DE
GLUTAMATO MONOSSÓDICO E ÍONS TERRAS RARAS / Danylla Thaiana Teles de Oliveira
Souza. - 2021.
46 f. : il.

Orientador: Eduardo Henrique
Lago Falcao. Inclui referências.

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de
Pernambuco, Licenciatura em Química, Recife, 2022.

1. Glutamato monossódico. 2. Terras raras. 3. Espectroscopia. 4. Reologia. I. Falcao,
Eduardo Henrique Lago, orient. II. Título

CDD 540

Danylla Thaiana Teles de Oliveira Souza

**ESTUDO DE PROPRIEDADES REOLÓGICAS E ESPECTROSCÓPICAS DE MATERIAIS
A BASE DE GLUTAMATO MONOSSÓDICO E ÍONS TERRAS RARAS**

Monografia apresentada à Coordenação do Curso de Licenciatura Plena em Química da Universidade Federal Rural de Pernambuco como requisito necessário à obtenção do grau de licenciada em Química. Sendo aprovada com nota 9,5 (nove e meio) pela banca examinadora abaixo.

Eduardo Henrique Lago Falcão
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE
Orientador

Comissão examinadora

Suzana Pereira Vila Nova
Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE

Ana Cláudia Vaz de Araújo
Universidade Federal Rural de Pernambuco - UFRPE

AGRADECIMENTOS

À minha família, por todo amor, dedicação, confiança e por não me deixarem desistir dos meus sonhos. À minha mãe, Graça Teles, agradeço pelos ensinamentos, companheirismo, motivação e carinho. À minha irmã e melhor amiga, Daliana Teles, por sempre estar ao meu lado me apoiando, cuidando de mim e por ter sido muito presente durante a realização deste trabalho. Ao meu pai, de quem tanto sinto falta e gostaria imensamente de compartilhar os meus grandes momentos.

Ao meu orientador, Eduardo Falcão, pela paciência e confiança em meu trabalho, por estar sempre presente e pelo apoio durante todo o projeto.

Aos meus professores, pelos ensinamentos, e em especial aos que me marcaram positivamente durante a minha graduação: Euzébio Simões, Tiago Veras, Lourinalda Oliveira e André Liesen.

Aos meus grandes amigos, que foram extremamente importantes, que estiveram sempre comigo, me fornecendo muita força, me ouvindo e aconselhando: Paulo Henrique e Mariane Rodrigues.

Aos amigos que fiz na Universidade e que levarei para sempre comigo: Antônio Alves, Deyvson França, Diego Florêncio, Jonas Nascimento e Milton Oliveira. Proporcionaram-me momentos incríveis de muita diversão e companheirismo.

Aos meus colegas de grupo de pesquisa do Laboratório de Polímeros: Adebarã, Adriana, Karol, e em especial a Simone Simões, que contribuiu significativamente para realização deste trabalho. Agradeço também à Dr. Lizeth Carolina e ao Prof. Willson Barros, pelas contribuições ao trabalho.

À CAPES, pela bolsa de iniciação científica. Ao Departamento de Química Fundamental – UFPE e ao Departamento de Química – UFRPE, que foi minha segunda casa por longos cinco anos.

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para que eu seguisse o meu sonho.

RESUMO

No presente trabalho foram realizadas sínteses de materiais formados a partir de glutamato monossódico (GMS) comercial e os íons terras raras (TR) La^{3+} e Y^{3+} . A metodologia utilizada segue a de trabalhos anteriores, realizados por nosso grupo de pesquisa, que obtiveram novos materiais a partir da reação entre GMS e íons TR. Esta metodologia produziu materiais transparentes, higroscópicos, com alta viscosidade. Inicialmente foram escolhidas as proporções 1:1 entre o TR (La^{3+} ou Y^{3+}) e o ligante (GMS), para as análises de estrutura e propriedades. Posteriormente, foi adicionada aos materiais uma pequena quantidade (10%) de íon európio (Eu^{3+}), com o objetivo de atribuir luminescência ao material. Para as caracterizações foram utilizadas medidas de reologia e a espectroscopia vibracional (infravermelho e Raman). Através dos estudos reológicos observou-se que os parâmetros de viscosidade e elasticidade variam à medida que a tensão externa é aplicada, caracterizando o material como um fluido não-Newtoniano. A análise da variação do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') determinou que para altas frequências de oscilação o sistema atinge equilíbrio, e para baixas frequências o sistema se mantém em evolução. Além disso, notou-se que apesar de apresentar elasticidade, a mesma não é superior à viscosidade, não havendo ponto de gelação. Sendo assim, o material não pode ser classificado como um gel. Os espectros na região do infravermelho e espectros Raman apresentaram semelhança em todas as amostras, variando minimamente nos espectros dos materiais contendo ítrio. Isso sugere que a coordenação entre os íons TR e o GMS ocorre de forma semelhante.

Palavras chaves: Glutamato monossódico; Terras raras; Espectroscopia; Reologia.

ABSTRACT

In the present work, syntheses of materials formed from commercial monosodium glutamate (GMS) and rare earth ions (RE) La^{3+} and Y^{3+} were performed. The methodology used follows that of previous works, carried out by our research group, which obtained new materials from the reaction between GMS and RE ions. This methodology produced transparent, hygroscopic materials with high viscosity. Initially, the 1:1 ratios between TR (La^{3+} or Y^{3+}) and the ligand (GMS) were chosen for the structure and properties analyses. Subsequently, a small amount (10%) of europium ion (Eu^{3+}) was added to the materials, with the aim of attributing luminescence to the material. For the characterizations rheology measurements and vibrational spectroscopy (infrared and Raman) were used. Through rheological studies it was observed that the viscosity and elasticity parameters vary as the external stress is applied, characterizing the material as a non-Newtonian fluid. The analysis of frequency as a function of storage modulus (G') and loss modulus (G'') determined that for high frequencies the system reaches equilibrium, and for low frequencies the system keeps evolving. In addition, it was noted that despite having elasticity, it is not superior to viscosity, with no freezing point. Therefore, the material cannot be classified as a gel. Infrared spectra and Raman spectra were similar in all samples, with minimal variation in the spectra of materials containing yttrium. This suggests that coordination between RE ions and GMS occurs in a similar way.

Keywords: Monosodium glutamate; Rare earths; Spectroscopy; Rheology.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Principais aplicações das terras raras.	11
Figura 2 - Estruturas do ácido glutâmico e glutamato monossódico.	15
Figura 3 - Espectro eletromagnético e a excitação molecular.	17
Figura 4 - Tipos de vibrações moleculares.	18
Figura 5 - Espalhamento de radiação eletromagnética.	19
Figura 6 - Esquema dos processos de luminescência: (a) fluorescência e (b) fosforescência. Os níveis vibracionais não são mostrados.	20
Figura 7 - Modelo das duas placas para calcular tensão de cisalhamento.	22
Figura 8 - Modelo de duas placas para calcular taxa de cisalhamento.	22
Figura 9 - Curvas de fluxo de diferentes fluidos.	24
Figura 10 - Geometrias utilizadas em reômetros rotacionais para produzir fluxo de cisalhamento: (a) geometria Couette; (b) geometria cone e placa; (c) geometria de placas paralelas.	25
Figura 11 - (a) Amostra depositada na placa inferior do reômetro. (b) Levantamento da placa superior para verificação de posicionamento da amostra.	28
Figura 12 - Aspectos dos materiais sintetizados no procedimento 1 para material contendo lantânio e para material contendo ítrio.	30
Figura 13 - Gráfico em escala logarítmica dos coeficientes G' e G'' em função do tempo de reação do sistema. Material à base de GMS contendo íon lantânio.	31

Figura 14 - Gráfico em escala logarítmica que apresenta coeficientes G' e G'' em função da tensão de cisalhamento. 32

Figura 15 - Espectros no infravermelho referentes às amostras contendo GMS e íons terras raras. O espectro do GMS foi obtido de VALENÇA, 2019. 33

Figura 16 - Espectros Raman referentes às amostras de materiais sintetizados e GMS. 34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Configuração eletrônica e raios iônicos dos elementos TR.	12
Tabela 2 – Reagentes e quantidades utilizadas nos procedimentos descritos.	27
Tabela 3 - Descrição das quantidades na síntese do material contendo lantânio ou ítrio e 10% de európio.	27
Tabela 4 - Espalhamento Raman do GMS e sua atribuição provisória.	34

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIACOES

TR	Terras raras
GMS	Glutamato monossódico
IR	Infravermelho
PA	Para análise
pH	Potencial hidrogeniônico
Def.	Deformação
GMS-La	Material contendo glutamato monossódico e lantânio
GMS-Y	Material contendo glutamato monossódico e itrio
GMS-La-Eu_{10%}	Material contendo glutamato monossódico, lantânio e 10% de európio
GMS-La-Y_{10%}	Material contendo glutamato monossódico, itrio e 10% de európio.
DF	Departamento de Física
DQF	Departamento de Química Fundamental
UFPE	Universidade Federal de Pernambuco

SUMÁRIO

2. OBJETIVOS	9
3.1 TERRAS RARAS	10
3.1.1 ÍTRIO	13
3.1.2 LANTÂNIO	13
3.1.3 EURÓPIO	14
3.2 GLUTAMATO MONOSSÓDICO	14
3.3 TRABALHOS ENVOLVENDO GLUTAMATO MONOSSÓDICO E ÍONS TERRAS RARAS	15
3.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL	16
3.4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	17
3.4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN	18
3.5 LUMINESCÊNCIA	19
3.6 REOLOGIA	20
4.2 SÍNTESES DO CLORETO DE EURÓPIO	26
4.3 SÍNTESES DOS MATERIAIS A BASE DE GMS	26
4.4 SÍNTESES DO MATERIAL DE LANTÂNIO OU ÍTRIO CONTENDO EURÓPIO 10 %	27
4.5 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS	28
4.5.1 ANÁLISES REOLÓGICAS	28
4.5.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL DO INFRAVERMELHO	29
4.5.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN	29
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	30
5.1 SINTESE DO MATERIAL A BASE DE GMS CONTENDO LANTÂNIO E ÍTRIO	30
5.2 ANÁLISES REOLÓGICAS	30
5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO	33
5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN	33
6. CONCLUSÕES	36
7. PERSPECTIVAS	37
8. REFERÊNCIAS	38

1. INTRODUÇÃO

A reologia é uma área da físico-química que estuda o comportamento deformacional de sistemas submetidos a estresses e variações termodinâmicas. O termo “reologia” origina-se do grego “rhein”, que significa “fluir”. Portanto, reologia significa literalmente a ciência do fluxo (MEZGER, 2011). A reologia é utilizada frequentemente para monitorar as propriedades dos materiais, podendo ser usada no controle de qualidade ou para categorizar substâncias desconhecidas (MORRISON, 2001). Os estudos reológicos apresentam grande importância para diversos setores industriais, como a engenharia, petroquímica, produção de cosméticos e indústria alimentícia.

Os terras raras (TR) formam um conjunto de 17 elementos, que incluem os lantanídeos (La-Lu), bem como o ítrio (Y) e o escândio (Sc) (FILHO e SERRA, 2014). O uso de elementos terras raras em materiais vem despertando o interesse dos cientistas pela sua ampla gama de aplicações, relacionadas à suas propriedades eletrônicas, magnéticas e ópticas.

Esses elementos encontram-se geralmente como íons trivalentes (TR^{+3}) e muitos apresentam transições eletrônicas que dão origem a propriedades luminescentes. Esta é a propriedade mais explorada dos íons TR. Devido a isto, os elementos terras raras desempenham papel proeminente nas tecnologias de iluminação, como diodos emissores de luz (LED), em sensores e em lasers (ARMELAO, 2010).

O glutamato monossódico (GMS) é um sal derivado do ácido glutâmico ($C_5H_9NO_4$), um aminoácido não essencial encontrado naturalmente em alguns alimentos. O GMS possibilita a síntese de um composto com comportamento de gel, quando combinado com íons TR. Esses materiais foram inicialmente reportados por nosso grupo, tendo sido estudados por métodos reológicos e espectroscópicos (RIOS, 2018; RIOS et al., 2018; VALENÇA, 2019; SANTOS, 2019).

Neste trabalho, demos continuidade a esses estudos. Obtivemos materiais a partir de misturas de GMS com os íons La^{3+} ou Y^{3+} . Para entendimento da composição e comportamento estrutural do material, foram realizadas caracterizações como o estudo da reologia e análises por espectroscopia vibracional.

2. OBJETIVOS

O principal objetivo desse trabalho consiste em realizar o estudo reológico e espectroscópico de materiais a base de glutamato monossódico contendo íons terras raras.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFIOS

- Preparar materiais à base de glutamato e íons lantânio (La^{3+});
- Preparar materiais à base glutamato com íons ítrio (Y^{3+});
- Avaliar a estrutura e comportamento dos materiais utilizando análise de propriedades reológicas;
- Estudar a estrutura dos materiais através da técnica de espectroscopia vibracional;
- Preparar materiais de glutamato-ítrio e glutamato-lantânio contendo pequenas quantidades de íons európio (Eu^{3+});
- Investigar as propriedades luminescentes desses materiais.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 TERRAS RARAS

Os terras raras (TR) correspondem a uma coleção de dezessete elementos da tabela periódica, incluindo os lantanídeos (elementos com número atômico entre $Z=57$, lantânio, e $Z=71$, lutécio), o escândio ($Z=21$) e o ítrio ($Z=39$) (FILHO e SERRA, 2014). Embora denominados terras raras, esses elementos estão amplamente distribuídos na crosta terrestre em diferentes abundâncias individuais (GORDON et al., 2002; CONNELLY et al., 2005; QUIRINO, 2007; SILVA, 2019). Em relação a outros elementos, sua abundância na natureza é consideravelmente alta. Lantânio, cério e neodímio, por exemplo, são encontrados em maiores concentrações que o cobalto, níquel e chumbo (FILHO e SERRA, 2014).

Os TR ocorrem na forma de óxidos em minerais e rochas, e devido a semelhanças em suas propriedades físicas e químicas, são difíceis de separar uns dos outros. O termo “terras raras”, até o início do século XIX, era utilizado para se referir aos óxidos metálicos de uma forma geral. Só posteriormente o termo passou a se referir a um conjunto específico de elementos (MEHMOOD, 2018).

Esses elementos são ingredientes essenciais para muitas tecnologias de ponta, por possuírem amplas aplicações baseadas, de maneira geral, na exploração das propriedades catalíticas, metalúrgicas, magnéticas e ópticas (FILHO, SERRA, 2014). Entre as aplicações mais frequentes dos TR (Figura 1) estão a catálise, craqueamento de petróleo, ímãs permanentes e luminóforos.

Figura 1 - Principais aplicações dos terras raras.



Fonte: Adaptado de Filho e Serra (2014).

Essas propriedades estão associadas às suas configurações eletrônicas e seus tamanhos. Todos esses elementos, com exceção dos elementos escândio e ítrio, possuem a configuração base do gás nobre xenônio, $[Xe]4f^n 5d^1 6s^2$ (La, Gd, Lu, onde, $n = 0, 7$ e 14) ou $[Xe]4f^n 6s^2$ (demais lantanídeos) (QUIRINO, 2007; SOUZA, 2013). Predominantemente, os TR se encontram como íons trivalentes (TR^{+3}), estado de oxidação mais comum e o mais estável termodinamicamente (MARTINS e ISOLANI, 2005).

Parte da química dos TR^{+3} pode ser explicada em função do fenômeno da contração lantanídica, que consiste na diminuição maior do que esperado nos raios iônicos, à medida que o número atômico aumenta (Tabela 1). O fenômeno ocorre devido ao efeito eletrostático associado ao aumento da carga nuclear, pois a blindagem de um elétron 4f por outros elétrons da mesma subcamada é imperfeita, causando uma diminuição no volume da configuração 4f (FILHO e SERRA, 2014; ROJANO, 2016; SANTOS, 2019; VALENÇA, 2019). Assim, o La^{3+} , que possui o menor número atômico (57) entre os lantanídeos, possui o maior raio iônico (1,16 Å). O Lu^{3+} , por sua vez, possui o maior número atômico (79) e o menor raio (0,848 Å), equivalendo a uma diminuição de cerca de 20% (SOUZA, 2013. ROJANO, 2016).

Tabela 1 - Configuração eletrônica e raios iônicos dos elementos TR.

Elemento	Número atômico	Configuração	
		eletrônica do íon trivalente	Raio do íon trivalente (Å)
Sc	21	[Ar] 3d ⁰	0.68
Y	39	[Kr] 4d ⁰	0.88
La	57	[Xe] 4f ⁰	1.16
Ce	58	[Xe] 4f ¹	1.03
Pr	59	[Xe] 4f ²	1.01
Nd	60	[Xe] 4f ³	0.99
Pm	61	[Xe] 4f ⁴	0.98
Sm	62	[Xe] 4f ⁵	0.96
Eu	63	[Xe] 4f ⁶	0.95
Gd	64	[Xe] 4f ⁷	0.94
Tb	65	[Xe] 4f ⁸	0.92
Dy	66	[Xe] 4f ⁹	0.91
Ho	67	[Xe] 4f ¹⁰	0.89
Er	68	[Xe] 4f ¹¹	0.88
Tm	68	[Xe] 4f ¹²	0.87
Yb	70	[Xe] 4f ¹³	0.86
Lu	71	[Xe] 4f ¹⁴	0.85

Fonte: Adaptado de Santos (2019).

Luminescência é talvez a característica mais conhecida e explorada dos íons TR, embora não ocorra no Sc³⁺, Y³⁺, La³⁺ e Lu³⁺. A luminescência é o processo que envolve absorção de energia e seguidamente a emissão de radiação eletromagnética (SKOOG, 2006). A absorção consiste na promoção de elétrons a níveis mais energéticos (excitação). Uma vez excitado, o elétron sofre algum tipo de relaxação retornando ao seu nível de energia mais baixo e liberando o excesso de energia absorvida em forma de luz ou calor (SKOOG, 2006; RIOS, 2018). Quando ocorre a emissão de luz, a transição eletrônica é dita radiativa. No caso de relaxação não radiativa, a energia é liberada na forma de calor (RIOS, 2019).

A luminescência em íons TR ocorre devido às transições eletrônicas dentro da subcamada 4f (MARTINS e ISOLANI, 2005). Pela regra de seleção de Laporte, a transição 4f-4f é proibida, o que provoca transições caracterizadas por tempos de vida longos (SANTOS, 2019). Nesta transição, os espectros apresentam bandas de

absorção estreitas. Por outro lado, a transição 4f-5d apresenta espectros com bandas mais intensas e geralmente mais largas que as transições 4f-4f (MARTINS e ISOLANI, 2005; SANTOS, 2019).

Os íons TR podem proporcionar emissões desde o infravermelho, até o ultravioleta, sendo que muitas ocorrem no visível (QUIRINO, 2007). Apenas íons com camadas parcialmente preenchidas exibem propriedades luminescentes. Os íons TR que apresentam a camada 4f vazia ou completa (Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} e Lu^{3+}) não apresentam luminescência, visto que não é possível realizar os processos de excitação e emissão de energia nos níveis eletrônicos.

3.1.1 ÍTRIO

O ítrio (Y) é o elemento de número atômico 39, encontrado na maioria dos minerais de terras raras. Seu nome é devido à cidade sueca de “Ytterby”, onde foi descoberto em 1843 (LIMA et al., 2019). Possui ampla aplicação industrial, sendo frequentemente utilizado como aditivo em ligas metálicas, como catalisador, e para produzir fósforos e supercondutores.

Além disso, o Y apresenta maior afinidade termodinâmica pelo oxigênio, característica de grande importância para a maioria de suas aplicações. O óxido de ítrio (Y_2O_3), sólido de coloração branca, é o óxido de TR mais frequentemente utilizado (FERREIRA, 2013). Pode ser usado em cerâmicas, como cadinhos para fundição de metais reativos, pois tem alto ponto de fusão e resistência a choques térmicos. É também usado para produzir granada de ítrio e ferro, que formam filtros de micro-ondas, entre outras aplicações (AZOM, 2002).

3.1.2 LANTÂNIO

O elemento lantânio (La), cujo nome deriva do grego lanthanein e significa “escondido”, foi descoberto em 1839. O lantânio é um metal prateado, dúctil, maleável e macio o suficiente para ser cortado com uma faca. Possui número atômico 57, é um dos TR mais reativos e seus usos são um tanto limitados pela rapidez com que se oxida em temperatura ambiente para formar La_2O_3 (THOUGHT CO, 2019). Na forma de óxido, material sólido branco, o lantânio pode ser utilizado

como aditivo em vidros especiais, melhorando suas propriedades ópticas e tornando o vidro mais resistente.

O lantânio é amplamente utilizado como componente na fabricação de ligas metálicas e fósforos, no refino do petróleo, em cristais de laser, em sistemas de exaustão de veículos, entre outros, sendo sua principal aplicação em catalisadores de craqueamento (FERREIRA, 2013).

3.1.3 EURÓPIO

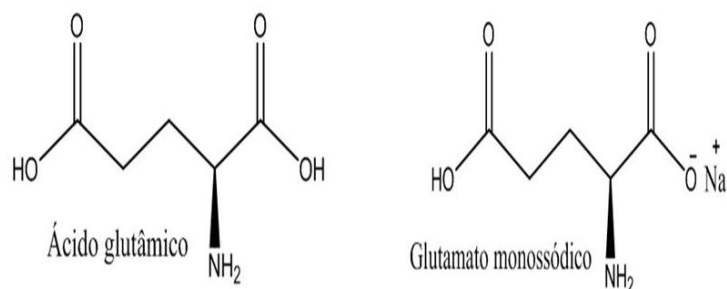
Európio (Eu), cujo nome é em homenagem ao continente europeu, foi descoberto em 1901 (LIMA et al, 2019). Possui número atômico igual a 63, é um metal duro, de coloração prateada, e oxida facilmente ao entrar em contato com o ar (THOUGHT CO, 2019). O íon Eu^{+3} é paramagnético, devido a sua configuração eletrônica com elétrons desemparelhados. Além disso, apresenta forte luminescência na região visível, principal propriedade para a maioria de suas aplicações.

A excitação do átomo de európio por absorção de radiação ultravioleta pode resultar em transições de níveis de energia gerando uma emissão luminescente (FERREIRA, 2013). Essa emissão cria os fósforos vermelhos utilizados em algumas televisões coloridas, telas de computadores e lâmpadas fluorescentes, reduzindo o consumo de energia em até 75% em relação às lâmpadas incandescentes (HURST, 2010).

3.2 GLUTAMATO MONOSSÓDICO

O glutamato monossódico (GMS) é o sal de sódio derivado do ácido glutâmico ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$), um aminoácido não essencial amplamente encontrado na natureza (CARVALHO, 2011). Os aminoácidos são componentes estruturais básicos das proteínas e se ligam através de ligações peptídicas. Essas ligações ocorrem quando um grupo carboxilato de uma molécula se liga ao grupo amino da outra, havendo liberação de uma molécula de água (BRUICE, 2006). No ácido glutâmico ocorre a desprotonação da hidroxila próxima à amina, dando origem ao GMS, como mostrado na Figura 2 (RIOS, 2018).

Figura 2 - Estruturas do ácido glutâmico e glutamato monossódico.



Fonte: Adaptado de Santos (2019).

O GMS é amplamente utilizado como aditivo alimentar, substância que é adicionada ao alimento com o objetivo de melhorar sua palatabilidade. A eficiência do GMS como aditivo é devido a sua harmonização com os sabores salino, ácido, doce e amargo (RODRÍGUEZ, 2003). A harmonização está associada à capacidade do GMS de realçar o gosto diferenciado dos alimentos, sabor que é reconhecido como umami (em japonês significa gosto saboroso e agradável). O sabor umami foi descoberto em 1908 pelo cientista japonês Kikunae Ikeda. O resultado de sua pesquisa apresentou a grande importância comercial do GMS. Posteriormente, no ano de 1909, fundou-se a empresa AJI-NO-MOTO, cujo nome significa “essência do sabor” (RIOS, 2018). A companhia é líder mundial na produção e comercialização do GMS.

O glutamato é comercializado em forma de cristais brancos com extrema solubilidade em água (SANTOS, 2019). Inicialmente, a síntese do GMS era realizada a partir da hidrólise de proteínas, procedimento considerado caro e complexo (VALENÇA, 2019). Atualmente, a produção desse aditivo envolve processos fermentativos a partir da cana-de-açúcar, método que apresenta baixo custo e rendimentos elevados (CARVALHO, 2011).

3.3 TRABALHOS ENVOLVENDO GLUTAMATO MONOSSÓDICO E ÍONS TERRAS RARAS

Rios (2018), em sua tese de doutorado, realizou a síntese de materiais luminescentes com comportamento de gel à base de glutamato monossódico (GMS) e neodímio, um íon terra rara. As amostras foram preparadas por dissolução em água seguida de aquecimento contínuo, até o material apresentar comportamento viscoso. Realizou-se estudo da espectroscopia do material para análise da composição e também um estudo reológico preliminar para entender seu comportamento quando submetido a deformações.

Os resultados dos estudos espectroscópicos Raman e infravermelho confirmaram a presença de íons carboxilatos e NH_3^+ , provenientes do GMS. A espectroscopia de fotoluminescência mostrou a emissão por parte da matriz composta de íons TR. No estudo reológico foi observado um aumento na viscosidade à medida que a deformação aumentava, possibilitando a classificação do material como fluido não-Newtoniano.

Santos e Valença, em 2019 deram continuidade aos estudos de materiais a base de GMS. Santos (2019), em sua dissertação de mestrado, sintetizou um material combinando o GMS com íons neodímio, térbio e lantânio. Foram realizadas análises espectroscópicas utilizando a técnica da fotoluminescência para compreender a composição e comportamento do material. Além disso, Santos propôs uma possível estrutura de coordenação ocorrendo entre o íon TR com o GMS, a partir das medidas de espectroscopia no infravermelho.

Valença (2019) repetiu algumas análises realizadas em 2018 por Rios com o íon neodímio, e ampliou a síntese de materiais a base de GMS, dessa vez com íon ítrio e também íon európio, investigando propriedades luminescentes dos materiais. Repetiu algumas proporções determinadas por Rios e realizou a sua otimização, reduzindo a quantidade de cloreto metálico gerado como subproduto. Os resultados das análises espectroscópicas mostraram comportamento semelhante ao material do trabalho anterior, mesmo alterando o íon metálico e as suas quantidades.

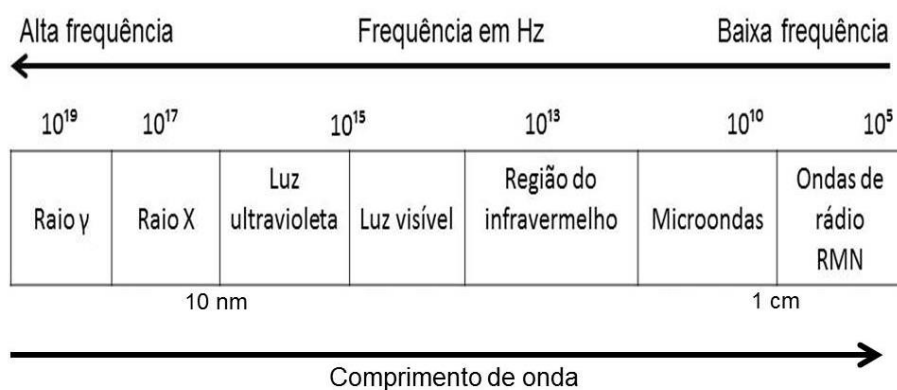
3.4 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

A espectroscopia é uma técnica experimental que permite a caracterização da estrutura molecular da matéria, dos níveis de energia dos átomos e da interação da molécula com seus vizinhos. Essas informações resultam de estudos a partir de

espectros de emissão e/ou absorção quando a radiação eletromagnética interage com a matéria (ALCÂNTARA JUNIOR, 2002).

Quando uma radiação incide sobre um corpo, pode ocorrer a transição entre seus estados energéticos. De acordo com a região em que a radiação incidente se encontrar (Figura 3), ocorrem tipos distintos de transições, como as rotacionais, vibracionais e eletrônicas (ANDRADE, 2019). As energias das transições rotacionais estão situadas na região de micro-ondas, as vibracionais na região do infravermelho e as eletrônicas no ultravioleta ou visível (SALA, 2008).

Figura 3 - Espectro eletromagnético.



Fonte: Adaptado de Bruice (2006).

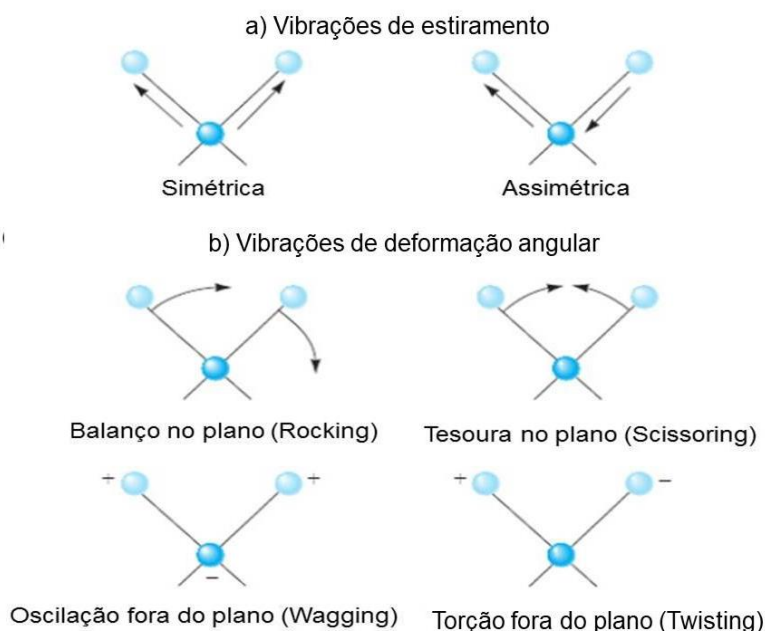
A espectroscopia vibracional tem como objetivo obter informações acerca da geometria e natureza das ligações químicas da molécula, a partir dos estudos das transições vibracionais existentes. Apresentam como principais técnicas o infravermelho (IR) e a espectroscopia Raman (espalhamento Raman).

3.4.1 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

A espectroscopia no infravermelho (IV) possui uma extensa série de aplicações, desde as análises de pequenas moléculas até análises de moléculas complexas em células e tecidos (BERTHOMIEU e HIENERWADEL, 2009). As moléculas, ao absorverem radiação no IV, são excitadas para atingir um estado mais energético (PAVIA, 2010). Para que a absorção ocorra, a fonte precisa emitir radiação nas frequências correspondentes às frequências vibracionais naturais da molécula. A energia absorvida serve para aumentar a amplitude dos movimentos vibracionais das ligações da molécula (SKOOG, 2005).

As vibrações moleculares podem ser classificadas em estiramentos ou deformações angulares (Figura 4). As vibrações de estiramento são o aumento e diminuição da distância internuclear dos átomos envolvidos na ligação. Há dois modos de estiramento: estiramento assimétrico e estiramento simétrico. As vibrações angulares ocorrem quando há mudança de ângulo de ligação na molécula ou o movimento de um grupo atômico em relação ao restante da molécula (FORATO et al., 2010). Podem ser divididas em deformação no plano (*rocking*), deformação tesoura no plano (*scissoring*), oscilação fora do plano (*wagging*) e torção fora do plano (*twisting*) (SKOOG, 2005).

Figura 4 - Tipos de vibrações moleculares.



Fonte: Adaptado de Skoog (2005).

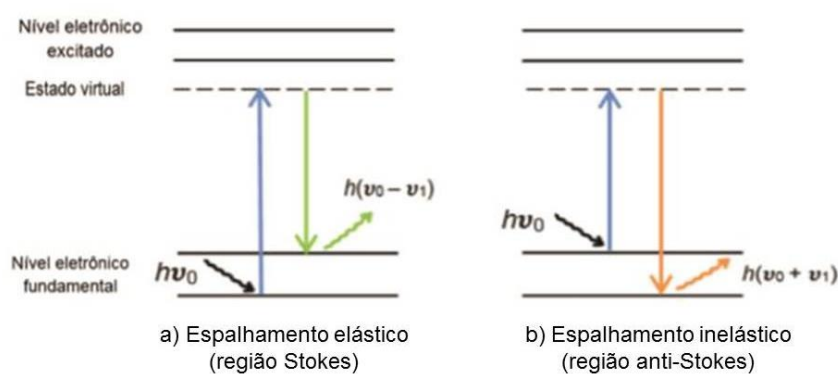
Para realização das análises moleculares, um feixe de radiação infravermelha é aplicado à amostra e a quantidade de energia transmitida é registrada. A faixa do infravermelho ocorre entre o visível e o microondas, porém a região de maior interesse ocorre entre 400 e 4000 cm^{-1} (SKOOG, 2005).

3.4.2 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Assim como a espectroscopia do infravermelho, a espectroscopia Raman também utiliza a interação da molécula com a luz incidente, que pode ser monocromática e na região do visível. Neste caso, os processos físicos envolvidos

são diferentes. Na espectroscopia Raman a radiação interage com a matéria por meio de processos de espalhamento (ALCÂNTARA JUNIOR, 2002). Nessa interação, a luz (fótons) incidente excita a molécula que está inicialmente no nível eletrônico fundamental para o estado intermediário, no qual se recupera rapidamente de duas possíveis formas: a molécula absorve energia e a radiação espalhada apresenta frequência menor que a radiação incidente, processo denominado Stokes (Figura 5a). Se a molécula já está no seu estado excitado e a frequência da radiação espalhada for maior que a radiação incidente, denomina-se anti-Stokes (Figura 5b) (SKOOG, 2005; RODRIGUES e GALZERANI, 2012).

Figura 5 - Espalhamento de radiação eletromagnética.



Fonte: Adaptado de Andrade (2019).

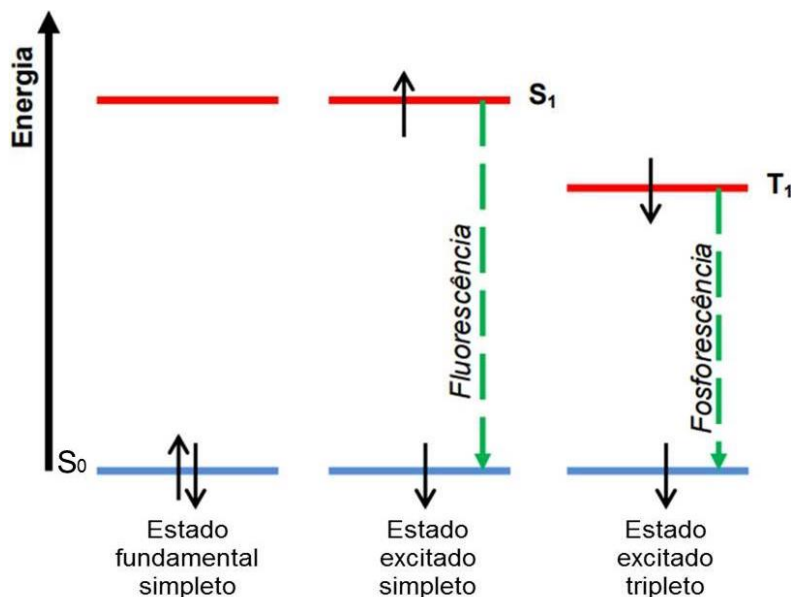
3.5 LUMINESCÊNCIA

A espectroscopia de luminescência envolve processos de absorção de energia e a emissão de radiação eletromagnética na região do visível ou ultravioleta. De acordo com a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), a luminescência é definida como processo de emissão espontânea de radiação de uma substância em estado excitado, seja ele eletrônico ou vibracional (ELGELMANN, 2012). A luminescência é dividida em fluorescência e fosforescência (Figura 6), dependendo da natureza do estado excitado envolvido no processo (COELHO, 2004). No processo de fluorescência os estados eletrônicos final e inicial apresentam mesma multiplicidade. De acordo com a regra de seleção espectroscópica, transições que ocorrem sem mudança de estado de spin (por exemplo, tanto o estado inicial como o final são simpletos) são consideradas

permitidas. Já na fosforescência, os estados inicial e final têm spins com multiplicidades diferentes (ATVARS e MARTELLI, 2002). Transições onde ocorre a mudança de estado total de spins (por exemplo, tripleto-singlete) são consideradas proibidas.

Por causa dessa regra de seleção, a transição de decaimento entre os estados de multiplicidade diferentes tem menor probabilidade, e a fosforescência apresenta estado de excitação com maior tempo de vida em relação à fluorescência (ENGELMANN, 2012). A emissão pode ocorrer por minutos ou até por horas após o momento da excitação (SKOOG, 2005). Por outro lado, o processo de emissão na fluorescência se completa em cerca de 10^{-5} s (ou menos) depois da irradiação (SKOOG, 2005).

Figura 6 - Esquema dos processos de luminescência: (a) fluorescência e (b) fosforescência. Os níveis vibracionais não são mostrados.



Fonte: Adaptado de Engelmann (2012).

3.6 REOLOGIA

Reologia é a área da físico-química que estuda a deformação e escoamento de materiais quando submetidos a tensões externas (MEZGER, 2013). Os materiais podem ser classificados como sólidos ou como fluidos (líquidos e gases). A diferença entre as classificações está no tipo de resposta das substâncias quando

submetidas a um esforço (BARRA, 2000). Os sólidos apresentam deformação proporcional à tensão aplicada (MENEZES, 2013). Por outro lado, os fluidos são sistemas que se deformam continuamente sob a aplicação de uma tensão, não importando o quão pequeno seja o seu valor (FOX et al., 2014).

Os estudos reológicos são frequentemente utilizados nas indústrias alimentícia, farmacêutica, petroquímica, entre outras (MORRISON, 2001). A análise do comportamento de materiais em diferentes situações e estímulos ajuda a evitar situações indesejáveis como, por exemplo, a criação de uma tinta que não adere bem à parede, ou um produto de beleza que não apresenta uma boa fixação na pele, ou até mesmo um alimento que não esteja na textura adequada (SILVA, 2018).

As principais propriedades estudadas pela reologia são a viscosidade e a elasticidade. A viscosidade é o parâmetro de resistência de um fluido quando submetido a uma tensão (SILVA, 2019). A elasticidade é a capacidade de deformação (reversível) causada pela ação de uma força externa. Podem ser medidas a partir de três modos principais de deformação. Na compressão, as forças são aplicadas no mesmo sentido, provocando o encurtamento do material. Na tração, a solicitação tende a alongar a substância no sentido em que a força é aplicada. Por fim, a tensão de cisalhamento, que é o modo de deformação mais comum na reologia, age tangencialmente à superfície do material. A tensão de cisalhamento pode ser definida matematicamente de acordo com a equação 1:

$$\tau = F/A \quad (1)$$

em que τ corresponde à tensão de cisalhamento (Pa), F é a força necessária para provocar uma deformação (N) e A é a unidade de área exposta ao cisalhamento (m^2).

O modelo de duas placas (Figura 7) pode ser usado para explicar com eficiência como se aplica a tensão de cisalhamento. A amostra é inserida entre duas placas, onde a placa superior é posta em movimento e a placa inferior permanece estacionária.

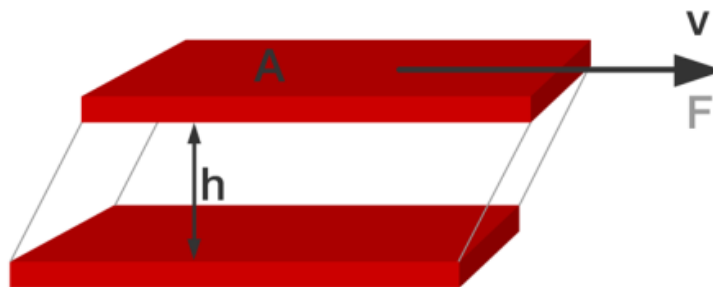
Figura 7 - Modelo das duas placas para calcular tensão de cisalhamento.



Fonte: <https://wiki.anton-paar.com/br-pt/conceitobasicodeviscosimetria/>

Uma força é aplicada na placa superior, provocando deslocamento. A movimentação da placa gera um gradiente de velocidade que é definido como taxa de cisalhamento ou taxa de deformação (Figura 8).

Figura 8 - Modelo de duas placas para calcular taxa de cisalhamento.



Fonte: <https://wiki.anton-paar.com/br-pt/conceitobasicodeviscosimetria/>

É possível determinar a taxa de cisalhamento segundo a equação 2.

$$\gamma = v/h \quad (2)$$

Nesta equação, γ corresponde à taxa de cisalhamento (s^{-1}), v é a velocidade de deslocamento (m/s) e h é a distância entre as placas (m).

Segundo o experimento de Newton para fluidos ideais, a viscosidade pode ser descrita matematicamente pela razão entre tensão e taxa de cisalhamento (BARRA, 2000). Essa relação é expressa na equação 3,

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

em que η simboliza a viscosidade do fluido (Pa.s).

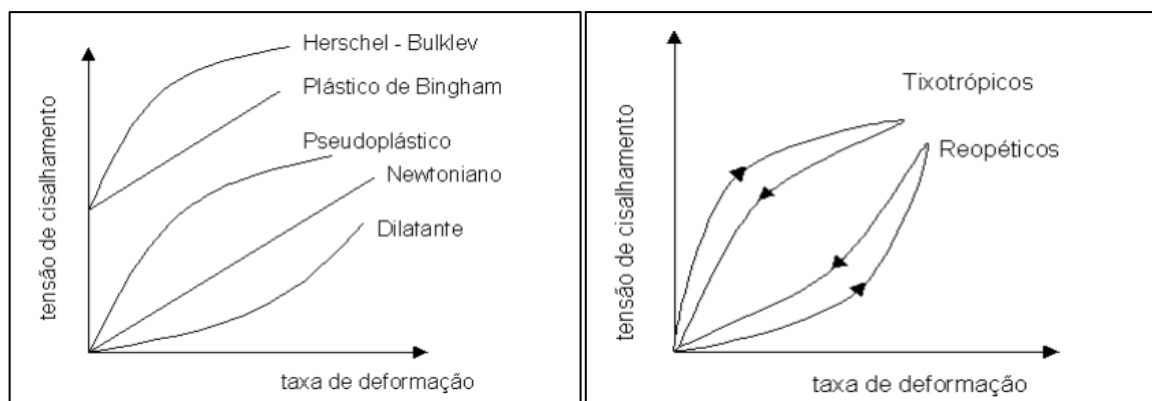
De acordo com o comportamento da viscosidade, os fluidos podem ser classificados em dois grupos:

- Os fluidos Newtonianos são aqueles em que a viscosidade permanece constante, independente da tensão ou taxa de cisalhamento. Exemplos comuns desse tipo de fluidos são a água, o ar e a glicerina (BICALHO, 2015).
- Os fluidos não-Newtonianos são aqueles em que a viscosidade se altera em função da taxa de deformação imposta sobre eles (RIOS, 2018).

Os fluidos não-Newtonianos podem ainda ser divididos em três grupos (Figura 9):

1. Fluidos independentes do tempo ou puramente viscosos. Participam desse grupo os fluidos que apresentam uma relação não linear entre tensão e deformação. São eles:
 - a) Pseudoplásticos: A viscosidade diminui com a aplicação da tensão de cisalhamento.
 - b) Dilatantes: A viscosidade aumenta com a tensão aplicada.
 - c) Plásticos de Bingham: Só terão seu escoamento iniciado caso seja aplicada uma tensão de cisalhamento mínima (LEAL, 2005).
 - d) Herschel-Bulkley: Apresentam uma relação não linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento (SILVA, 2019).
2. Fluidos dependentes do tempo ou puramente elásticos: São fluidos que além de variar sua viscosidade com a tensão, o tempo de aplicação da mesma também irá influenciar o seu comportamento. Podem ser classificados em:
 - a) Reopéticos: Sua viscosidade aumenta durante o tempo de aplicação da tensão.
 - b) Tixotrópicos: Respondem de forma contrária ao estímulo cisalhante, ou seja, sua viscosidade é diminuída (RIOS, 2018).

Figura 9 - Curvas de fluxo de diferentes fluidos.



Fonte: Retirado de Silva (2019).

- 3. Viscoelásticos:** São fluidos que apresentam comportamento intermediário entre os materiais puramente viscosos e os puramente elásticos (COSTA, 2017). Esse tipo de fluido possui uma memória e consegue retornar a sua posição inicial após a retirada da tensão imposta (FOX et al., 2014). Porém, o retorno total não ocorre, por não se tratar de um material elástico perfeito (COSTA, 2017).

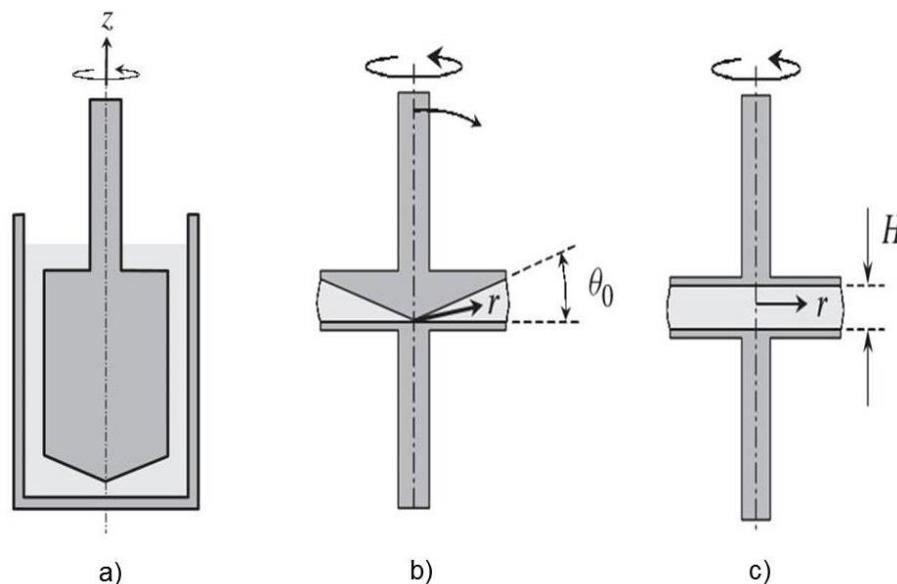
Para avaliações dos fluidos viscoelásticos são necessários dois parâmetros: o módulo elástico, também chamado de módulo de armazenamento (G'), e o módulo viscoso, também conhecido como módulo de perda (G'') (MORRISON, 2001). Materiais que apresentem o módulo de armazenamento maior que o módulo de perda ($G' > G''$), ou seja, um comportamento mais elástico do que viscoso, são chamados de géis (ROSS-MURPHY, 1995).

Um gel é uma suspensão formada por uma rede de partículas interconectadas ou por redes poliméricas expandidas por todo o volume em um líquido, onde a interação do líquido com o sólido induz o aumento da viscosidade da substância (MENEZES, 2013; RIOS, 2018). A formação do gel se dá pela transição chamada sol-gel. Trata-se de um processo onde o sol, suspensão de partículas coloidais em um líquido, se transforma no gel pela formação de ligações entre as partículas, gerando a rede tridimensional (HIRATSUKA, 1995; MEZGER, 2011).

As medidas reológicas são realizadas em um equipamento chamado reômetro, que mede a relação entre a tensão aplicada e a deformação do material analisado. Os reômetros podem medir qualquer substância, porém é necessária a escolha da aparelhagem adequada para uma análise precisa. A partir da medição, é possível determinar a classificação e funções dos materiais (MEZGER, 2014).

Existem diversos tipos de reômetros, sendo os rotacionais utilizados com mais frequência. Além disso, apresentam três versões de geometrias de cisalhamento (Figura 10). As geometrias são escolhidas de acordo com o tipo de fluido, faixa de viscosidade e taxa de deformação. A geometria Couette é ideal para fluidos pouco viscosos e com alta taxa de cisalhamento. Para a geometria cone e placa, o fluido deve apresentar taxa de cisalhamento uniforme. Esta geometria serve para aplicações específicas com amostras em pouca quantidade (BRASEQ, 2017). A geometria de placas paralelas se apresenta mais adequada para fluidos de alta viscosidade (MORRISON, 2001).

Figura 10 - Geometrias utilizadas em reômetros rotacionais para produzir fluxo de cisalhamento. a) Geometria Couette. b) Geometria cone e placa. c) Geometria de placas paralelas.



Fonte: Adaptado de Morrison (2001).

4. EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES

Os materiais utilizados neste trabalho foram:

- 1) Glutamato monossódico comercial, produzido por AJI-NO-MOTO do Brasil ($C_5H_8NO_4Na$, 99,9% de pureza);
- 2) Cloreto de lantânio hexahidratado ($LaCl_3 \cdot 6H_2O$);
- 3) Cloreto de ítrio hexahidratado ($YCl_3 \cdot 6H_2O$);
- 4) Óxido de európio (Eu_2O_3);
- 5) HCl (PA);

Todas as soluções foram preparadas em água ultrapura, obtida no Departamento de Química Fundamental da UFPE.

4.2 SÍNTESE DO CLORETO DE EURÓPIO

A síntese do cloreto de európio foi realizada a partir do óxido de európio. Dissolveu-se 1,5 g de Eu_2O_3 em 5 mL de HCl, completando-se o volume para 50 mL com água. Em seguida, a solução foi aquecida em uma chapa aquecedora, mantendo a temperatura em aproximadamente 98 °C, sob agitação magnética. Durante o aquecimento, foi adicionada água periodicamente para manter o volume da solução, medindo-se o pH até atingir o valor próximo a 5. Ao atingir o pH desejado, a solução foi deixada em temperatura ambiente para a evaporação da água restante.

4.3 SÍNTESE DOS MATERIAIS À BASE DE GMS

Para a síntese dos materiais à base de GMS, dissolveu-se 0,6 g de GMS comercial em 5 mL de água e, em outro recipiente, dissolveu-se 0,6 g de cloreto de TR (YCl_3 , $LaCl_3$ ou $EuCl_3$) em 5 mL de água. Em seguida, as duas soluções foram misturadas e mantidas sob aquecimento (aproximadamente 98 °C) em uma chapa aquecedora, sob agitação magnética, por cerca de 3 h, até o material apresentar comportamento viscoso. A secagem do material foi realizada por evaporação em temperatura ambiente.

Foram realizados 5 procedimentos para o material contendo $LaCl_3$ em proporções e quantidades diferentes representadas na Tabela 2. Para o material contendo YCl_3 , foram realizados 2 procedimentos, em proporções diferentes.

Tabela 2 - Reagentes e quantidades utilizadas nos procedimentos descritos.

Material contendo Lantânio		
Amostra	GMS	LaCl ₃
Procedimento 1	0,6 g	0,6 g
Procedimento 2	0,6 g	0,3 g
Procedimento 3	0,6 g	0,12 g
Procedimento 4	1,2 g	1,2 g
Procedimento 5	1,2 g	0,6 g

Material contendo Ítrio		
Amostra	GMS	YCl ₃
Procedimento 1	0,6 g	0,6 g
Procedimento 2	0,6 g	1,2 g

Fonte: Este trabalho.

4.4 SÍNTESE DO MATERIAL DE LANTÂNIO OU ÍTRIO COM EURÓPIO 10 %

Dissolveu-se 0,6 g de GMS/LaCl_3 em 5 mL de água, e adicionou-se 0,06 g de EuCl_3 , quantidade equivalente a 10 % da quantidade de GMS/LaCl_3 (Tabela 3). Em seguida as soluções foram misturadas e levadas para aquecimento e agitação magnética. A chapa aquecedora manteve a temperatura em aproximadamente 98 °C por 3 h, até apresentar comportamento viscoso.

Tabela 3 - Descrição das quantidades na síntese do material contendo lantânio ou ítrio e 10% de európio.

Amostra	GMS	Lantânio	Ítrio	Európio
GMS/LaCl_3	0,6 g	0,6 g		0,06 g
GMS/YCl_3	0,6 g		0,6 g	0,06 g

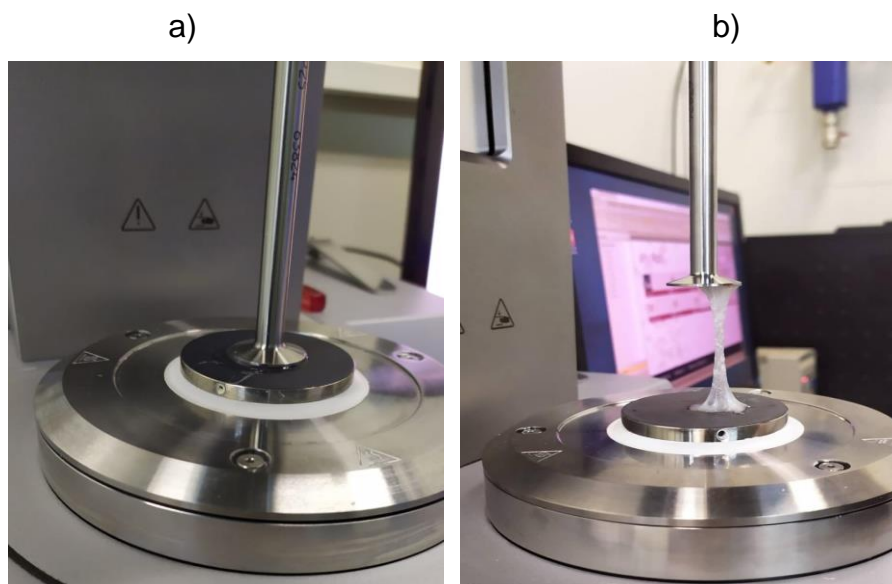
Fonte: Este trabalho.

4.5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.5.1 ANÁLISES REOLÓGICAS

Os ensaios reológicos foram realizados no Laboratório de Reometria e Fluxos Complexos (ReoplexLab) no Departamento de Física (DF) da UFPE, em colaboração com o professor Wilson Barros. As medidas foram realizadas à temperatura de 25 °C em um Reômetro Compacto Modular (MCR-102) rotacional de tensão controlada, fabricado pela Anton Paar, com geometria tipo placas paralela de 25 mm de diâmetro. As placas foram afastadas e adicionou-se o material cuidadosamente na placa inferior do reômetro, assegurando o mínimo de perturbação do sistema. Após adição da amostra, verificou-se seu posicionamento nas placas para que toda a superfície do equipamento tenha contato com o material analisado (Figura 11). As amostras foram analisadas em triplicata com tempos diferentes de repouso: 1 h, 3 h e 7 dias. Foram realizadas medidas no modo de varredura de frequência aplicando tensão (τ) que variou de 0,01 a 100.000 Pa, com frequência de oscilação (ω) constante de 1 Hz e força de 0,03 a 0,04 N.

Figura 11 - (a) Amostra depositada na placa inferior do reômetro. (b) Levantamento da placa superior para verificação de posicionamento da amostra.



Fonte: Este trabalho.

4.5.2 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL

As análises de espectroscopia na região do infravermelho foram realizadas em um espectrômetro no infravermelho por transformada de Fourier modelo IRTracer-100 (Shimadzu, Japão), no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} . As amostras foram analisadas na forma de pó (pastilha de KBr). O estudo foi realizado no Laboratório de Polímeros Não Convencionais (PNC), no DF – UFPE.

4.5.3 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL RAMAN

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro Horiba com laser de diodo emitindo em 671 nm, lente objetiva de 10x, detector modelo IHR320, com faixa de leitura de 150 a 4000 cm^{-1} . As análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia do Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da UFPE. As amostras utilizadas foram previamente secas em chapa aquecedora.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 SÍNTESE DO MATERIAL A BASE DE GMS CONTENDO LANTÂNIO E ÍTRIO

Os materiais sintetizados conforme as metodologias citadas na seção 4.2 apresentaram-se como fluidos viscosos, com alta elasticidade e aspecto esbranquiçado (Figura 12). Todas as soluções expostas à temperatura ambiente recristalizam, após aproximadamente 48 h. Ao adicionar água e aquecer, os materiais redissolveram rapidamente, apresentando novamente aspecto viscoso.

Figura 12 - Aspectos dos materiais sintetizados no procedimento 1 para o material contendo lantânio e para o material contendo ítrio.

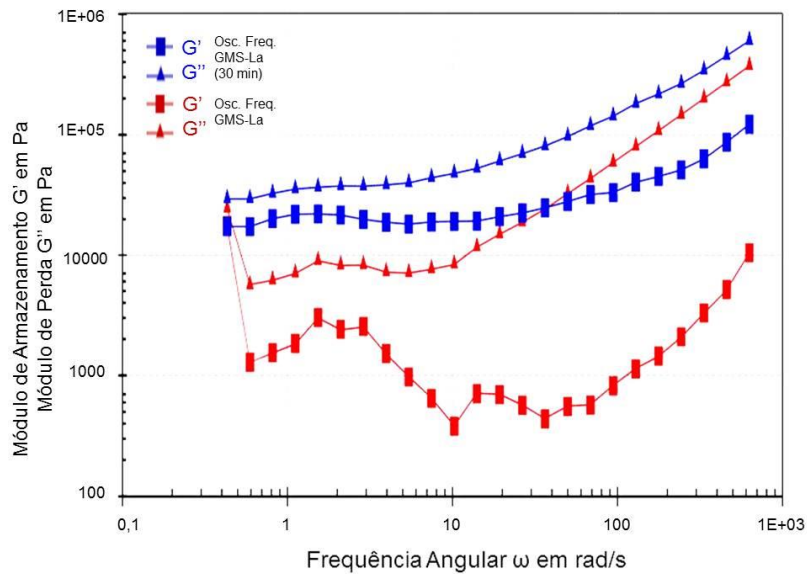


Fonte: Este trabalho.

5.2 ANÁLISES REOLÓGICAS

Foi realizado o estudo de oscilação de tensão de cisalhamento em função da frequência de oscilação, para a avaliação dos parâmetros reológicos. Todas as análises reológicas foram realizadas na amostra sintetizada pelo procedimento 1, contendo GMS e íon lantânio. O gráfico, ilustrado na Figura 13, mostra os coeficientes elástico (G') e viscoso (G'') em diferentes tempos de reação do sistema.

Figura 13 - Gráfico em escala logarítmica dos coeficientes G' e G'' em função do tempo de reação do sistema. Material à base de GMS contendo íon lantânio.



Fonte: Este trabalho.

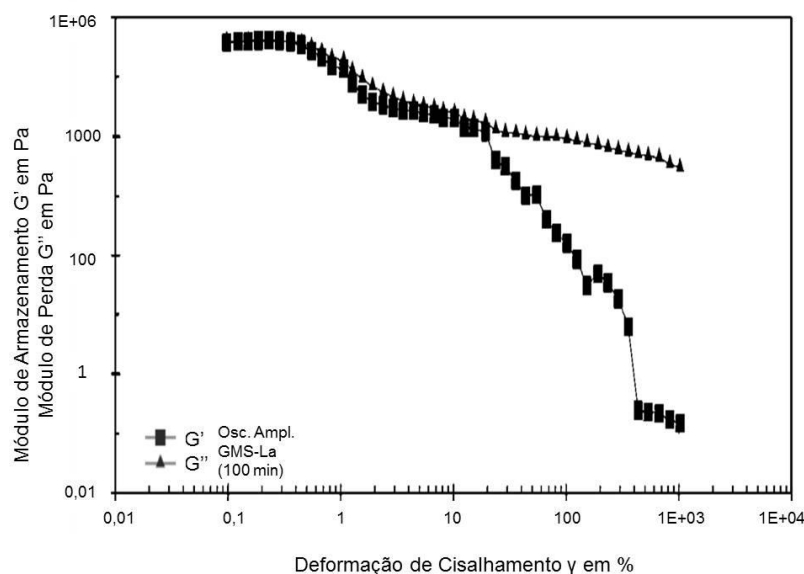
Em vermelho está representado o sistema no estágio inicial da análise, em azul está representado o mesmo material após 30 min de reação. É possível observar que para altas frequências (>10 rad/s), o sistema atinge equilíbrio. Em frequências mais baixas (<10 rad/s), o sistema ainda mantém uma evolução. Essa evolução em baixas frequências corresponde à formação de uma estrutura macroscópica (longo alcance espacial), que é mais demorada que uma estrutura microscópica (curto alcance espacial), já estabilizada no início.

Em todo o intervalo de frequência e durante todo o processo de reação monitorado, é possível observar $G'' > G'$. Isto indica que mesmo havendo a formação de uma estrutura elástica com o aumento do G' , essa estrutura apresenta uma resposta inferior ao G'' , que corresponde à parte dissipativa do sistema (MORRISON, 2001).

Outra forma de avaliar a viscosidade e elasticidade dos materiais é a utilização da função de amplitude de deformação, expressa em %, para uma frequência de oscilação fixa. Este é um estudo que verifica um potencial ponto de colapso na estrutura. O experimento foi realizado no estado final do sistema, após

todo o processo de reação (100 min). G' e G'' se apresentaram praticamente com os mesmos valores. Para um valor de deformação em torno de 10%, a parte elástica colapsa completamente. É possível perceber a sua existência, porém não dominante no comparativo à parte dissipativa, que permanece ativa para valores superiores a 10% de deformação. Na Figura 14 é apresentado o gráfico que relaciona os módulos de armazenamento e módulo de perda em função da deformação de cisalhamento.

Figura 14 - Gráfico em escala logarítmica que apresenta coeficientes G' e G'' em função da deformação de cisalhamento.



Fonte: Este trabalho.

À medida que o sistema sofre aumento de deformação de cisalhamento, a sua viscosidade diminui. Os fluidos podem ser classificados em fluidos Newtonianos ou fluidos não-Newtonianos. Um fluido Newtoniano apresenta viscosidade constante quando submetido à tensão de cisalhamento. Já os fluidos não-Newtonianos apresentam variação da viscosidade em função da deformação de cisalhamento (MORRISON, 2001). Por não possuir viscosidade constante à medida que a tensão é aplicada, o sistema estudado aqui pode ser considerado não-Newtoniano.

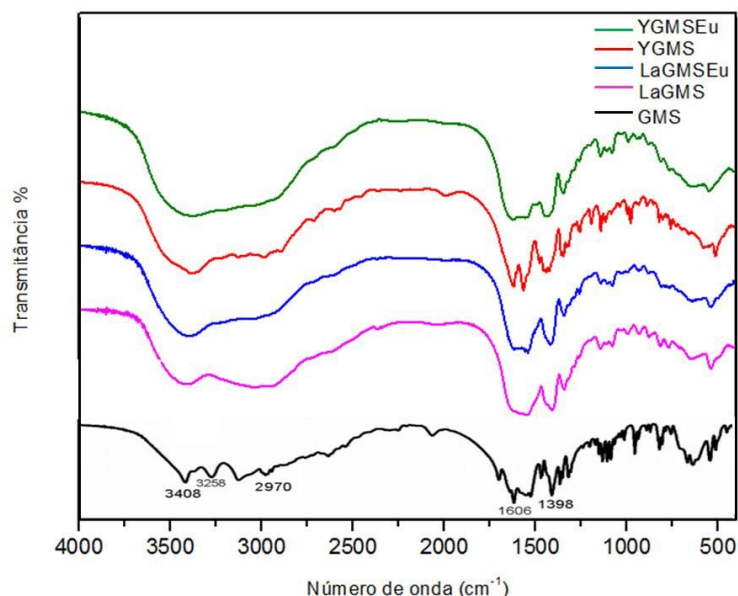
Devido à pandemia por COVID-19 as atividades presenciais na UFPE foram suspensas por aproximadamente um ano, impossibilitando a continuidade dos experimentos. Portanto, as análises reológicas foram realizadas apenas na amostra

do material a base de GMS e íon lantânio, sintetizada no procedimento 1 citado na Tabela 2.

5.3 ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO

Na Figura 15 estão ilustrados os espectros obtidos na região do infravermelho para as amostras contendo GMS-La, GMS-Y, GMS-La-Eu_{10%}, GMS-Y-Eu_{10%}, comparados com o espectro do GMS encontrado na literatura.

Figura 15 - Espectros no infravermelho referentes às amostras contendo GMS e íons terras raras. O espectro do GMS foi obtido de VALENÇA, 2019.



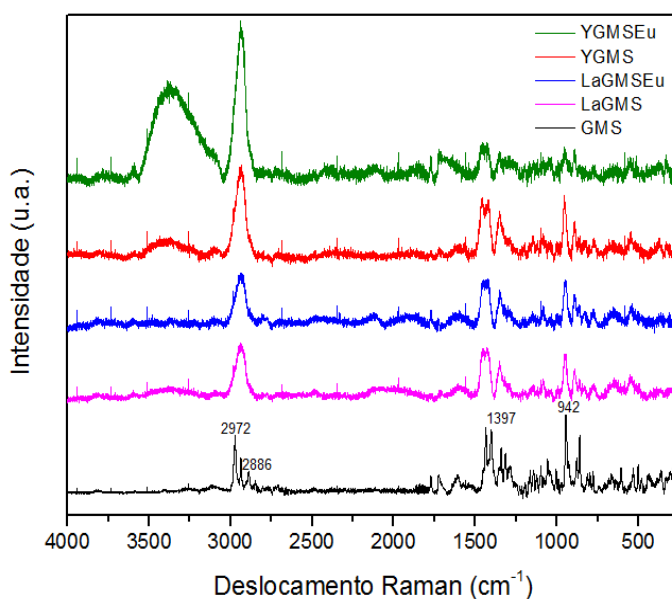
Fonte: Este trabalho.

Os espectros no infravermelho dos materiais sintetizados apresentaram semelhança em todas as amostras. A banda em 3451 cm^{-1} pode ser atribuída ao estiramento O-H, indicando a presença de moléculas de água na amostra (SANTOS, 2019). As bandas de estiramento simétrico e assimétrico para COO^- estão presentes na região 1595 cm^{-1} e 1414 cm^{-1} , respectivamente (RIOS, 2019). O pico em 1340 cm^{-1} pode ser atribuído à deformação para CH (PEICA et al, 2007; VALENÇA, 2019). Além desses, também foi notada nos espectros dos materiais a presença do pico na região 1145 cm^{-1} , que corresponde à deformação para CH_2 (PEICA et al, 2007).

5.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Foram obtidos espectros Raman para GMS (sal), e para os materiais GMS-La, GMS-Y, GMS-La-Eu_{10%} e GMS-Y-Eu_{10%}, representados na Figura 16. O GMS apresenta em sua estrutura dois grupos carboxilatos e uma amina. Os modos de vibração simétrica da ligação N-H, relaxação da ligação C=O e a protonação do -NH₂, em ambientes com pH ácido, são detectados no espectro Raman (PEICA et al, 2007; RIOS, 2018; SANTOS, 2019).

Figura 16 - Espectros Raman referentes às amostras de materiais sintetizados e GMS.



Fonte: Este trabalho.

Os espectros Raman para os materiais com íons TR apresentaram semelhança com o perfil do sal GMS, porém mais alargadas. As atribuições dos sinais aos modos vibracionais correspondentes encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Espalhamento Raman do GMS (sal) e sua atribuição provisória.

Espalhamento Raman	Atribuição vibracional
2973 cm ⁻¹	Estiramento assimétrico (CH ₂)
2938 cm ⁻¹	Estiramento simétrico (CH ₂)
2886 cm ⁻¹	Def. v (CH ₂)
1604 cm ⁻¹	Def. (NH ₃ ⁺)
1402 cm ⁻¹	Estiramento simétrico (COO ⁻)
1339 cm ⁻¹	Def. (CH ₂)

1316 cm ⁻¹	Def. τ (CH ₂)
1282 cm ⁻¹	Def. ω (CH ₂)
1190 cm ⁻¹	Def. (CH ₂)
1160 cm ⁻¹	Def. (CH ₂)
1143 cm ⁻¹	Def. (CH ₂)
1097 cm ⁻¹	Def. ρ (CH ₂)
1160 cm ⁻¹	Def. ρ (NH ₃ ⁺); ν (C – N)
1057 cm ⁻¹	Def. ρ (CH ₂); ν (CC)
1042 cm ⁻¹	Def. ρ (CH ₂)
562 cm ⁻¹	Def. ρ (CH ₂)
815 cm ⁻¹	Def. (CO); def. (N – H)
798 cm ⁻¹	Def. (NH ₂)
775 cm ⁻¹	Def. (COO ⁻)
608 cm ⁻¹	Def. ω (COO ⁻)
533 cm ⁻¹	Def. (HOCC)
436 cm ⁻¹	Def. (OH, CH)

Abreviações: def., deformação; ρ, Rocking; τ, twisting; ν, Scissoring; ω, Wagging.

Fonte: Adaptado de Peica (2007).

O modo de estiramento assimétrico NH₃ aparece em aproximadamente 2970 cm⁻¹ para todas as amostras. Entre 1550 e 1605 cm⁻¹ aparecem picos que correspondem ao alargamento assimétrico do COO⁻. Em 1340 cm⁻¹ observa-se um pico que pode ser atribuído à deformação C-H nas amostras, também observado no espectro na região do infravermelho (PEICA et al, 2007; RIOS, 2018; SANTOS, 2019).

Os espectros apresentaram comportamento semelhante em todas as amostras analisadas. Ainda não é possível determinar a forma de ligação entre o glutamato e o TR⁺³. Os resultados obtidos foram apenas um ponto inicial para análises mais detalhadas acerca da estrutura do material.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho, foi reproduzida a síntese de materiais à base de glutamato monossódico e íons terras raras (La, Y, Eu), relatados anteriormente por membros de nosso grupo de pesquisa. Além disso, foi sintetizado um novo material ainda não reportado na literatura, o material formado por GMS e íon La^{3+} na proporção 1:1. As sínteses desses materiais possibilitaram a observação de um sistema transparente, higroscópico, com alta viscosidade. Também foram realizadas caracterizações reológicas e espectroscópicas preliminares desses materiais.

Para as caracterizações por reologia, pudemos observar um comportamento não linear entre a viscosidade e a tensão de cisalhamento, possibilitando a classificação do material como um fluido não-Newtoniano. Outra contribuição importante em relação aos trabalhos anteriores é que o material não apresentou ponto de cruzamento entre os parâmetros de armazenamento (G') e de perda (G''), não permitindo a classificação do material como um gel. Apesar de apresentar elasticidade, a mesma não é dominante em relação à viscosidade, não apresentando ponto de gelação.

As medidas no infravermelho sugerem semelhança na estrutura dos materiais mesmo havendo alterações nas proporções e natureza dos íons TR. As medidas Raman exibiram diferenças nos espectros do GMS (sal) quando comparado com os espectros dos materiais de GMS com íon TR, sugerindo que a inserção dos íons fornece uma mudança nas estruturas do material.

Foram realizadas as sínteses de materiais contendo 10% de Eu^{3+} , porém as medidas de luminescência não puderam ser realizadas devido à suspensão das atividades presenciais na UFPE durante o cenário de pandemia do COVID-19.

7. PERSPECTIVAS

- Estudo da espectroscopia de luminescência;
- Análises reológicas para o material em diferentes estados de hidratação;
- Estudo de novas sínteses a partir do ácido glutâmico;
- Estudo de novas sínteses a partir no nitrato de TR;
- Estudo de possíveis aplicações para os materiais sintetizados;
- Estudo mais aprofundado da estrutura do material por espectroscopia vibracional em diferentes temperaturas e amostras liofilizadas.

8. REFERÊNCIAS

ARMELAO, L. et al., **Design of luminescent lanthanide complexes: From molecules to highly efficient photo-emitting materials.** Coordination Chemistry Reviews, 487-505, 2010.

ANDRADE, B.M. et al., **Aplicação da espectroscopia Raman na caracterização de minerais pertencentes a uma geocoleção.** Química Nova, 489-496, 2019.

ATVARS, Z. D. T; MARTELLI, C., **Espectroscopia de luminescência.** Revista Chemkeys, 1-9, 2019.

AZOM, M., **Yttrium - History, Occurrence, Properties and Applications.** AZO MATERIALS, 2002. <Disponível em: <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=1638> >. Acesso em: 28 de junho de 2021.

BARRA, G., **Fundamentos de reologias de materiais poliméricos.** Apostila de processos 4 EMC 5744 P1, Editora da UFSCar, 2000.

BERTHOMIEU, C; HIENERWADEL, R., **Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy.** Photosynthesis Research, 157-170, 2009.

BICALHO, I. C., **Estudo experimental e de simulação por CFD de escoamentos em seções anulares com excentricidade variável e obstrução parcial da coluna.** Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2015.

BRUICE, P. Y., **Química Orgânica.** 4. Ed. São Paulo: Pearson Prentice Hall, 2010.

BRASEQ, 2012. Brasileira de Equipamentos Ltda. **Viscosidade e Reologia: Noções Básicas.** Disponível em: <http://braseq.blogspot.com.br/search/label/Viscosidade?updated-max=2012-0330T08%3A32%3A00-03%3A00&max-results=6>. Acesso em 01 de julho de 2021.

CARVALHO, P.R.R.M., **Características e segurança do glutamato monossódico como aditivo alimentar: artigo de revisão.** Visão acadêmica, Curitiba, 2011.

COELHO, A. L., **Desenvolvimento de procedimento de derivatização fotoquímica para dois glicocorticóides sintéticos (prednisolona e triancinolona acetonido) visando à análise espectrofluorimétrica de formulações farmacêuticas.** Dissertação (Mestrado em Química) – Pontífica

Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC-Rio), Rio de Janeiro, 2004.

CONNELLY, N. G.; DAMHUS, T.; HARTSHORN, R. M.; HUTTON, A. T. **Nomenclature of inorganic chemistry: IUPAC Recommendations**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 2005.

COSTA, C. M., **Caracterização reológica de fluidos complexos**. *Revista Brasileira de Iniciação Científica*, Itapetininga, 2017.

DORAISWAMY, D. **The origins of rheology: A short historical excursion**, *Rheol. Bull.*, **71**(1), 7-17, 2002.

ENGELMANN, K., **Síntese de nanomarcadores luminescentes contendo íons terras raras para aplicação em testes de diagnóstico para a doença de chagas**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

FERREIRA, F. A. **Terras raras: aplicações atuais e reciclagem**. Série Tecnologia Mineral, STM - 91, 2013.

FILHO, P. C. S.; SERRA, O. A., **Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas**. *Química Nova*, 753-760, 2014.

FORATO, L. A.; BERNARDES FILHO, R.; OSIRO, D.; BICUDO, T. C.; COLNAGO, L. A. **A Espectroscopia na região do Infravermelho e algumas aplicações**. São Carlos: Embrapa Instrumentação Agropecuária, Documentos 51, 2010.

FOX, R. W.; MCDONALD, A. T.; PRITCHARD, P. J.; LEYLEGIAN, J. C. **Introdução à mecânica dos fluidos**. 8a Ed. Rio de Janeiro: LTC, 2014.

GAI, S; LI, C.; YANG, P.; LIN, J., **Recent progress in rare Earth Micro/nanocrystals: Soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications**. *Chemical Reviews* 2343-2389, 2014.

GORDON, B, H.; JAMES, B. H.; GRETA, J.O., **Rare Earth Elements—Critical Resources for High Technology**, 2002. <disponível em: <https://pubs.usgs.gov/fs/2002/fs087-02>>. Acesso em: 15/04/2021.

HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H., 1995., **O processo sol-gel: Uma visão físico-química**. *Química Nova*, 171-180, 1995.

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

HUGHES, I. et al., **Lanthanide contraction and magnetism in the heavy rare earth elements**. *Nature*, 650-653, 2007.

JUNIOR, P. A., **Espectroscopia molecular**. Curso de Física Moderna, Departamento de Física, Universidade Federal do Pará (UFPA), 2002.

LEAL, A. B., **Estudo do escoamento de fluidos não-Newtonianos em dutos**. Tese (mestrado em Engenharia Química) – Departamento de Engenharia Química – Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, 2005.

LIMA, M. G; BARBOSA, L. C. A; FILGUEIRAS, C. A. L., **Origens e consequências da tabela periódica, a mais concisa enciclopédia criada pelo ser humano**. Química Nova, 1125-1145, 2019.

MARIN, E. P., **Espectroscopia de infravermelho e Suas Aplicações**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Física), Universidade Estadual de Paulista (UNESP), 2013.

MARTINS, T. S. e ISOLANI, P. C., **Terras raras: aplicações industriais e biológicas**. Química Nova, 111-117, 2005.

MEHMOOD, M. **Rare Earth Elements - A Review**. Journal of Ecology & Natural Resources, 2018.

MENEZES, F. L.. **Géis luminescentes derivados do ácidoiminodiacético com íons lantanídeos: da síntese à caracterização**. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

MEZGER, T.G., **The Rheology-Handbook**. (5^o edition); Vincentz, Hanover, 2014.

MORRISON, F. A., **Understanding Rheology**, Oxford University Press: New York, NY, 2001.

PAVIA, D.L. et al., **Introdução à Espectroscopia**. 4. Ed. Cengage Learning, 2015.

PASQUINI, C., **Near Infrared Spectroscopy: Fundamentals, Practical Aspects and Analytical Applications**. Journal of the Brazilian Chemical Society, 198-219, 2003.

PASQUINI, C., **Near infrared spectroscopy: A mature analytical technique with new perspectives – review**. Life sciences, 8-36, 2018.

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, 604-615, 2007.

QUINES, C. B. et al., **Monosodium glutamate, a food additive, induces depressive-like and anxiogenic-like behaviors in young Rats.** Life Sciences, [S.L.], Elsevier BV, 27-31, 2014.

QUIRINO, G. W., **Produção e caracterização de dispositivos orgânicos eletroluminescentes (OLEDs) baseados em complexos β -dicetonatos de Terras-Raras.** Tese (doutorado em Física) – Departamento de Física – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007.

RIOS, N. P. S. M. **Síntese de materiais luminescentes à base de glutamato monossódico comercial, e referências inclusas.** Tese (Doutorado em ciências de materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, 2018.

RIOS, N. P. S. M., DE AZEVEDO, L. A., NEVES, R. C. S., ALVES JUNIOR, S., FALCAO, E. H. L. **Synthesis of luminescent gel-like materials based on glutamate and neodymium(III).** Materials Letters, 69-71, 2018.

RODRIGUES, A. G.; GALZERANI, J. C. **Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades.** Revista Brasileira de Ensino de Física, 4309, 2012.

RODRIGUEZ, M. S; GONZÁLEZ, M. E; CENTURIÓN, M. E., **Determination of monosodium glutamate in meat products.** The journal of the Argentine Chemical Society, 41-45, 2003.

ROJANO, W.J.S., **Determinação de elementos terras raras em asfalto por espectrometria com plasma indutivamente acoplado.** Dissertação (mestrado em Química) – Departamento de Química – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2016.

ROSS-MURPHY, S. B., **Rheological characterisation of gels.** Journal of Texture Studies, 391-400, 1995.

SANO, C. **History of glutamate production.** American Society for Nutrition, 2009.

SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho.** 2. ed. São Paulo: UNESP, 2008.

SANTOS, B. O. R. **Síntese e caracterização espectroscópica de materiais à base de glutamato e íons lantanídeos (La^{3+} , Nd^{3+} e Tb^{3+}).** Dissertação (Mestrado em ciências de materiais) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

SEITZ, M., Oliver, A. G., & Raymond, K. N. **The Lanthanide Contraction Revisited.** Journal of the American Chemical Society, 11153-11160, 2007.

SILVA, C. M., **Caracterização reológica de fluidos não newtonianos e sua aplicabilidade na indústria. Cadernos de Graduação**, Alagoas, p. 285-300, mar. 2019. Disponível em: periodicos.set.edu.br. Acesso em: 21 maio 2021.

SILVA, P. H. L., **Introdução aos conceitos de mecânica dos fluidos e de reologia em produtos do cotidiano. Cadernos UniFOA**, Volta Redonda, 33-44, 2018.

SOUZA, E. R., **Determinação de elementos terras raras em asfalto por espectrometria com plasma indutivamente acoplado. Tese (doutorado em Química) – Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas**, 2013.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; WEST, D. M., **Fundamentos de Química Analítica. Tradução da 8ª Edição norte-americana**, Editora Thomson, São Paulo-SP, 2006.

TER-MIKIRTYCHEV, V. V., **Optical Spectroscopy of Rare-earth ions in the solid state. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry. Elsevier Ltda**, 481-491, 2017.

VALENÇA, M. E. G., **Síntese e caracterização de novos materiais luminescentes à base de glutamato e ítrio. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Departamento de Química – Universidade Federal Rural de Pernambuco**, 2019.

Yttrium facts. Thought Co, 2019. Disponível em: <<https://www.thoughtco.com/yttrium-facts-606620>>. Acesso em: 2 junho de 2021.