



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DE PERNAMBUCO
COORDENAÇÃO DO CURSO DE LICENCIATURA EM QUÍMICA

MARIA EDUARDA DE GOES VALENÇA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS LUMINESCENTES À
BASE DE GLUTAMATO E ÍTRIO**

Recife

2019

MARIA EDUARDA DE GOES VALENÇA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS LUMINESCENTES À
BASE DE GLUTAMATO E ÍTRIO**

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.

Orientador: Eduardo Henrique Lago Falcão

Coorientadora: Suzana Pereira Vila Nova

Recife

2019

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)

- V152s Valença, Maria Eduarda de Goes
Síntese e caracterização de novos materiais luminescentes à base de glutamato e ítrio / Maria Eduarda de Goes Valença. - 2019.
48 f. : il.
- Orientador: Eduardo Henrique Iago Falcao.
Coorientador: Suzana Pereira Vila Nova.
Inclui referências.
- Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal Rural de Pernambuco,
Licenciatura em Química, Recife, 2020.
1. Terras raras. 2. Glutamato monossódico. 3. Géis. I. Falcao, Eduardo Henrique Iago, orient. II. Nova, Suzana Pereira Vila, coorient. III. Título

VALENÇA, Maria Eduarda de Goes.

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NOVOS MATERIAIS LUMINESCENTES À
BASE DE GLUTAMATO E ÍTRIO

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.

Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão
Universidade Federal de Pernambuco – UFPE
Orientador

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Hécio José Batista
Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE

Profa. Dra. Ivoneide de Carvalho Lopes Barros
Universidade Federal Rural de Pernambuco – UFRPE

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha mãe Denise e ao meu irmão Welberson por todo o amor, por acreditarem em mim e permanecerem ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

À minha irmã e melhor amiga, Luiza, por me ensinar a ser uma pessoa melhor, todos os dias.

À minha sobrinha, Maria Cecília, e a minha cunhada, Alexandra, que enchem a minha vida de alegria.

Ao meu grande amigo, Wendell, por me apoiar durante quase 4 anos em que estive na graduação, seu apoio foi fundamental nessa trajetória.

Aos meus amigos do curso técnico, Yanka, Gabriel, Raphael, Adilson e Joyce, por estarem comigo durante os primeiros anos de graduação.

Aos meus amigos, em especial Iolanda, Raissa, Clarice, Ana Clara, Andressa, Eduarda, João, José e Johnies.

Ao meu orientador, Eduardo, por todo o conhecimento passado, pela paciência e dedicação durante os dois anos em que estive em seu grupo.

À minha coorientadora, Suzana, por ter aceitado me coorientar, me ajudado em todos os momentos que precisei e por me ensinar muito além da química.

Aos técnicos da central analítica do DQ da UFRPE e do CENAPESQ e Leonis do BSTR que me ajudaram com a caracterização presente neste trabalho.

Aos membros do grupo de pesquisa do Professor Eduardo, em especial Nathália, Aldebarã, Júlia, Karol e Simone, que sempre estiveram dispostos a me ajudar quando precisei.

À FACEPE pela bolsa de Iniciação Científica concedida (BIC-1226-1.06/18). Ao Departamento de Química Fundamental da UFPE e ao Departamento de Química da UFRPE pelo apoio estrutural.

Por fim, a todos que contribuíram de alguma forma na minha vida para que eu chegasse até aqui.

“Science and everyday life cannot and should not be separated”

Rosalind Franklin

RESUMO

Este trabalho concentra-se na síntese de novos materiais luminescentes utilizando como precursores o glutamato monossódico comercial e íons Terras Raras (ítrio, neodímio e európio), os quais apresentaram aspecto de gel. A metodologia utilizada segue o trabalho de Rios e colaboradores, em que foi obtido um material contendo glutamato e neodímio. A hipótese levantada foi a de que seria possível obter um material semelhante substituindo o neodímio pelo ítrio, baseando-se nas propriedades químicas semelhantes entre os dois metais. Essa substituição se justifica pelo fato de o neodímio ser cerca de três vezes mais caro que o ítrio. Inicialmente foram obtidos materiais contendo apenas glutamato e ítrio, que apresentaram aspecto de gel, variando as proporções entre o metal e o ligante. A proporção (em milimol) que contém a menor quantidade de metal em relação ao ligante e ainda assim forma o material com aspecto de gel é a 1:10, metal:ligante, respectivamente. No entanto, a proporção escolhida para continuar o trabalho foi a 1:5, por ter sido empregada também no trabalho de Rios e colaboradores. Ao gel de ítrio e glutamato foram adicionadas quantidades variáveis (de 1 a 50% em mol) de neodímio e európio, a fim de atribuir propriedades luminescentes ao material. A caracterização dos materiais incluiu as técnicas de espectroscopia no infravermelho, espectroscopia Raman e espectroscopia de luminescência. Os espectros no infravermelho do gel contendo apenas ítrio e glutamato apresentaram perfil semelhante aos do material contendo apenas neodímio e glutamato. Os materiais contendo ítrio, neodímio/európio e glutamato também seguiram o mesmo perfil, sendo os sinais de maior intensidade, presentes em todos, os em 3415, 2942, 1556, 1400 e 1340 cm^{-1} . Os espectros Raman dos materiais de ítrio e glutamato coincidiram com os de neodímio e glutamato, apresentando sinais em 3280 e 2935 cm^{-1} . No entanto, os materiais de európio e glutamato variaram substancialmente em relação aos demais, não apresentando o sinal 3280 cm^{-1} , referente ao estiramento assimétrico NH_3 . Isso sugere que o ítrio se coordena ao glutamato de forma semelhante ao neodímio, porém, o európio coordena-se de forma diferente. Os espectros de luminescência foram obtidos para o material contendo apenas neodímio e para o material contendo ítrio e neodímio. Foram observadas as transições características do íon Nd^{3+} , e as intensidades variaram de acordo com a quantidade de neodímio presente em cada amostra.

Palavras-Chave: Terras Raras, Glutamato monossódico, Géis.

ABSTRACT

This work focuses on the synthesis of new luminescent materials using as precursors the commercial monosodium glutamate and rare earth ions (yttrium, neodymium and europium), which presented a gel aspect. The methodology used follows a previous work, in which a material containing glutamate and neodymium was obtained. The hypothesis raised was that it would be possible to obtain a similar material replacing the neodymium by the yttrium, based on the similar chemical properties between these two metals. This substitution is justified by the fact that neodymium is about three times more expensive than yttrium. Initially, materials containing only glutamate and yttrium were obtained, which presented a gel aspect, varying the proportions between the metal and the ligand. The proportion (in millimol) that contains the smallest amount of metal in relation to the binder and still forms the material with gel aspect is 1:10, metal-ligand, respectively. However, the proportion chosen to continue the work was 1:5, because it was also employed in the previous work. To the yttrium and glutamate gel were added varying amounts (1 to 50% mol) of neodymium and europium in order to assign luminescent properties to the material. The characterization of the materials included the techniques of infrared spectroscopy, Raman spectroscopy and luminescence spectroscopy. The infrared spectra of the material containing only yttrium and glutamate showed a profile similar to those of the material containing only neodymium and glutamate. The materials containing yttrium, neodymium and glutamate also followed the same profile, while those containing yttrium, europium and glutamate varied minimally. The Raman spectra of the yttrium and glutamate materials coincided with those of neodymium and glutamate. However, those of europium and glutamate materials varied substantially compared to the others. This suggests that the yttrium coordinates to the glutamate similarly to the neodymium does, but the europium coordinates differently. The luminescence spectra were obtained for the material containing only neodymium and for the material containing yttrium and neodymium. The characteristic Nd³⁺ transitions were observed, and the intensities varied according to the amount of neodymium present in each sample.

Keywords: Rare earths; Monosodium glutamate, Gels.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de géis	16
Figura 2. Esquema ilustrativo da transição sol-gel	18
Figura 3. Esquema ilustrativo das formas de secagem de géis	19
Figura 4. Esquema ilustrativo das formas de excitação e decaimento de uma molécula hipotética	20
Figura 5. Esquema ilustrativo da obtenção do glutamato monossódico comercial	24
Figura 6. Fórmula estrutural do glutamato monossódico	24
Figura 7. Espectro eletromagnético	25
Figura 8. Modos vibracionais no infravermelho	26
Figura 9. Espectro de infravermelho dos cloretos de metal e do glutamato	32
Figura 10. Aspectos dos géis obtidos nos ensaios 1 – 6	33
Figura 11. Espectros de infravermelho dos géis GI-Nd _{1:5} e GI-Y _{1:5}	33
Figura 12. Espectros Raman dos géis GI-Nd _{1:5} e GI-Y _{1:5}	34
Figura 13. Micrografias do gel GI-Y _{1:5}	35
Figura 14. Micrografia do gel GI-Y _{1:5} em alta magnificação	35
Figura 15. Espectros de infravermelho dos géis GI-Y _{1:5} , GI-Nd _{1:5} , GI-Y Nd ₅₀ , GI-Y Nd ₁₀ e GI-Y Nd ₁ .	36
Figura 16. Espectros de infravermelho dos géis GI-Y _{1:5} , GI-Nd _{1:5} , GI-Y Eu ₁₀ e GI-Y Eu ₁	37
Figura 17. Espectros Raman dos géis GI-Y Nd ₅₀ , GI-Y Nd ₁₀ e GI-Y Nd ₁	37
Figura 18. Deconvolução do Espectro Raman do gel GI-Y Nd ₁	38
Figura 19. Espectros Raman dos géis GI-Y Eu ₁₀ e GI-Y Eu	39
Figura 20. Comparação entre os Espectros Raman dos géis GI-YEu ₁ e GI-Nd ₁	39
Figura 21. Espectro de excitação géis GI-Y Nd ₁₀ e GI-Y Nd ₅₀	40
Figura 22. Espectro de emissão à temperatura ambiente dos géis GI-Nd, GI-Nd ₅₀ e GI-Nd ₁₀ com excitação máxima em 354 nm	41
Figura 23. Espectro de emissão à temperatura ambiente dos géis GI-Nd, GI-Nd ₅₀ e GI-Nd ₁₀ com excitação máxima em 512 nm.	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação dos coloides.	15
Tabela 2. Descrição das quantidades empregadas nos ensaios descritos.	30
Tabela 3. Descrição das quantidades empregadas nas sínteses do gel de Ítrio dopado com crescentes quantidades de neodímio e európio.	30

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

GMS: Glutamato Monossódico

GI-Y: Gel com 100% de ítrio

GI-Nd: Gel com 100% de neodímio

GI-Y Nd₅₀: Gel com 50% de ítrio e 50% de neodímio

GI-Y Nd₁₀: Gel com 90% de ítrio e 10% de neodímio

GI-Y Nd₁: Gel com 99% de ítrio e 1% de neodímio

GI-Y Eu₁₀: Gel com 90% de ítrio e 10% de európio

GI-Y Eu₁: Gel com 99% de ítrio e 1% de európio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivos	14
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
2.1 Coloides	15
2.2 Géis	15
2.2.1 Géis físicos e géis químicos	17
2.2.2 Processo sol-gel	17
2.2.3 Secagem de géis	18
2.3 Luminescência	19
2.4 Terras Raras	21
2.4.1 Ítrio	22
2.4.2 Neodímio	22
2.4.3 Európio	23
2.5 Glutamato monossódico	23
2.6 Espectroscopia vibracional	24
2.7 Reologia	26
3 EXPERIMENTAL	29
3.1 Reagentes	29
3.2 Síntese dos materiais de partida	29
3.3 Síntese dos géis	29
3.3.1 Síntese dos géis de neodímio e ítrio	29
3.3.2 Síntese do gel de ítrio contendo neodímio ou európio	30
3.4 Caracterização das amostras	31
3.4.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho	31
3.4.2 Espectroscopia Raman	31
3.4.3 Espectroscopia de Fotoluminescência	31
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura	31

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
4.1. Síntese dos materiais de partida	32
4.1.1 Cloreto de neodímio hexahidratado ($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	32
4.1.2 Síntese do cloreto de ítrio hexahidratado ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	32
4.1.3 Glutamato monossódico	32
4.3 Síntese dos géis	33
4.3.1 Síntese dos géis de neodímio e ítrio	33
4.3.1.1 Espectroscopia no Infravermelho	33
4.3.1.2 Espectroscopia Raman	34
4.3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	34
4.3.2 Síntese do gel de ítrio contendo neodímio ou európio	36
4.3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho	36
4.3.2.2 Espectroscopia Raman	37
4.3.2.3 Luminescência	40
CONCLUSÕES	43
PERSPECTIVAS	44
REFERÊNCIAS	45

1 INTRODUÇÃO

Materiais luminescentes têm sido amplamente estudados nos últimos anos, principalmente pela sua larga aplicação em dispositivos optoeletrônicos (RIOS, 2018). Entre esses materiais aparecem os géis luminescentes, que podem ser obtidos utilizando íons lantanídeos como precursores.

Coloides são conhecidos desde a antiguidade pelas primeiras civilizações. Eram muito utilizados como dispersões de argilas na fabricação de utensílios de cerâmica e dispersões coloidais de pigmentos na pintura de paredes (JUNIOR; VARANDA, 1999). Atualmente encontram diversas aplicações industriais como na alimentação (gelatina e maionese), tecnológicas (sílica gel) e ainda diversos processos químicos (tratamento de água).

Um gel é um sistema coloidal constituído por uma fase contínua líquida e uma fase dispersa sólida que apresenta propriedades semelhantes às dos sólidos. Hiratsuka explica que “segundo Livage, o processo sol-gel, principal método empregado na preparação de géis, ocorre a partir de reações de polimerização inorgânica, em que os precursores empregados podem ser soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos em solventes orgânicos.” (HIRATSUKA, 1994, p.171). Os materiais do tipo gel deste trabalho serão sintetizados por um processo de interação iônica, com efeito semelhante ao do processo sol-gel, utilizando uma solução aquosa de glutamato monossódico e íons de terra rara.

O glutamato monossódico é um sal derivado do ácido glutâmico, um aminoácido não essencial, a partir da desprotonação da hidroxila próxima ao grupo amino. Diversos trabalhos na literatura têm reportado a obtenção de géis a partir de aminoácidos (SAKAI, 2014; ROY, 2016; LI, 2017). Por outro lado, o uso do glutamato (ou do ácido glutâmico) foi objeto de apenas um trabalho, reportado por nosso grupo em 2018, em que são usados o glutamato e o neodímio (III) como precursores de um material do tipo gel (RIOS, 2018; RIOS *et al.*, 2018).

Sendo o presente trabalho uma extensão daquele, desenvolvemos materiais com aspecto semelhante ao já obtido, utilizando glutamato monossódico, íons ítrio (III) e neodímio (III). A motivação pelo uso do ítrio (III) é que este é um precursor mais barato que os óxidos de lantanídeos, apresenta mesma carga e raio semelhante a esses.

Consideramos que o material obtido neste trabalho trata-se de um gel com base em testes preliminares, realizados por membros do nosso grupo, que indicaram essa propriedade em materiais semelhantes. No entanto, para que seja tecnicamente classificado como tal, o material precisa ser submetido a testes reológicos adicionais, mais rigorosos, que confirmem essa informação.

1.1 Objetivos

O objetivo principal deste trabalho consistiu na obtenção de géis a partir de glutamato monossódico comercial com íons Y^{3+} .

Como objetivos específicos, destacaram-se:

Reproduzir a síntese de géis de glutamato com neodímio (Rios e colaboradores, 2018);

Investigar a formação e estrutura dos géis através de espectroscopia vibracional;

Preparar géis de glutamato com ítrio contendo quantidades variáveis de lantanídeo ativo (europio e neodímio);

Investigar as propriedades luminescentes desses géis.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Coloides

Coloides são sistemas heterogêneos que apresentam pelo menos duas fases: uma fase contínua e uma fase dispersa. As partículas de pelo menos uma das fases apresentam diâmetro de 1 nm a 1 µm. O termo coloide é de origem grega e significa cola, tendo sido introduzido por Tomas Graham, químico escocês, em 1861. (JAFELICCI; VARANDA, 1999).

Os sistemas coloidais são conhecidos e vêm sendo utilizados desde a antiguidade. Dispersões de argilas eram empregadas na fabricação de cerâmicas e dispersões de pigmentos serviam para pintar as paredes das cavernas. Atualmente têm-se uma enorme quantidade de coloides sendo utilizados no cotidiano, como pasta de dente, xampú e sabonetes (JAFELICCI; VARANDA, 1999). A tabela 1 apresenta a classificação dos sistemas coloidais de acordo com o estado físico das fases dispersa e contínua.

Tabela 1 - Classificação dos coloides.

Coloide	Fase dispersa	Fase contínua	Exemplo
Aerossol líquido	Líquido	Gasoso	Neblina
Aerossol sólido	Sólido	Gasoso	Poeira
Espuma	Gasoso	Líquido	Espuma de sabão
Espuma sólida	Gasoso	Sólido	Isopor
Emulsão	Líquido	Líquido	Maionese
Sol sólido	Sólido	Sólido	Pedras preciosas
Sol	Sólido	Líquido	Tinta
Gel	Líquido	Sólido	Gelatina

Fonte: Adaptado de JAFELICCI e VARANDA, 1999.

2.2 Géis

O termo gel pode ser visto como sendo o sistema coloidal formado pela estrutura rígida de partículas coloidais (gel coloidal) ou de cadeiras poliméricas (gel polimérico) que imobiliza a fase líquida nos seus interstícios (HIRATSUKA, 1994). Existem diversas definições para o que seria um gel, o que acaba tornando frequente a utilização do termo indiscriminadamente para designar outros tipos de materiais, como soluções poliméricas concentradas, por exemplo. A definição de gel proposta por Almdal baseia-se nas características fenomenológicas desses materiais e engloba a maior parte dos géis já reportados na literatura. Segundo ele

“gel é um material macio, sólido ou semissólido de dois ou mais componentes em que um é líquido, presente em quantidade considerável” (ALMDAL, 1993).

Para Flory, os géis podem ser divididos em quatro classes principais (HIRATSUKA, 1994):

I – Estruturas lamelares ordenadas: Essa estrutura favorece a ordem a longa distância, a força entre as lamelas pode ser de natureza eletrostática ou de Van der Waals;

II – Redes poliméricas covalentes de estrutura desordenada: formadas por unidades interconectadas por ligações covalentes;

III – Redes poliméricas formadas através de agregação física, mas que são predominantemente desordenadas mas com regiões de ordem local: Têm como unidades primárias polímeros lineares de tamanho finito e que se interligam através de pequenas regiões cristalinas

IV – Coloidais com estruturas desordenadas: Geralmente agregados por forças de curto alcance, como Van der Waals e/ou dipolo-dipolo.

Géis podem ser classificados como materiais viscoelásticos, por apresentarem comportamento híbrido viscoso e elástico. Ao aplicar uma tensão no material, o seu componente elástico se distende instantaneamente até que chegue a sua distensão de estiramento máximo, passando então para deformação do componente viscoso, não recuperável (GUEDES, 2012).

Materiais luminescentes contendo íons lantanídeos são interessantes por apresentarem excelentes propriedades fotofísicas como longos tempos de vida e picos de emissão nítidos. Géis luminescentes se apresentam como uma boa escolha de materiais macios com essas propriedades, em aplicações que vão de dispositivos de detecção a carreadores de fármacos (TAN, 2011).

Figura 1 – Exemplos de géis



Fonte: MÁQUINA DE PÃO, 2015; THE BELGRAVIA CENTRE, 2019; RN EMBALAGENS, 2019.

2.2.1

Géis físicos e géis químicos

Segundo Murphy, redes poliméricas podem ser divididas em duas classes principais: materiais quimicamente reticulados (géis químicos) e redes de emaranhamento (géis físicos). Esta última é formada pela interação topológica de cadeias poliméricas. A presença de ligações não covalentes em géis físicos dificulta muito as descrições físicas das propriedades da rede, pois a posição e a quantidade dessas ligações flutua com o tempo a temperatura, muitas vezes sua natureza não é conhecida ou envolve forças díspares como de coulomb, dipolo-dipolo, Van der Waals e transferência de carga (MURPHY, 1989). Geralmente os géis químicos são irreversíveis, enquanto que nos géis físicos as ligações são transientes, ou seja, são caracterizados por um tempo de vida (embora longo) finito (ZACCARELLI, 2007).

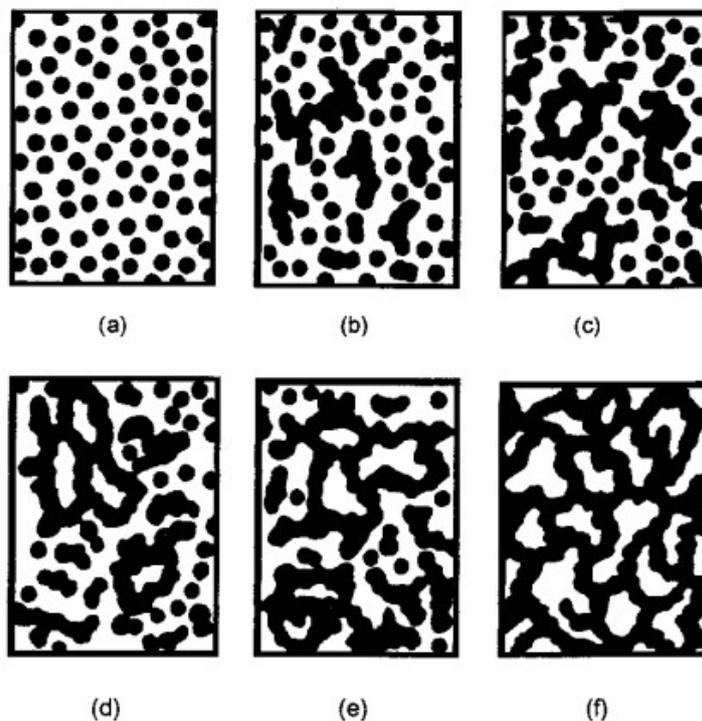
2.2.2 Processo sol-gel

O processo sol-gel é bastante conhecido pelos químicos e utilizado na síntese de diferentes materiais, incluindo géis. Esse método baseia-se em reações de hidrólise e condensação-polimerização de alcóxidos de metais e semimetais, para formar estruturas estendidas em três dimensões. principalmente de SiO₂. A equação geral para essa reação, para o exemplo da formação de um gel de sílica, é: $\text{Si}(\text{OR})_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{SiO}_2)_n$, em que R = CH₃ ou CH₃CH₂. A formação da sílica gel envolve um mecanismo que possui três estágios essenciais: a) polimerização do monômero para formar partículas primárias; b) crescimento dessas partículas; c) ligação dessas partículas para formar cadeias e subsequentemente uma rede tridimensional (ARMON, 1996).

A transição sol-gel é um fenômeno que se dá pelo estabelecimento de ligações entre partículas ou espécies moleculares que levam a formação de uma rede sólida tridimensional. Inicialmente o sistema é constituído por partículas coloidais dispersas que de acordo com mudanças no meio (temperatura, por exemplo) podem ligar-se formando pequenas cadeias tridimensionais. Esse processo segue até essa rede ocupar cerca de metade do volume total. A partir daí, a viscosidade tende ao infinito e o sistema atinge o ponto de gel, passando a comportar-se como um sólido elástico (HIRATSUKA, 1994).

Na Figura 2 (a) as partículas coloidais estão dispersas. Em (b) as partículas começam a se ligar e formar pequenas cadeias ramificadas denominadas microgel. Em (c), (d) e (e) as cadeias vão se incorporando umas às outras. Em (f) as cadeias crescem até formarem uma rede contínua.

Figura 2 - Esquema ilustrativo da transição sol-gel

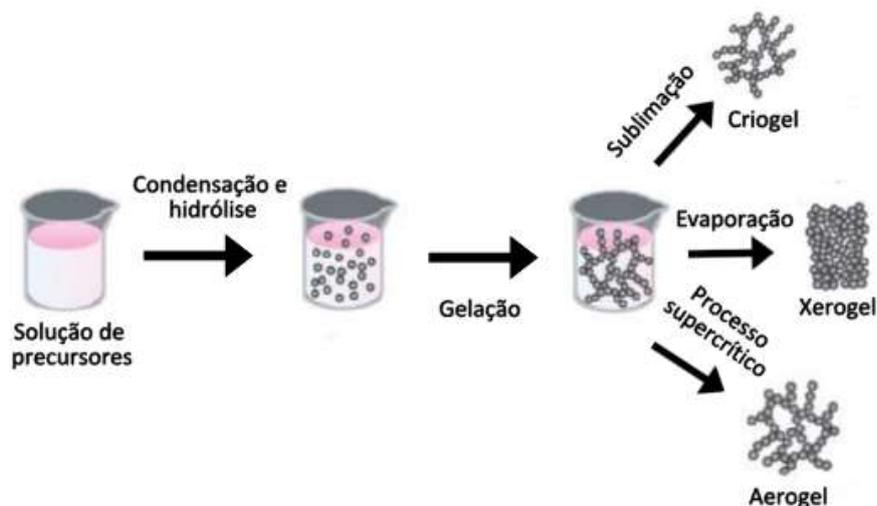


Fonte: Adaptado de HIRATSUKA, 1994.

2.2.3 Secagem de géis

A eliminação da fase líquida que se encontra aprisionada nos poros da rede sólida tridimensional dá origem a um sólido poroso e pode ser feita de três formas: evaporação, processo supercrítico e sublimação. A evaporação lenta da água dá origem a um xerogel, em que há a contração e as vezes fragmentação e endurecimento progressivo do material. O processo supercrítico se dá pela secagem a temperatura e pressão acima do ponto crítico, dando origem a um aerogel, que apresenta uma porosidade muito próxima daquela dos géis úmidos. O processo de secagem por sublimação é feita após o congelamento do gel e dá origem a um criogel, que possui área superficial e volume de poros um pouco menor do que o aerogel (SILVA, 1992).

Figura 3 – Esquema ilustrativo das formas de secagem de géis



Fonte: Adaptado de SANTOS, 2019.

2.3 Luminescência

O termo “luminescência” é definido segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) como “a emissão espontânea de radiação por uma espécie que se encontra em um estado vibracionalmente ou eletronicamente excitado, em desequilíbrio térmico com seu ambiente”. A luminescência pode ser descrita como o fenômeno onde átomos ou moléculas são induzidos ao seu estado excitado (pela absorção de energia) e ao retornarem ao seu estado normal emitem radiação eletromagnética na região do visível. Quando a luminescência ocorre em um tempo curto (10^{-8} s) a partir da excitação do material (geralmente por radiação de maior energia), temos a fluorescência. Quando este tempo é longo, superando 1 segundo, temos a fosforescência. Esses tempos são devidos à probabilidade relacionada com os estados de spin total inicial e final: transições que ocorrem sem mudança no estado total de spin (exemplo, singleto – tripleto) são permitidas, e portanto mais rápidas, enquanto transições com mudança de spin total (tripleto – singleto) são proibidas. A espectroscopia estuda as transições eletrônicas ocorridas durante a interação entre a energia eletromagnética e a matéria, sendo uma ferramenta importante no entendimento da química a nível microscópico (SÁ e SANTA-CRUZ, 1987).

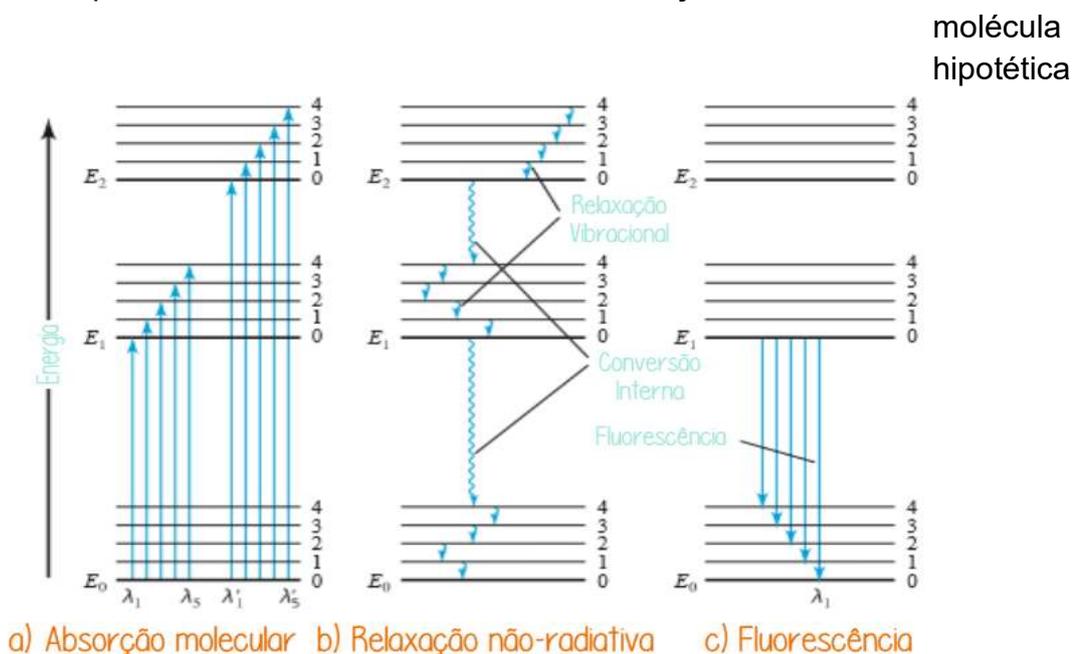
Quando uma espécie química é excitada para um estado eletrônico de maior energia, pode ocorrer sua desativação por diversos mecanismos diferentes, a fim de retornar ao estado de menor energia, o estado fundamental. O diagrama de Jablonski ilustra bem esses mecanismos.

Após uma molécula absorver energia, ela é promovida do estado fundamental (E_0), para um nível excitado vibracional do estado eletrônico excitado (S_1), (S_2) ou (S_n), dependendo da frequência da energia absorvida. A volta ao estado fundamental pode ocorrer por meio de relaxação não-radiativa ou emissão fluorescente. A relaxação vibracional é uma forma de relaxação não-radiativa e ocorre durante as colisões entre moléculas excitadas e moléculas do solvente. A conversão interna é uma outra forma de relaxação não-radiativa, menos eficiente que a relaxação vibracional e ocorre entre os níveis vibracionais mais baixos de um estado eletrônico e os níveis vibracionais mais altos de outro estado eletrônico (SKOOG, 2006).

O processo de fluorescência é observado a partir do nível vibracional mais baixo do estado excitado E_1 para os vários níveis vibracionais de E_0 . As bandas de fluorescência molecular possuem maior comprimento de onda e menor frequência, sendo assim de menor energia, em relação às bandas de excitação. Esse deslocamento é conhecido como deslocamento de Stokes (SKOOG, 2006).

Todas as moléculas absorventes são potencialmente fluorescentes, no entanto, muitas delas possuem caminhos para relaxação não-radiativa favorecidos pela sua estrutura. Compostos com anéis aromáticos, por exemplo, apresentam fluorescência mais intensa e mais útil. O rendimento quântico de fluorescência molecular mede a razão entre o número de moléculas que fluorescem e o número total de moléculas excitadas. As moléculas fluorescentes possuem razão próxima a um, enquanto que as que não fluorescem apresentam eficiência igual a zero (SKOOG, 2006).

Figura 4 - Esquema ilustrativo das formas de excitação e decaimento de uma



Fonte: Adaptado de SKOOG, 2006.

O processo de transferência de energia (TE) pode ser definido com a transferência de

excitação eletrônica de uma espécie química para outra, ou entre grupos de uma mesma molécula. A intensidade de absorção das transições f-f dos íons lantanídeos é extremamente pequena, devido a regras de simetria e conseqüentemente baixa absorvidade molar. Assim, utiliza-se ligantes que atuam como sensibilizadores, funcionando com uma “antena”. O ligante transfere energia para o nível emissor do metal. As transições permitidas apresentam dipolo diferente de zero, enquanto que as proibidas apresentam dipolo igual a zero (HOUSECROFT, 2012).

2.4 Terras Raras

O grupo dos elementos Terras Raras é formado pelos metais lantanídeos (de lantânio até lutécio), além é escândio e ítrio. Apesar do nome, não são raros de se encontrar. O nome “terras” se deve ao fato de que esses elementos eram encontrados a partir de seus minerais, na forma de óxidos. Já o “raras” se deu pela complexidade da separação desses metais uns dos outros. Essa dificuldade se deve a grande semelhança desses metais, em termos de propriedades químicas, como raio iônico, solubilidade e formação de complexos. Os lantanídeos possuem diversas propriedades que os diferenciam dos demais metais do bloco D, como por exemplo uma ampla quantidade de números de coordenação e a dominância do estado de oxidação +3 em seus íons (COTTON, 2006).

Uma das principais diferenças entre o ítrio e os íons lantanídeos é que estes encontram-se em mais de um estado de oxidação, enquanto que aquele encontra-se quase que exclusivamente na forma de íon trivalente. As TR possuem uma ampla gama de aplicações devido às suas propriedades ópticas, magnéticas e redox (FILHO, 2014). Elas são muito usadas em LEDs (*light-emitting diode*), *lasers*, lentes e fósforos (COTTON, 2006). Materiais de SmCo e NdFe são usados como magnetos permanentes em equipamentos de ressonância magnética nuclear, motores elétricos e outros. Materiais de LaNi têm sido utilizados na purificação de hidrogênio utilizado em baterias recarregáveis de níquel-hidrogênio (YUJIU, 1992).

A configuração eletrônica dos elementos Terras Raras possui as formas gerais $[Xe]4f^n5d^16s^2$ (La, Gd, Lu, onde $n = 0, 7$ e 14 , respectivamente) ou $[Xe]4f^n6s^2$ (demais elementos TR). Ao se ionizarem à forma trivalente, sua configuração passa a ser $[Xe]4f^n$.

A estrutura eletrônica desses íons pode ser entendida a partir de termos espectroscópicos (^{2S+1}L) , onde S é o número quântico de spin total, $2S+1$ é a multiplicidade de spin e L é o momento angular orbital total. O acoplamento spin-órbita dá origem aos níveis $^{2S+1}L_J$ (onde J é o acoplamento entre os números quânticos totais L e S). Como $l=3$ para um elétron f , m_l pode assumir o valor de $3, 2, 1, 0, -1, -2$ ou -3 , dando origem a altos valores de L . Assim, o número de transições possíveis é alto, mesmo levando em consideração as limitações impostas pelas

regras de seleção. Como os elétrons 4f são bem blindados e não afetados pelo ambiente do íon, bandas advindas de transições f-f são estreitas. Transições 4f-5d são largas e afetadas pelo ambiente do ligante (HOUSECROFT, 2012).

Os íons Terras Raras, em relação à sua luminescência, podem ser divididos em quatro grupos (SANTOS, 2019):

Grupo I – Sc ($3d^0$), Y ($4d^0$), La ($4f^0$) e Lu ($4f^{14}$) – Esses elementos são opticamente inativos, pois apresentam configuração eletrônica com a subcamada 4f cheia ou vazia.

Grupo II – Gd ($4f^7$) – Esse elemento apresenta luminescência na região do UV, pois o primeiro estado excitado ($^6P^{7/2}$) se encontra em uma energia muito distante (cerca de 32000 cm^{-1}) do estado fundamental ($^8S^{7/2}$).

Grupo III – Sm ($4f^5$), Eu ($4f^6$), Tb ($4f^8$) e Dy ($4f^9$) – Esses elementos apresentam forte luminescência na região do visível devido a um extenso gap de energia entre os estados fundamental e excitados.

Grupo IV – Ce ($4f^1$), Pr ($4f^2$), Nd ($4f^3$), Ho ($4f^{10}$), Er ($4f^{11}$), Tm ($4f^{12}$) e Yb ($4f^{13}$) – Esses elementos apresentam luminescência fraca, pois a separação dos níveis de energia dos estados excitados e fundamental é curta, o que favorece os processos de decaimentos não radiativos através do acoplamento com os modos vibracionais dos ligantes.

2.4.1 Ítrio

O ítrio (Y) foi isolado pela primeira vez em 1794, a partir dos minerais xenotímia e monazita. Esse elemento é amplamente usado em cerâmicas, energia nuclear e na indústria metalúrgica, por exemplo, sendo necessário um alto grau de pureza para isso. No entanto, a separação e purificação do ítrio de outros Terras Raras é difícil por conta da similitude entre as propriedades químicas e físicas desses elementos (LI, 2016). O ítrio possui raio atômico e iônico próximos aos do Térbio e Disprósio.

Os óxidos de ítrio são componentes dos fósforos usados para produzir a cor vermelha em fototubos televisivos. Esses óxidos podem ser usados em cerâmicas e vidros. É utilizado como desoxidante para o vanádio e outros metais. Além disso, é utilizado como catalisador na polimerização do etileno (THOUGHT CO, 2019).

2.4.2 Neodímio

No final dos anos 1700, foi descoberto um mineral, chamado de cerita. A partir do óxido desse mineral foram descobertos mais sete elementos. Um desses elementos era, na verdade, mais dois elementos, que foram chamados de neodímio (Nd) e praseodímio (Pr) (RIOS, 2018).

O neodímio tem sido muito estudado como material *laser* devido à alta eficiência da emissão em torno de 1060 nm ($^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$). Sendo a sua aplicação

mais importante uma liga com ferro e boro para fazer magnetos permanentes fortes que são usados como apontadores *lasers* utilizados em cirurgia em olhos e tratamentos de câncer de pele. O óxido e o nitrato de neodímio são usados como catalisadores em reações de polimerização (RSC, 2019).

2.4.3 Európio

O európio foi descoberto por volta de 1900 a partir da análise do espectro de uma amostra de samário contaminada com Eu. Suas principais aplicações são em luminóforos para iluminação, agente de contraste para RMN, sondas marcadoras de biomoléculas, entre outras. Esse íon apresenta alta luminescência na região do vermelho devido à forte transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, que ocorre em torno de 615 nm (TEIXEIRA, 2010).

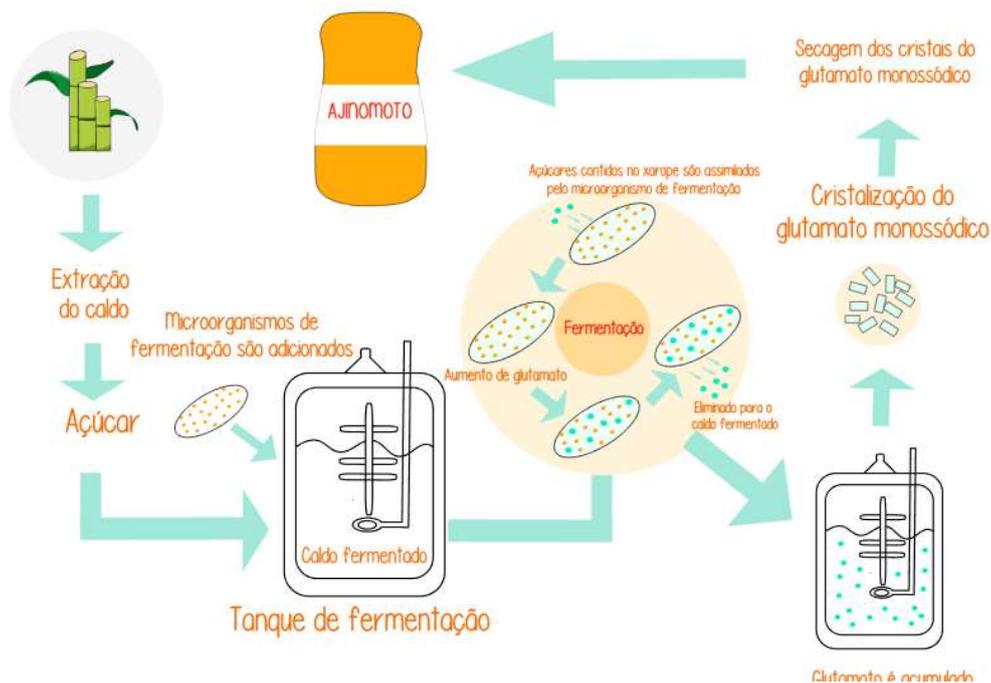
2.5 Glutamato monossódico

O glutamato monossódico é um sal derivado do ácido glutâmico, um aminoácido não essencial. É bastante utilizado na indústria alimentícia como realçador de sabor e pode ser extraído de alimentos, cereais e açúcar da beterraba, por exemplo. Inicialmente, o glutamato era produzido por hidrólise de proteínas, porém era um processo caro e complexo. Atualmente ele é produzido por meio de fermentação natural, a partir do melaço da cana-de-açúcar. Esse processo apresenta baixo custo e alto rendimento (ROSALIN, 2016).

Os aminoácidos são compostos orgânicos que possuem um grupo amino ($-NH_3$) associado a um grupo carboxila ($-COOH$), eles são as unidades estruturais básicas das proteínas e podem ligar-se através de ligações peptídicas, em que o grupo carboxilato de uma molécula se liga ao grupo amino de outra, liberando uma molécula de água (RIOS, 2018).

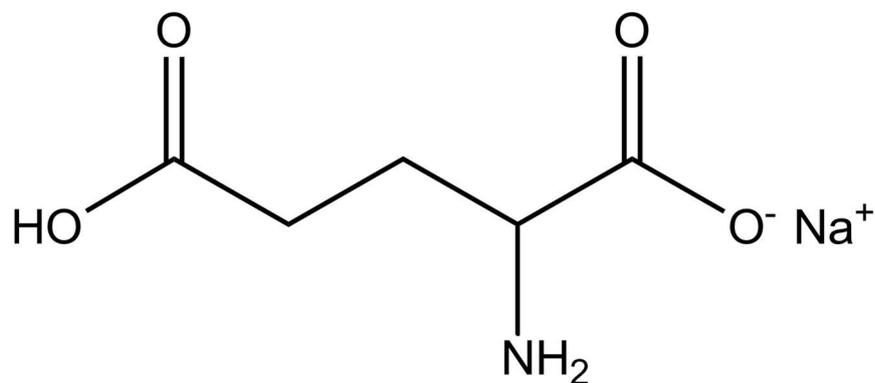
De acordo com Menezes “os ligantes orgânicos utilizados para as sínteses envolvendo compostos de lantanídeos são bi, tri ou polidentados com oxigênios e nitrogênios, assim facilitando a complexação destas áreas com o lantanídeo em estudo” (MENEZES, 2013, p. 30).

Figura 5 – Esquema ilustrativo da obtenção do glutamato monossódico comercial



Fonte: Adaptado de ROSALIN, 2016.

Figura 6 - Fórmula estrutural do glutamato monossódico.



Fonte: Este trabalho

2.6 Espectroscopia Vibracional

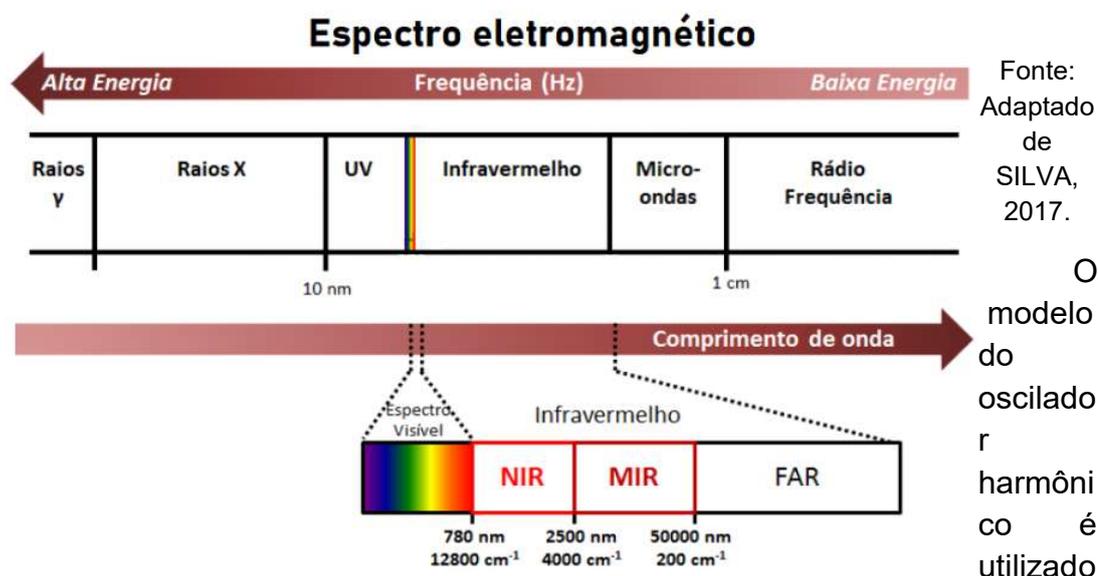
A espectroscopia estuda a interação da radiação eletromagnética com a matéria, auxiliando na determinação dos níveis de energia de átomos e moléculas. Os espectros fornecem as transições (diferença de energia entre os níveis). Para as moléculas, a região do espectro onde essas transições são observadas depende do tipo de níveis envolvidos: eletrônicos, vibracionais ou rotacional. Geralmente as

transições eletrônicas situam-se na região do ultravioleta ou visível, as vibracionais na região do infravermelho e as rotacionais na região de microondas (SALA, 2008).

A interação da radiação eletromagnética com o movimento vibracional dos núcleos origina o espectro vibracional no infravermelho ou o espalhamento Raman. A absorção no infravermelho ocorre quando a energia da radiação (frequência multiplicada pela constante de Planck) tem o mesmo valor da diferença de energia entre dois estados vibracionais. No espalhamento Raman uma radiação monocromática no visível, ultravioleta ou no infravermelho próximo interage com a molécula e é espalhada com frequências ligeiramente modificadas. Esta variação de frequência corresponde à diferença de energia entre dois estados vibracionais (SALA, 2008).

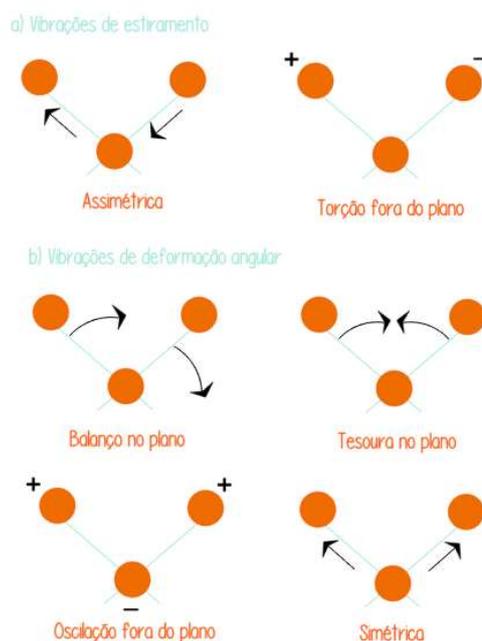
A espectroscopia na região do infravermelho (IR: *infrared*) possui uma região espectral que pode ser subdividida em três: infravermelho próximo, NIR: (*near infrared*), infravermelho médio, MIR (MIR: *middle infrared*), e distante FIR: (*far infrared*). As regiões MIR e NIR fornecem maiores informações sobre vibrações fundamentais. A região MIR vai de 5000 a 500 cm^{-1} , sendo seu espectro geralmente expresso em número de onda. Ela é responsável por fornecer informações sobre os grupos funcionais presentes. Já a região NIR vai de 750 a 2500 nm e tem seu espectro expresso em comprimento de onda (SILVA, 2017).

Figura 7 – Espectro eletromagnético



para entender como ocorrem as absorções moleculares. Considera-se que uma ligação entre átomos de uma molécula diatômica heteronuclear é análoga a uma mola unindo duas massas, em que a constante de força elástica está relacionada com a força da ligação entre os átomos. A frequência da vibração depende da massa dos átomos envolvidos e da constante de força da ligação (SILVA, 2017). A figura 7 ilustra esses modos.

Figura 8 – Modos vibracionais no infravermelho



Fonte: Adaptado de SKOOG, 2006.

A radiação eletromagnética pode ser espalhada elasticamente ou inelasticamente. A radiação espalhada elasticamente tem a mesma energia que a radiação incidente e é chamada de espalhamento Rayleigh, esse tipo de espalhamento não dá informações sobre estrutura e composição molecular. A radiação espalhada inelasticamente (uma pequena parte da radiação incidente) possui energia diferente da incidente e é chamada de Stokes quando é maior e Anti-Stokes quando é menor. O espalhamento inelástico é conhecido como efeito Raman (ALMEIDA, 2015).

2.7 Reologia

A reologia é a ciência que estuda o comportamento e a deformação dos materiais. A partir dela, é possível obter informações sobre como um material reage a um estímulo mecânico. Ou seja, prediz a força necessária para causar uma deformação ou escoamento em um corpo. A propriedade reológica de maior interesse nos sólidos é a elasticidade e nos líquidos a viscosidade (ALBANO, 2012).

A elasticidade é regida pela lei de Hooke (1), em que “a força de qualquer mola é proporcional à tensão da mesma”. Já a viscosidade é regida pela lei de Newton (2), em que “a resistência advinda do atrito das partes do líquido, com

outras condições inalteradas, é proporcional à velocidade com que as partes do líquido são separadas umas das outras (RIOS, 2018).

$$s = G.\gamma \dots\dots\dots(1),$$

em que G = módulo de rigidez; γ = tensão de cisalhamento; s = stress sofrido pelo material.

$$\sigma = \eta.\dot{\gamma} \dots\dots\dots(2),$$

em que σ = resistência do material; η = coeficiente de viscosidade; $\dot{\gamma}$ = tensão de cisalhamento.

Um material pode sofrer três tipos de deformação: tração, cisalhamento e compressão. O cisalhamento é o tipo de deformação mais comum. A resistência de um fluido ao cisalhamento da origem à viscosidade. A tensão de cisalhamento (3) é a força necessária para manter o escoamento do fluido.

$$G = F/A \dots\dots\dots(3),$$

em que F = força necessária para deslocar o fluido e A = área exposta ao cisalhamento.

Os fluidos Newtonianos são aqueles em que a viscosidade não varia de acordo com a taxa de cisalhamento. Já nos fluidos não Newtonianos, a viscosidade varia com a taxa de cisalhamento (RIOS, 2018).

O sólido elástico possui forma definida e ao ser submetido a uma força externa, retorna a sua forma inicial quando esta é removida. Os sólidos elásticos de Hooke possuem deformação diretamente proporcional à tensão aplicada, já os sólidos elásticos não-Hookeanos apresentam deformação não linearmente relacionada à tensão aplicada.

O líquido viscoso não possui forma definida e ao ser submetido a uma força externa, escoará irreversivelmente. A viscosidade é a resistência encontrada pelas moléculas ao se moverem no interior de um líquido, devido ao momento Browniano e às formas intermoleculares. À medida que se aumenta a viscosidade do fluido, aumentam-se as forças de atrito e é necessária mais energia para que este escoe (RODRIGUES, 2014).

Alguns materiais, incluindo géis, podem ser classificados como materiais viscoelásticos, por apresentarem comportamento híbrido viscoso e elástico. A medida da viscoelasticidade pode ser avaliada por métodos reológicos estáticos e

dinâmicos, porém somente através de ensaios dinâmicos essas características podem ser medidas simultaneamente (RODRIGUES, 2014).

Reômetro é equipamento que mede a relação entre a tensão e a deformação. Três parâmetros são importantes nesse caso. O módulo elástico ou de armazenamento (G') é a capacidade do material de armazenar energia. O módulo viscoso ou de perda (G'') determina a capacidade do fluido em dissipar energia pela forma de calor. O módulo complexo (G^*) é a medida da resistência à deformação total do material.

$$G^* = G' + G'' \dots\dots\dots (4).$$

3 EXPERIMENTAL

3.1 Reagentes

- a) AJINOMOTO comercial ($C_5H_8NO_4Na$) – (Ajinomoto do Brasil) – Pureza: 99,9%;
- b) Óxido de neodímio (Nd_2O_3) – (Alpha Aesar) – Pureza: 99%;
- c) Óxido de ítrio (Y_2O_3) – (Fisher Chemical) – Pureza: 99%;
- d) Óxido de európio (Eu_2O_3) - (Alpha Aesar) – Pureza: 99%;
- e) HCl (37%, PA, ACS);
- f) Álcool Etílico Absoluto (PA ACS) – (Dinâmica).

3.2 Síntese dos materiais de partida

3.2.1 Síntese do cloreto de metal hexahidratado ($XCl_3 \cdot 6H_2O$)

Os cloretos dos íons lantanídeos foram preparados a partir dos óxidos. Cerca de 1,5 g de Nd_2O_3 / Y_2O_3 / Eu_2O_3 foram pesados, adicionou-se 5 mL de HCl PA, completou-se o volume para 50 mL com água destilada. O sistema foi mantido a 130 graus sob agitação, adicionando-se água destilada a medida em que ia secando. O pH foi medido de tempos em tempos, até atingir valor próximo a 5, evaporar a água restante, adicionando-se 2mL de etanol para ajudar na secagem.

3.3 Síntese dos géis

3.3.1 Síntese dos géis de neodímio e ítrio

A síntese dos géis foi feita dissolvendo AJI-NO-MOTO e $YCl_3 \cdot 6H_2O$ em água ultra pura, com a ajuda do ultrassom e mantendo o sistema, a 95-98 °C, até o material apresentar um comportamento viscoso.

Foi repetida a síntese do material contendo neodímio e GMS (RIOS, 2018) em duas proporções diferentes (em milimol). A síntese do material contendo Ítrio e glutamato foi realizada em seis proporções diferentes, seguindo a mesma metodologia. As quantidades utilizadas em cada amostra estão descritas na Tabela 1.

Tabela 2 - Descrição das quantidades empregadas nos ensaios para a formação dos géis.

Gel de Neodímio		
Amostra *	Neodímio	GMS

ENSAIO 1	GI-Nd 1:10	0,58 g 0,83 mmol	1,4 g 8,24 mmol
ENSAIO 2	GI-Nd 1:5	0,29 g 1,65 mmol	1,4 g 8,24 mmol
Gel de Ítrio			
Amostra*		Ítrio	GMS
ENSAIO 3	GI-Y 1:12,5	0,21 g 0,66 mmol	1,4 g 8,24 mmol
ENSAIO 4	GI-Y 1:10	0,25 g 0,83 mmol	1,4 g 8,24 mmol
ENSAIO 5	GI-Y 1: 6,25	0,4 g 1,31 mmol	1,4 g 8,24 mmol
ENSAIO 6	GI-Y 1:5	0,5 g 1,65 mmol	1,4 g 8,24 mmol

*Proporção entre o número de mols dos materiais de partida, cloreto metálico: glutamato monossódico.

3.3.2 Síntese do gel de ítrio contendo neodímio ou európio

A síntese dos géis foi feita dissolvendo AJI-NO-MOTO, $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}/\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em água ultra pura, com a ajuda do ultrassom e mantendo o sistema, a 95-98 °C, até o material apresentar um comportamento viscoso.

Para a síntese dos géis de ítrio dopados com neodímio ou európio foi escolhido o que contém a proporção ligante/metálico igual a 1:5 (mesma proporção utilizada por Rios, 2018), em que adicionou-se quantidades crescentes do $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, nas proporções descritas na Tabela 2.

Tabela 3 – Descrição das quantidades empregadas nas sínteses do gel de Ítrio com crescentes quantidades de neodímio e európio.

Amostra**		GMS	Ítrio	Neodímio/Európio
ENSAIO 7	GI-Y Nd ₁	0,6 g 3,54 mmol	0,21 g 0,69 mmol	0,0025 g 0,007 mmol
ENSAIO 8	GI-Y Nd ₁₀	0,6 g 3,54 mmol	0,19 g 0,62 mmol	0,021 g 0,05 mmol
ENSAIO 9	GI-Y Nd ₅₀	0,6 g 3,54 mmol	0,106 g 0,35 mmol	0,125 g 0,348 mmol
ENSAIO	GI-Y Eu ₁	0,6 g 3,54 mmol	0,21 g 0,69 mmol	0,007 g 0,019 mmol

10				
ENSAIO 11	Gl-Y Eu ₁₀	0,6 g 3,54 mmol	0,19 g 0,62 mmol	0,025 g 0,068 mmol

**Proporção do cloreto de neodímio e cloreto de európio adicionado em relação ao cloreto de Ítrio empregado na síntese do material.

3.4 Caracterização dos materiais preparados

3.4.1 Espectroscopia Vibracional na Região do Infravermelho

Os géis liofilizados foram analisados em pastilha de KBr em um espectrofotômetro Shimadzu modelo IR-Tracer-100. A região utilizada na análise foi de 4000-400 cm⁻¹, a temperatura ambiente e em modo de transmitância.

3.4.2 Espectroscopia Raman

Os géis liofilizados e macerados foram analisados em equipamento contendo laser de diodo 785 nm, detector modelo QE 65000, Ocean Optics, entre 150 e 4000 cm⁻¹.

3.4.3 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os géis liofilizados foram analisados em um Fluorolog Jobin-Yvon modelo FL1039/40, com dupla excitação e grade de 1200 linhas acoplada a uma fotomultiplicadora Hamamatsu. As amostras foram colocadas em um *stub*, presas por fita de carbono.

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Os géis liofilizados foram analisados em um microscópio de filamento de tungstênio Shimadzu modelo SS550, com voltagem de 15 KV, sonda 4.0 e distância de trabalho de 12 mm. As amostras foram colocadas em um *stub* e metalizadas com camadas de 15-20 nm de ouro.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Síntese dos materiais de partida

4.1.1 Cloreto de neodímio hexahidratado ($\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

O produto obtido apresentou-se como sólido de cor arroxeadada, bastante solúvel em água e em metanol. Esta coloração é típica do material contendo neodímio (III). O espectro de infravermelho obtido está ilustrado na Figura 9.

4.1.2 Síntese do cloreto de ítrio hexahidratado ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)

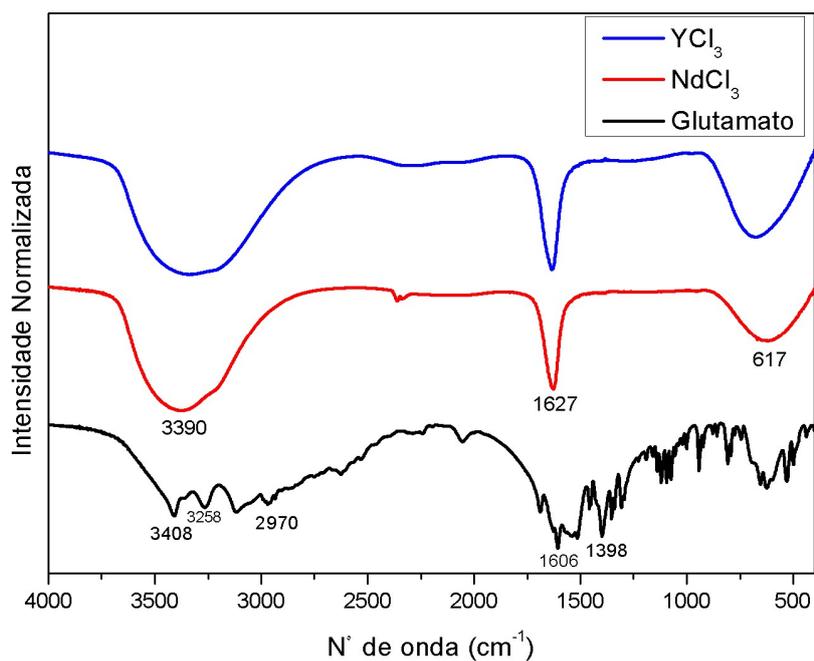
O produto obtido apresentou-se como sólido de cor branca, bastante solúvel em água e em metanol. O espectro de infravermelho obtido está ilustrado na Figura 9.

Os espectros dos cloretos metálicos apresentam a sobreposição de suas bandas, sugerindo que os íons metálicos encontram-se em vizinhanças de geometrias idênticas.

4.1.3 Glutamato monossódico

O espectro de infravermelho obtido para o glutamato monossódico está ilustrado também na Figura 9. São observadas bandas em 3.408 cm^{-1} e 3.258 cm^{-1} referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação NH, respectivamente. Em 2.970 cm^{-1} aparece o pico relativo ao estiramento dos grupos CH_2 . Em 1.606 cm^{-1} e 1.398 cm^{-1} aparecem as vibrações referentes ao estiramento assimétrico e simétrico dos grupos COO^- , respectivamente.

Figura 9 – Espectro de infravermelho dos cloretos de metal e do glutamato



Fonte: Este trabalho

4.3 Síntese dos géis

4.3.1 Síntese dos géis de neodímio e ítrio

Os materiais sintetizados a partir do glutamato e dos metais apresentaram alta viscosidade como pode ser observado na Figura 10, em que visivelmente o gel não escorre pelas paredes do béquer. Os materiais produzidos a partir do cloreto de neodímio (a) apresentaram-se límpidos, arroxeados e transparentes (Ensaio 1 e 2) enquanto os obtidos a partir do cloreto de Ítrio (b) são límpidos, incolores e transparentes (Ensaio 4, 5 e 6). O ensaio 3 foi uma exceção, pois apresentou aspecto esbranquiçado e após algum tempo recrystalizou, sugerindo que a proporção utilizada (1:12,5) é insuficiente para formar o material com aspecto de gel. Por esse motivo, a caracterização dessa amostra não prosseguiu.

Figura 10 – Aspectos dos géis obtidos nos ensaios 1 – 6.

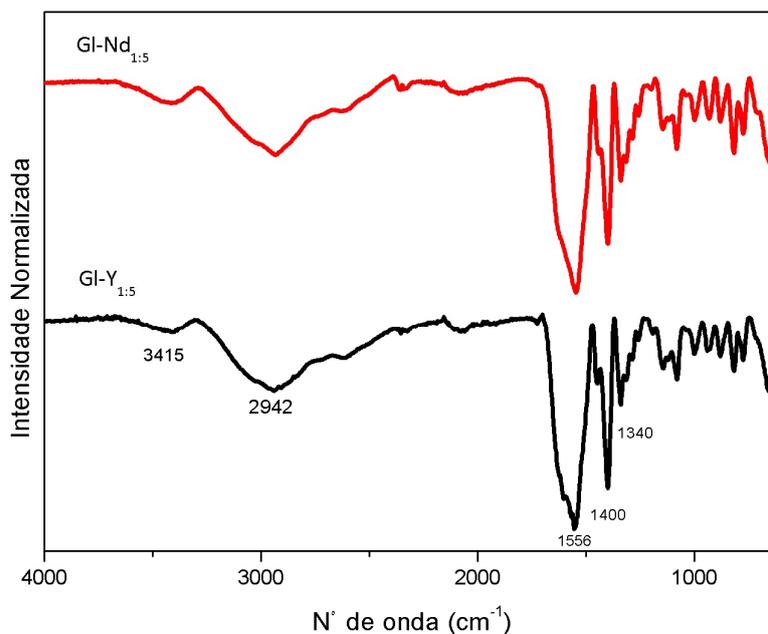


Fonte: Este trabalho

4.3.1.1 Espectroscopia no Infravermelho

Foram obtidos espectros na região do infravermelho para os ensaios 2 e 6, ilustrados na figura 11.

Figura 11 – Espectros de infravermelho dos géis GI-Nd_{1:5} e GI-Y_{1:5}.



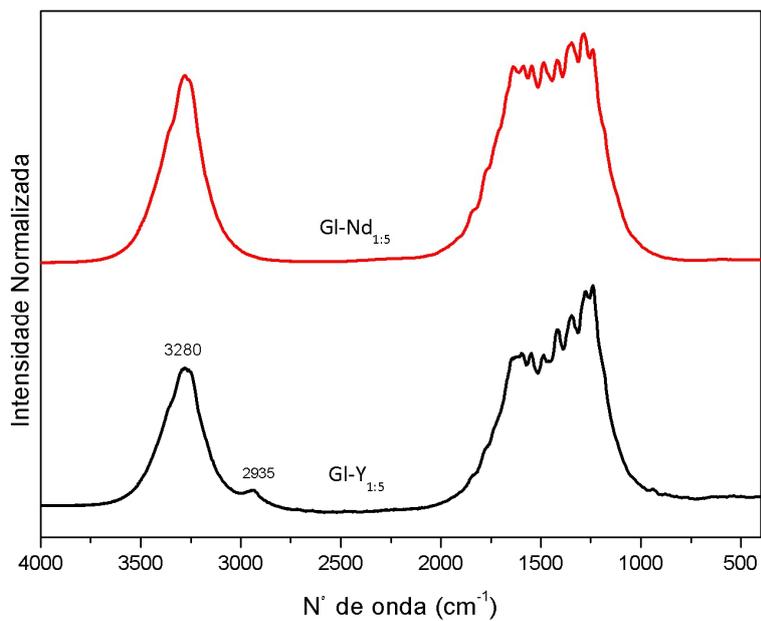
Fonte: Este trabalho

Os espectros de Infravermelho para os géis de neodímio e para os géis de ítrio, nas mesmas proporções, apresentaram sobreposição de suas bandas, como observado na figura anterior. Observamos em todos eles, conjuntos de sinais e bandas coincidentes. A banda em 3.415 cm⁻¹ pode ser atribuída ao estiramento OH. Já a banda em 2.942 cm⁻¹ indica o estiramento de grupos CH₂ e CH₃. O pico em 1.544 cm⁻¹, para o gel de neodímio e 1.556 cm⁻¹ para o gel de ítrio, indica a deformação angular do grupo COOH (RIOS, 2018). O pico em 1.340 cm⁻¹ pode ser atribuído a deformação CH (PEICA, 2006).

4.3.1.2 Espectroscopia Raman

Foram obtidos espectros Raman para os ensaios 2 e 6, ilustrados na figura 12. Os espectros Raman para os géis de neodímio e para os géis de ítrio, em igual proporção, apresentaram perfis semelhantes, com sinais coincidindo em 3.280 cm⁻¹ e conjunto de sinais entre 1.600 e 1.000 cm⁻¹. No entanto, o material de ítrio apresentou um pico de baixa intensidade em torno de 2.935 cm⁻¹, diferente do material de neodímio. Esse sinal pode ser atribuído ao estiramento assimétrico CH₂ (PEICA, 2006).

Figura 12 – Espectros Raman dos géis GI-Nd_{1:5} e GI-Y_{1:5}.



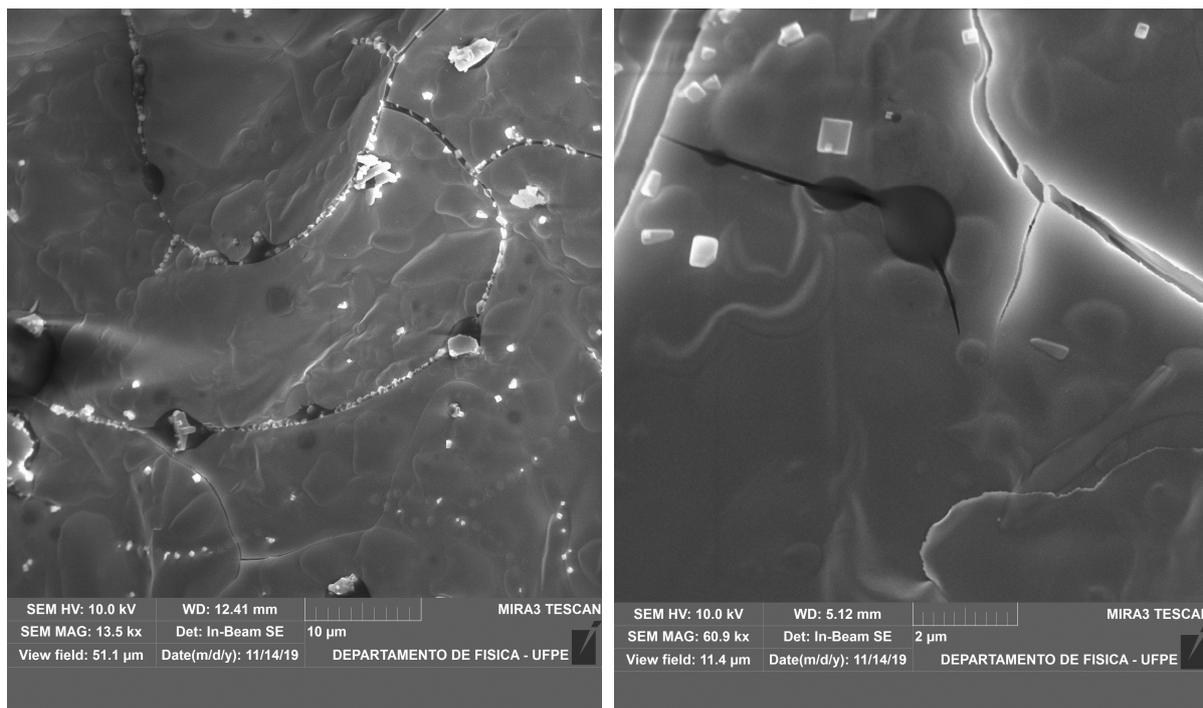
4.3.1.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de varredura para o material contendo apenas ítrio.

Figura 13 – Micrografias do gel GI-Y_{1:5}

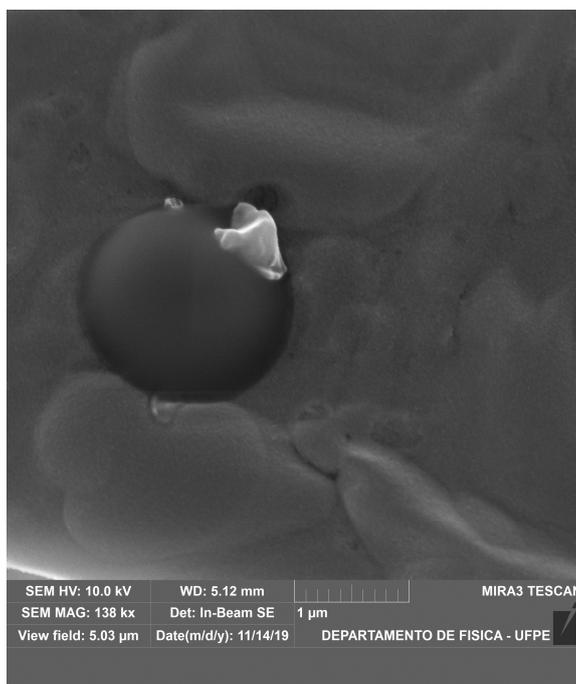
a)

b)



Na figura 13 é possível observar cristais, que possivelmente são de NaCl. Este é subproduto da reação entre o glutamato monossódico e o cloreto de metal.

Figura 14 – Micrografia do gel GI-Y_{1:5} em alta magnificação



A figura 14 apresenta alta magnificação (138 kx). É possível observar que o material apresenta rugosidades,

indicando uma textura. A região central da imagem apresenta uma região brilhante, no entanto, não é possível afirmar que se trata de um cristal de cloreto de sódio, pois estes apresentam-se de forma regular nas imagens anteriores, o que não é o caso nessa imagem.

4.3.2 Síntese do gel de ítrio contendo neodímio ou európio

Os géis obtidos após a “dopagem” apresentaram aspectos físicos semelhantes aos anteriormente descritos, como alta viscosidade, transparência e cor arroxeadada e transparente, para os que contêm neodímio e európio respectivamente.

4.3.2.1 Espectroscopia no Infravermelho

Os espectros de infravermelho para os materiais contendo neodímio e ítrio e európio e ítrio apresentaram perfil semelhante aos dos materiais contendo apenas neodímio e apenas ítrio. Os sinais foram coincidentes em todos os casos.

Figura 15 – Espectros de infravermelho dos géis GI-Y_{1:5}, GI-Nd_{1:5}, GI-Y Nd₅₀, GI-Y Nd₁₀ e GI-Y Nd₁.

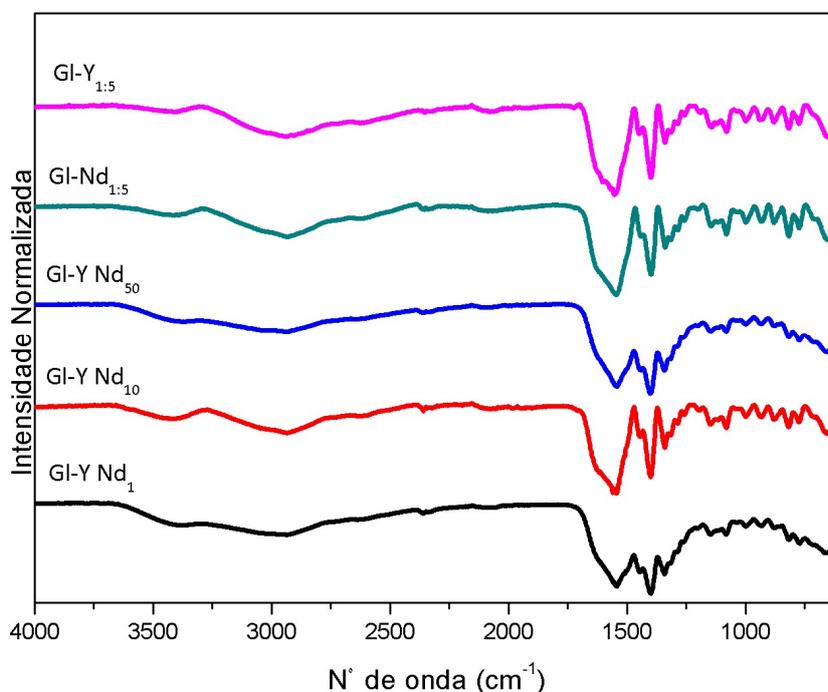
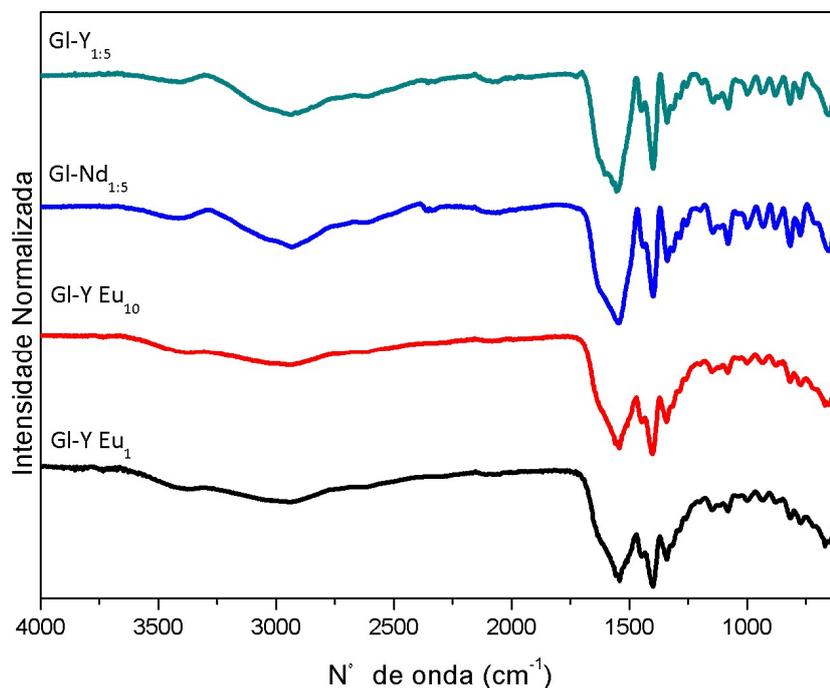


Figura 16 – Espectros de infravermelho dos géis GI-Y_{1:5}, GI-Nd_{1:5}, GI-Y Eu₁₀ e GI-Y Eu₁.



4.3.2.1 Espectroscopia Raman

Figura 17 – Espectros Raman dos géis GI-Y Nd₅₀, GI-Y Nd₁₀ e GI-Y Nd₁.

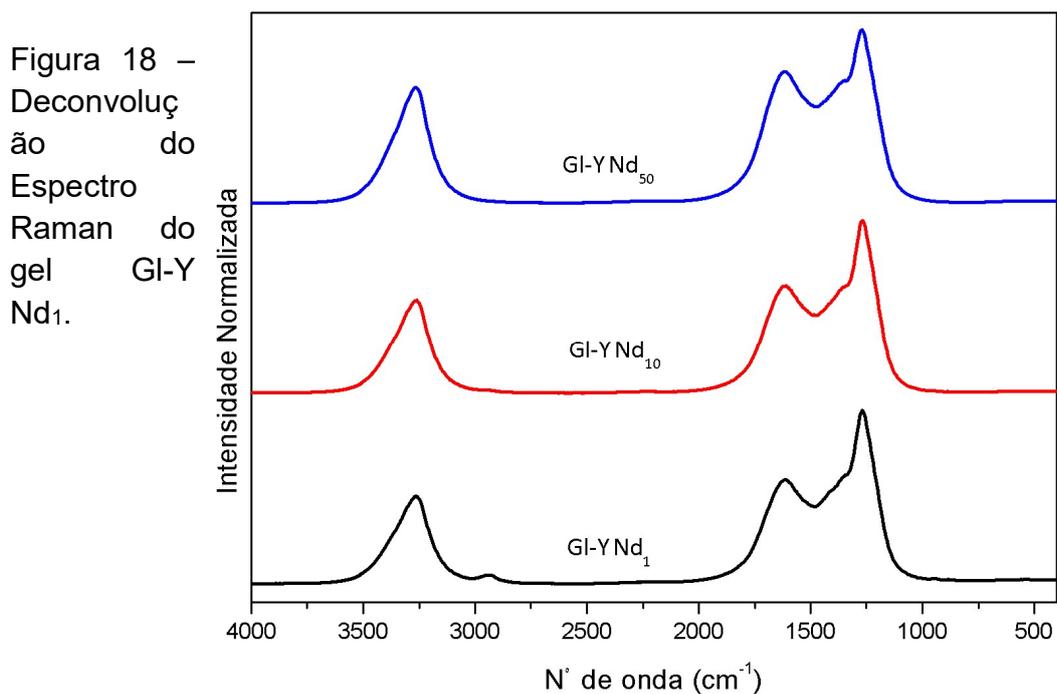
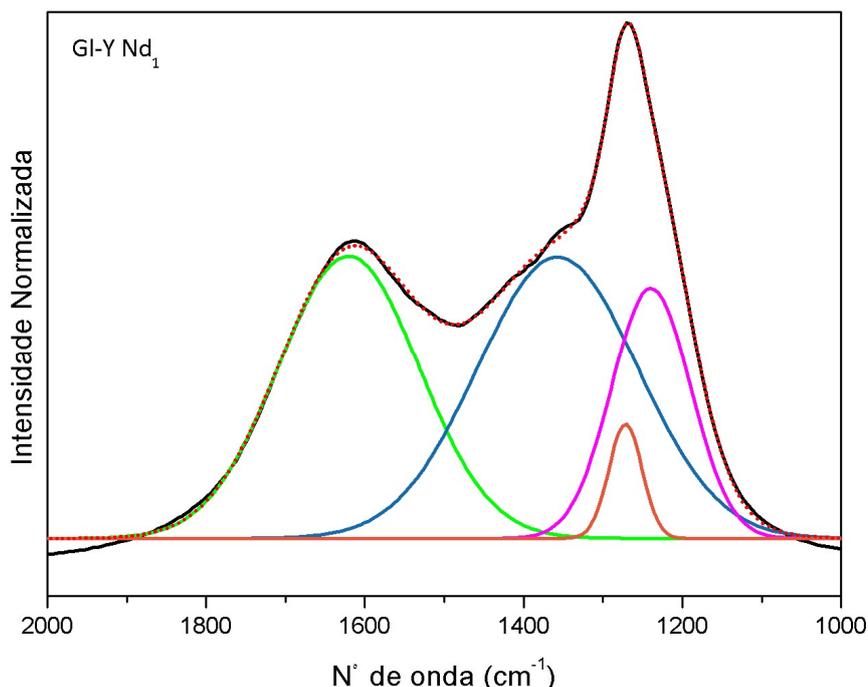


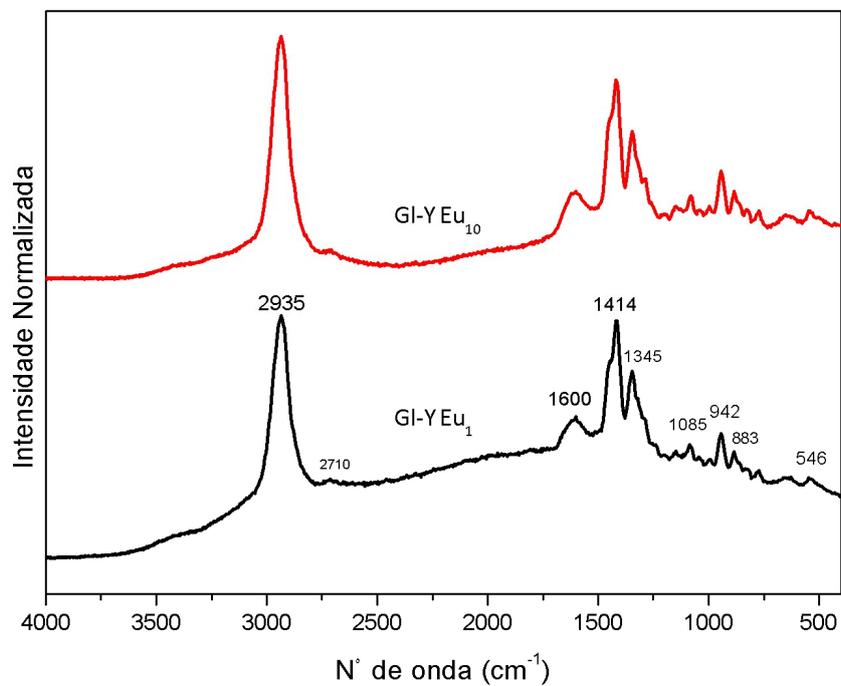
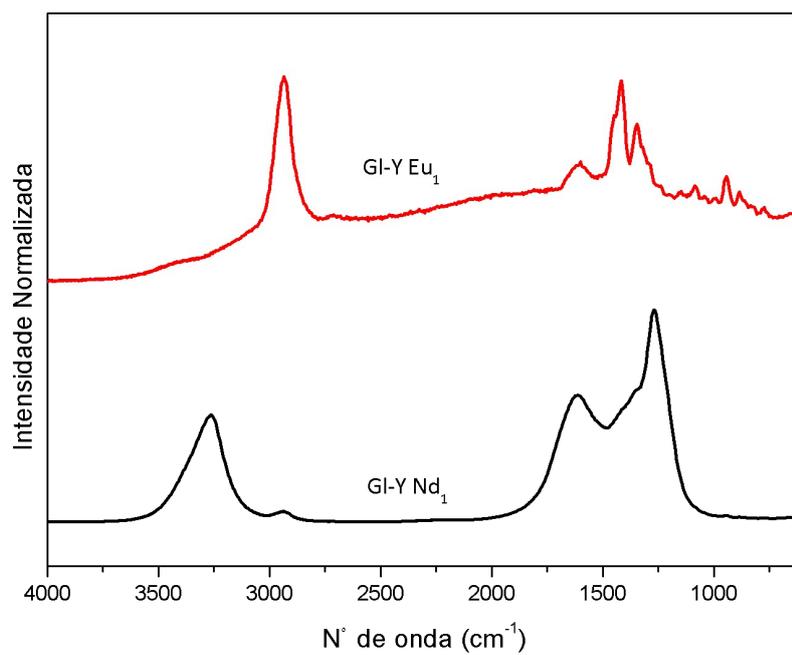
Figura 18 –
Deconvoluç
ão do
Espectro
Raman do
gel GI-Y
Nd₁.



Os espectros de Raman das três amostras contendo ítrio e neodímio apresentaram perfil similar aos obtidos para os géis de ítrio e para os géis de neodímio. A figura 18 apresenta a deconvolução da região compreendida entre 2.000 e 1.000 cm^{-1} do espectro Raman para o ensaio 9. São observados 4 sinais nesta região. Um tratamento semelhante foi realizado na região entre 3.500 e 2.500 cm^{-1} e entre 2.000 e 1.000 cm^{-1} , fornecendo 3 sinais.

A banda entre 3.600 e 3.000 cm^{-1} apresentou dois sinais, centrados em 3.300 e 3.263 cm^{-1} (estiramento assimétrico NH_3). Um pico de intensidade fraca aparece em 2.942 cm^{-1} apenas para a amostra que contém a menor quantidade de neodímio (1%), podendo ser atribuído ao estiramento CH_2 . Em 1.620 cm^{-1} há um sinal que caracteriza o estiramento assimétrico do COO^- , para as três amostras. Em 1.355 cm^{-1} há um pico que pode ser atribuído à deformação CH para todas as amostras (RIOS, 2018). Em 1.270 cm^{-1} há um pico mais intenso que pode ser atribuído à torção CH (MOREIRA, 2018) e em 1.240 cm^{-1} há outro sinal que pode ser atribuído ao estiramento CN.

Os espectros de Raman das duas amostras contendo ítrio e európio exibiram um perfil diferente em relação aos já obtidos anteriormente. O pico de intensidade fraca (em 2.942 cm^{-1}) que apareceu apenas para a amostra que contém a menor quantidade de neodímio (1%) reapareceu, agora com maior intensidade.

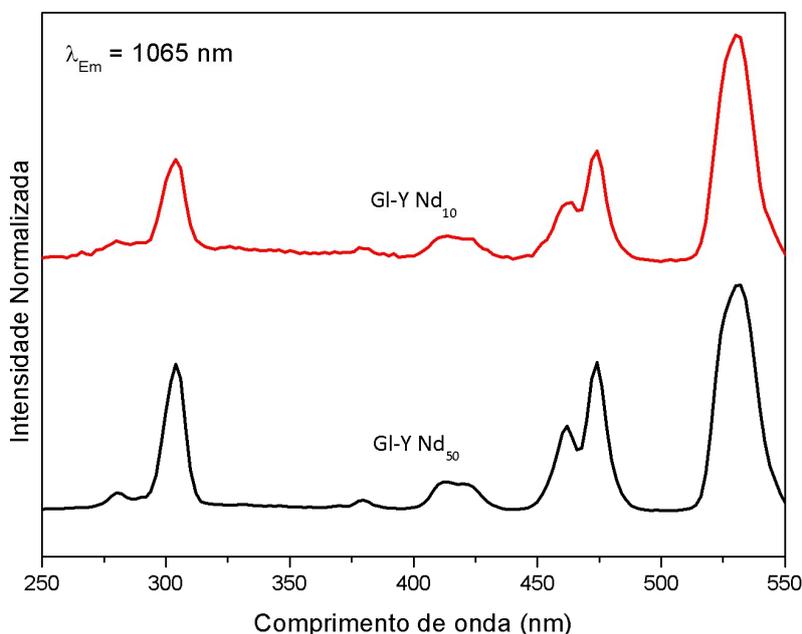
Figura 19 – Espectros Raman dos géis GI-Y Eu₁₀ e GI-Y Eu₁.Figura 20 – Comparação entre os Espectros Raman dos géis GI-YEu₁ e GI-Y Nd₁.

A figura 20 mostra a comparação dos espectros Raman obtidos para os géis de ítrio contendo neodímio e para os géis de ítrio contendo európio, evidenciando a diferença entre os perfis espectrais.

4.3.2.3 Luminescência

A figura 21 apresenta os espectros de excitação das amostras GI-Y Nd₁₀, GI-Y Nd₅₀ monitorando a intensidade de emissão do Nd³⁺ em 1.065 nm. Essas medidas foram feitas com os materiais na forma de gel, por não ter sido possível a sua liofilização, o que pode ter influenciado na emissão do material.

Figura 21 – Espectro de excitação dos géis GI-Y Nd₁₀ e GI-Y Nd₅₀



Na figura foi possível observar a presença de algumas bandas relacionadas às transições 4f-4f do íon Nd³⁺. Isso é esperado pelo fato do glutamato não apresentar grupos cromóforos, assim, não há possibilidade de ocorrer processos de transferência de energia entre ligante e metal, responsáveis pela absorção do sistema em comprimentos de onda diferentes. Observam-se as transições $^4I_{11/2} \rightarrow ^2P_{13/2}$ (378 nm), $^4I_{11/2} \rightarrow ^4G_{7/2,5/2}$ (~530 nm).

As Figuras 22 e 23 apresentam os espectros de emissão à temperatura ambiente dos materiais GI-Nd, GI-Nd₅₀ e GI-Nd₁₀ com excitação máxima em 354 nm e 512 nm, respectivamente.

Figura 22 – Espectro de emissão à temperatura ambiente dos géis GI-Nd, GI-Nd₅₀ e GI-Nd₁₀ com excitação máxima em 354 nm.

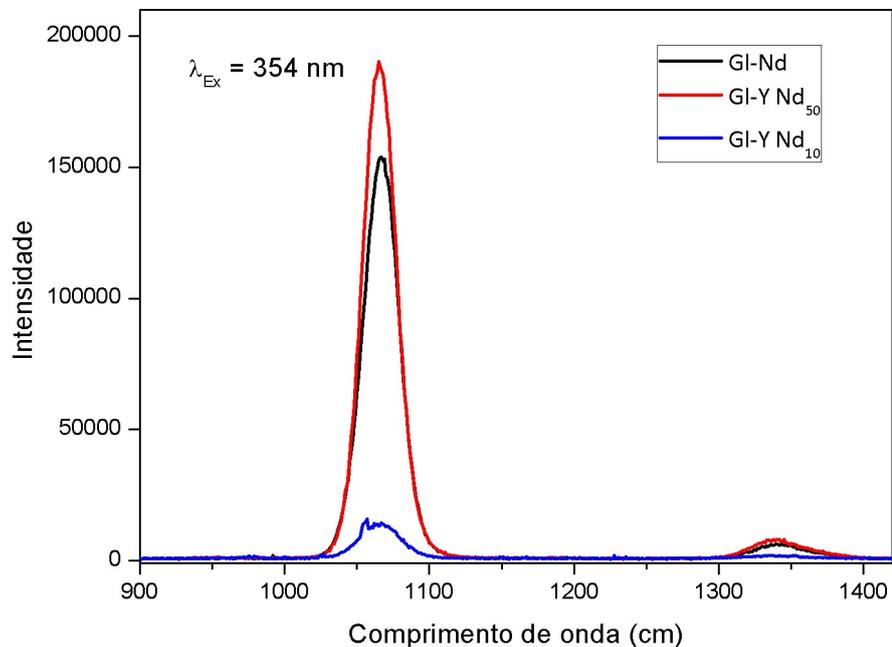
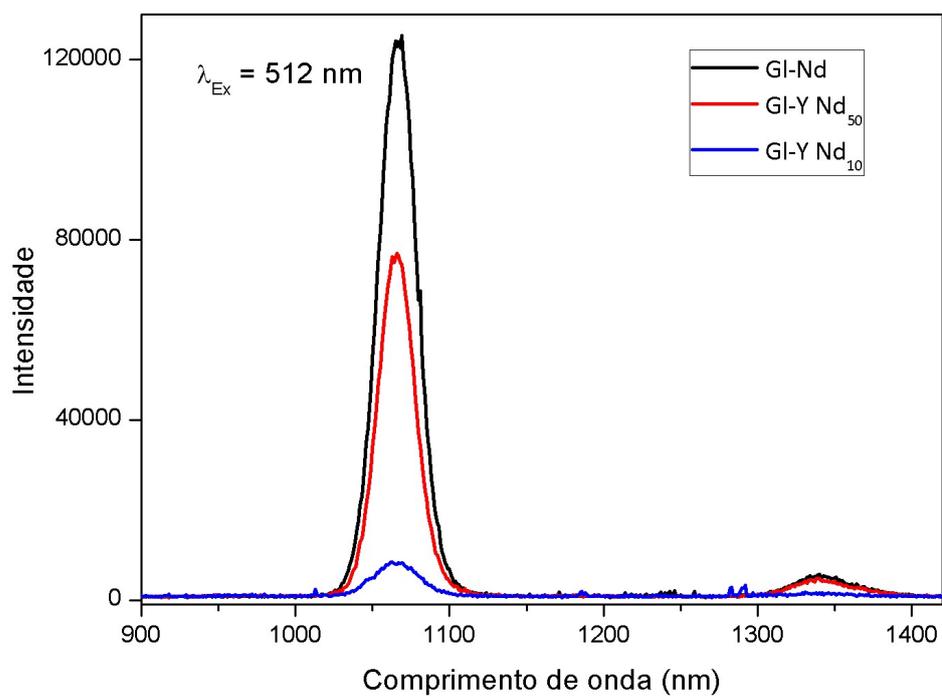


Figura 23 – Espectro de emissão à temperatura ambiente dos géis GI-Nd, GI-Nd₅₀ e GI-Nd₁₀ com excitação máxima em 512 nm.



Os espectros de emissão das figuras 22 e 23 apresentaram as transições características do íon neodímio: ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{11/2}$ (1060 nm) e ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^4I_{13/2}$ (1333 nm). Observa-se que a amostra com maior quantidade do íon Nd^{3+} apresentou maior emissão, como esperado. Ainda que a presença de água tenha sido percebida, uma vez que a liofilização não tenha ocorrido a contento e a própria amostra se reidrata quando exposta ao meio, refletindo a viscosidade do material, obteve-se bons sinais de luminescência.

CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram sintetizados e caracterizados os cloretos de ítrio, neodímio e európio utilizados como materiais de partida e repetidas as sínteses dos géis de glutamato monossódico e cloreto de neodímio reportados por RIOS, 2018. Além disso, foi sintetizado um novo material, ainda sem relatos na literatura, composto por glutamato monossódico e cloreto de ítrio, que possui comportamento semelhante ao de um gel.

Neste novo material e mesmo na reprodução do material já caracterizado em trabalho anterior, conseguimos reduzir a quantidade de cloreto metálico empregado e apesar disso, o comportamento de seu estado físico, sobretudo sua viscosidade aparente, apresentam-se semelhantes aos que empregam maior quantidade dos metais. Esta obtenção pode resultar em materiais com propriedades luminescentes com custo inferior. Em seguida, foi feita a dopagem deste novo material com íons neodímio, a fim de investigar possíveis propriedades luminescentes.

Os resultados de infravermelho sugerem que a estrutura do gel de glutamato permanece semelhante mesmo alterando o íon metálico utilizado e suas proporções. Os resultados de Raman sugerem que a inserção de íons európio à matriz ocasionam uma mudança na estrutura do material, considerando a diferença nos perfis espectrais obtidos. Os resultados de luminescência mostram que os materiais apresentam propriedades fotoluminescentes e transições características do neodímio, em 1060 nm e 1333 nm.

PERSPECTIVAS

- Estudo reológico das amostras sintetizadas;
- Retirada do NaCl presente após a síntese;
- Estudo mais aprofundado da luminescência do gel de ítrio contendo íons európio;
- Estudo da inserção de novos íons opticamente ativos à matriz;
- Estudo de possíveis aplicações para esses materiais.

REFERÊNCIAS

- ALBANO, K. M. **Comportamento Reológico de Géis de Amido de Mandioquina Salsa (Arracacia xanthorrhiza B)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Alimentos) – Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, 2012.
- ALMDAL, K.; HVIDT, S.; DYRE, J.; KRAMER, O. Towards a phenomenological definition of the term ‘Gel’. **Polymer Gels and Networks**, 1, 5-17, 1993.
- ALMEIDA, M. R. **Espectroscopia Raman e Quimiometria como ferramentas analíticas para química forense e paleontologia**. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2015.
- ARMON, R.; DOSORETZ, C.; STAROSVETSKY, J.; ORSHANSKY, F.; SAADI, I. Sol-gel applications in environmental biotechnology. **Journal of Biotechnology**, 51, 279-285, 1996.
- COTTON, S. A. Scandium, Yttrium & the Lanthanides: Inorganic & Coordination Chemistry. **Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. A: Inorg. Chem.**, 107, 253-263, 2011.
- SOUSA FILHO, P. C. D; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: Histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, Vol. 37, n. 18, 753-760, 2014.
- GUEDES, P. V. **Caracterização reológica e ultraestrutural de géis produzidos à base de caseinomacropéptido**, 2012. Dissertação (Mestrado em engenharia de alimentos) – Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2012.
- HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C. V.; PULCINELLI, S. H. O processo sol-gel: Uma visão físico-química. **Química Nova**, 18, 171-180, 1995.
- HOUSECROFT, C. E. **Inorganic Chemistry**. 4Th ed. London: PEARSON, 2012.
- LI, D. A review on yttrium solvent extraction chemistry and separation process. **Journal of Rare Earths**, 35, 107, 2016.
- LI, Y.; PENG, Y.; LIU, W.; FAN, Y.; WU, Y.; LI, X. Hierarchical Self-Assembly of Amino Acid Derivatives into Enzyme-Responsive Luminescent Gel. **Chemosensors**, 5, 1-6, 2017.
- JAFELICCI JUNIOR, M., VARANDA, L.C., O mundo dos coloides, **Química e Sociedade**, nº 9, 1999.
- 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.

MOREIRA, R. L.; LOBO, R. P. S. M.; DIAS, A. Infrared dispersion analysis and Raman scattering spectra of taurine single crystals, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 188, 276-284, 2018.

MURPHY, S. R. **Polymer Gels: Physical gelation of synthetic and biological macromolecules**. New York: Plenum Press, 1991.

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.

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***, 230, 69-71, 2018.

RODRIGUES, L. B. O. **Estudos reológicos e de textura dos géis de amido de araruta (*Maranta arundinaceae* L.) e dos géis adicionados de sacarose e concentrado protéico de soro**. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Alimentos), Universidade Estadual da Bahia, 2014.

ROSALIN, C., DOMINGUES L., ANTONIO, L., ARAUJO, M. C., CARNEIRO, P. **Aminoácidos: Estrutura e Propriedades**. Faculdade de Ciências Farmacêuticas, Universidade de São Paulo, 2016.

ROY, S. G., KUMAR, A. Amino Acid containing cross-linked co-polymer gels: pH, thermo and salt responsiveness. ***Polymer***, 85, 1-9, 2016.

SÁ, G. F. de; SANTA-CRUZ; P. d'A. Colorindo o invisível: Quando os fótons se somam. ***Ciência hoje***, vol. 7, n. 38, p.35-41, 1987.

SAKAI, K., OHNO, K., NOMURA, K., ENDO, T., SAKAMOTO, K., SAKAI, H., ABE, M. α -Gel Formation by Amino Acid-Based Gemini Surfactants, ***Langmuir***, 30, 7654-7659, 2014.

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.

SILVA, A. A. **Aerogel de sílica: Caracterização estrutural e estudo da propriedade da água adsorvida na superfície**, 1992. Tese (Doutorado em ciências) – Instituto de Física e Química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1992.

SILVA, C. S. **Espectroscopia no infravermelho para aplicações forenses: documentoscopia e identificação de sêmen em tecidos**. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

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.

SOUZA, E. R. **Síntese e caracterização espectroscópica de complexos de gadolínio, európio e térbio trivalentes contendo grupos amino e tiol livres**. Tese (Doutorado em ciências) – Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, 2013.

TAN, C.; WANG, Q. Photophysical studies of novel lanthanide (Eu^{3+} and Tb^{3+}) luminescent hydrogels. **Inorganic Chemistry Communications**, 14, 515-518, 2011.

TEIXEIRA, L. S. **Estudos das propriedades ópticas dos complexos európio tetraciclina e suas aplicações na detecção de lipoproteínas**. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de Tecnologia Nuclear – Materiais), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

YUJIU, L. Bureau of Rare and Rare Earth Metals. **Materials Chemistry and Physics**, 31, 85-88, 1992.

ZACCARELLI, E. Colloidal Gels: Equilibrium and non-equilibrium routes. **Journal of Physics Condensed Matter**, 19, 38, 5, 2007.

SÍLICA GEL. **RN embalagens**, 2019. Disponível em: <<https://www.rnembalagens.com.br/silica-gel>>. Acesso em: 11 de maio de 2019.

“IS Leaving Hair Gel in Overnight Making My Hair Thin?”. **The Belgravia Centre**, 2019. Disponível em: <<https://www.belgraviacentre.com/blog/is-leaving-hair-gel-in-overnight-making-my-hair-thin/>>. Acesso em: 11 de maio de 2019.

GELEIA DE HIBISCUS. **Máquina de pão**, 2015. Disponível em: <<https://maquinadepao.blogspot.com/2015/06/geleia-de-hibiscus.html>>. Acesso em: 11 de maio de 2019.

YTTRIUM FACTS. **Thought Co**, 2019. Disponível em: <<https://www.thoughtco.com/yttrium-facts-606620>>. Acesso em: 22 outubro de 2019.

NEODYMIUM. **Royal Society of Chemistry**, 2019. Disponível em: <<https://www.rsc.org/periodic-table/element/60/neodymium>>. Acesso em: 22 outubro de 2019.