

UNESP-UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
INSTITUTO DE QUÍMICA

Vagner Antonio Morales

Síntese e caracterização de composto de coordenação com ligante de produto natural

Araraquara
2017

VAGNER ANTONIO MORALLES

Síntese e caracterização de composto de coordenação com ligante de produto natural.

Dissertação apresentada ao Instituto de Química,
Universidade Estadual Paulista, como parte dos
requisitos para obtenção do título de Mestre em
Química.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim.
Coorientadora: Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos.

Araraquara
2017

FICHA CATALOGRÁFICA

M828s Moralles, Vagner Antonio
 Síntese e caracterização de compostos de coordenação
 com ligante de produto natural / Vagner Antonio Moralles. –
 Araraquara : [s.n.], 2017
 125 f. : il.

 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
 Instituto de Química
 Orientador: Marco Aurélio Cebim
 Coorientador: Marian Rosaly Davolos

 1. Compostos de coordenação. 2. Luminescência.
 3. Produtos naturais. 4. Espectroscopia de raio x. 5. Filtro
 solar. I. Título.

VAGNER ANTONIO MORALLES

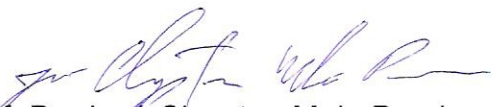
Dissertação apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química.

Araraquara, 08 de março de 2017.

BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Marco Aurelio Cebim (Orientador)
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. José Clayston Melo Pereira
Instituto de Química / UNESP / Araraquara - SP



Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut
Faculdade de Filosofia Ciências e Letras / USP / Ribeirão Preto – SP

DADOS CURRICULARES

IDENTIFICAÇÃO

Nome: Vagner Antonio Moralles.

Nome em citação bibliográfica: MORALLES, V.A.

FORMAÇÃO ACADÊMICA/TITULAÇÃO:

Graduação em Licenciatura em Química na Universidade Estadual Paulista-Unesp, no Instituto de Química de Araraquara-Concluído em 2015.

APRESENTAÇÃO DE TRABALHO E O PALESTRAS:

MORALLES, V. A.; SILVA, A. L.; ALVES, M.; STAIN, S. N.; BEGO, A. M.. Relato de experiência: Utilização de um júri simulado no ensino de radioatividade. In: **XIII Evento de Educação em Química** realizado em Araraquara-SP no período de 17 a 19/06/2015.

MORALLES, V. A.; BEGO, A. M.; SILVA, A. L.; ALVES, M.; STAIN, S. N.; MASSI, L. Aplicação e avaliação de uma unidade didática multiestratégica sobre a aplicação da radioatividade no cotidiano. In: **XIII Evento de Educação em Química** realizado em Araraquara-SP no período de 17 a 19/06/2015.

MORALLES, V. A.; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A.; ROMERO, J. H. S. Efeito de compensação de carga na luminescência com excitação UV ou raios X do composto $Ba_{1-2x}Eu_xK_xWO_4$. In: **37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química** realizada em Natal-RN no período de 26 a 29/05/2014.

MORALLES, V. A.; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A.; ROMERO, J. H. S. Efeito da Codopagem nos compostos $BaWO_4: Eu^{3+}, M^+$ ($M^+ = Li^+, Na^+$ ou K^+) potencialmente utilizados em dispositivos eletro-ópticos. In: **XXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP- III Fórum Internacional de Iniciação científica da UNESP-Segunda fase** realizado em Águas de Lindóia-SP no período de 26 a 28/11/2014.

MORALLES, V. A.; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A.; ROMERO, J. H. S.. Efeito da Codopagem nos compostos $BaWO_4: Eu^{3+}, M^+$ ($M^+ = Li^+, Na^+$ ou K^+) potencialmente utilizados em dispositivos eletro-ópticos. In: **XXVI Congresso de Iniciação Científica da UNESP- III**

Fórum Internacional de Iniciação científica da UNESP-Primeira fase realizado em Araraquara-SP no período de 15 a 16/10/2014.

MORALLES, V. A.; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A. ; ROMERO, J. H. S. . Investigation of $Ba_{1-2x}Eu_xNa_xWO_4$ and $Ba_{1-2x}Eu_xK_xWO_4$ luminescent properties under UV excitation or X-rays. 2014. In: **XIII SBPMat** realizado em João Pessoa-PB no período de 28/09/2014 a 03/10/2014.

MORALLES, V. A.; DAVOLOS, M. R; CEBIM, M. A.; SAITO, G. P. . Associados de hidroxicarbonato de zinco e Uvinul-A-Plus como filtros solares. In: **XXV Congresso de Iniciação Científica da UNESP- III Fórum Internacional de Iniciação científica da UNESP-Primeira fase** realizado em Araraquara-SP no período de 25/09/2013

MORALLES, V. A.; DAVOLOS, M. R.; CEBIM, M. A.; SAITO, G. P. . Associados de hidroxicarbonato de zinco e Uvinul-A-Plus como filtros solares. In: **XXV Congresso de Iniciação Científica da UNESP- III Fórum Internacional de Iniciação científica da UNESP-Segunda fase** realizado em Barra Bonita-SP no período de 10 a 12/11/2013

MORALLES, V. A.; DAVOLOS, M. R.; CAGNIN, F. . $[Eu(tta)_3(en)]$, monômero ou polímero?. In: **XXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP- III Fórum Internacional de Iniciação científica da UNESP-Primeira fase** realizado em Araraquara-SP no período de 26/09/2012.

MORALLES, V. A.; DAVOLOS, M. R.; CAGNIN, F. $[Eu(tta)_3(en)]$, monômero ou polímero?. In: **XXIV Congresso de Iniciação Científica da UNESP- III Fórum Internacional de Iniciação científica da UNESP-Segunda fase** realizado em São Pedro-SP no período de 06 a 09/11/2012.

GONÇALVES, L.G.; DAVOLOS, M.R.; CEBIM, M.A.; SAITO, G.P.; MORALLES, V.A. Estudo da luminescência de complexo de Eu^{3+} com o ligante butilmetoxidibenzoilmetano sob excitação de radiação UV ou raios X”. In: **XVXII Congresso de Iniciação Científica da UNESP- III Fórum Internacional de Iniciação científica da UNESP-Primeira fase** realizado em Araraquara no período de 03 e 04/11/2016.

DE OLIVEIRA, T.S.; CEBIM, M.A.; SAITO, G.P.; MORALLES, V.A. Complexos de ácido cinâmico com potencial uso para filtros solares. In: **XXVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP-Primeira fase** realizado em Araraquara-SP no período de 08 e 09/09/2016.

MARTINS, M.W.; CEBIM, M.A.; MORALLES, V.A. Influência das condições de preparação hidrotérmica nas propriedades de matérias lamelares de terra rara. In: **XXVIII Congresso de Iniciação Científica da UNESP-Primeira fase** realizado em Araraquara-SP no período de 08 e 09/09/2016.

PRÊMIOS:

2015- Menção Honrosa Concedida ao Melhor Aluno do Curso de Licenciatura em Química-Turma de 2014, Universidade Estadual Paulista- Instituto de Química de Araraquara.

2015- Prêmio Lavoisier Conferido ao Melhor Aluno do Curso de Licenciatura em Química-UNESP/Turma de 2014, Conselho Regional de Química (CRQ-IV Região).

2015- 1º Lugar no processo seletivo do segundo semestre de 2015 para o curso de Mestrado em Química, Instituto de Química da UNESP-Araraquara (SP).

2013- 3º Melhor trabalho da área de Exatas do XXV Congresso de Iniciação Científica da Unesp.

DEDICATÓRIA

Dedico aos meus pais Eliza Mirandola Moralles e Alcides Donizetti Moralles, à minha irmã Candida Angela Moralles pelo apoio, incentivo, carinho e amor.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Eliza Mirandola Moralles e Alcides Donizetti Moralles, à minha irmã Candida Angela Moralles pelo apoio, incentivo, carinho e amor.

A todos os amigos do grupo de Materiais Luminescentes, pela amizade e ensinamentos.

Ao meu orientador Prof. Dr. Marco Aurélio Cebim pela luta, amizade e ensinamentos.

A Profa. Dra. Marian Rosaly Davolos pelos ensinamentos.

Ao CNPq pela bolsa concedida.

EPÍGRAFE

Chemistry is wonderful!
I feel sorry for people who don't know anything about chemistry.
They are missing an important source of happiness-That of satisfying one's intellectual curiosity.
The world is wonderful. Chemistry is an important part of it.

Linus Pauling.

Você nunca sabe a força que tem, até que a sua única alternativa é ser forte.

Johnny Deep.

RESUMO

Alguns compostos orgânicos de origem natural apresentam grande interesse para aplicação médica devido suas atividades biológicas como antioxidante, antiviral, antimicrobiano, antitumoral, entre outras. Destes estes compostos, alguns se destacam por apresentarem a possibilidade de agir como ligante em compostos de coordenação. Para o desenvolvimento desse projeto de pesquisa, em especial, foram selecionados os ligantes 3,5,7,3',4'-pentahidroxi-flavona (quercetina), ácido 3,4,5-triidroxibenóico (ácido gálico), ácido (E)-3-fenil-2-propenóico (ácido cinâmico) e (E)-3-(4-hidroxifenil)-2-propanoico (ácido *p*-cumárico). Pretende-se, portanto, maximizar as atividades antioxidantes e antitumorais destes ligantes de origem natural, por meio da complexação em compostos de coordenação. Além disso, estudar as propriedades estruturais e ópticas dos complexos obtidos. O desenvolvimento dessa pesquisa permitiu encontrar uma relação entre a estrutura do ligante e suas propriedades ópticas quando excitados com radiação ultravioleta e raios X. Conseguiu-se também levantar algumas hipóteses sobre a potencialidade de utilização destes compostos de coordenação como filtros solares.

Palavras-chave: Compostos de coordenação, Luminescência, Produtos naturais, Espectroscopia de raios X, Filtro solar.

ABSTRACT

Some organic compounds of natural origin are of great interest for medical application due to their biological activities as antioxidant, antiviral, antimicrobial, antitumor, among others. Of these compounds, some are notable for their ability to act as a binder in coordination compounds. For the development of this research project, in particular, the binders were selected quercetin (2-(3,4-dihydroxyphenyl)-3,5,7-trihydroxy-4*H*-chromen-4-one), Cinnamic acid (3-phenyl-2-propenoic acid) and p-coumaric acid ((*E*)-3-(4-hydroxyphenyl)-2-propenoic acid). It is therefore intended to maximize the antioxidant and antitumor activities of these naturally occurring binders by complexing into coordination compounds. In addition, to study the structural and optical properties of the complexes obtained. The development of this research allowed to find a relation between the structure of the binder and its optical properties when excited with ultraviolet radiation and X-rays. It was also possible to raise some hypotheses about the potential of using these coordination compounds as sunscreens.

Keywords: Coordination compounds, Luminescence, Natural products, X-ray spectroscopy, Sunscreen.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Abundância dos elementos químicos na crosta terrestre.	21
Figura 2. Representação gráfica da parte angular da função de onda dos orbitais f para átomos hidrogenóides.	23
Figura 3. Raio iônico dos lantanídeos(+III) em função do número atômico para os números de coordenação 6, 8 e 12.	25
Figura 4. Valores da primeira, segunda e terceira energia de ionização dos lantanídeos em função do número atômico.	26
Figura 5. Distribuição de probabilidade radial da função de onda para átomos hidrogenóides dos orbitais 4f, 5s e 5p.	27
Figura 6. Termos espectroscópicos para alguns lantanídeos em uma escala de energia, com os termos do estado fundamental em azul e em vermelhos os estados emissores.	30
Figura 7. Poliedros de coordenação mais comuns para os íons lantanídeos.	32
Figura 8 . Esquema do efeito antena que ocorre nos complexos de cátions lantanídeos(III).	34
Figura 9. Esquema de transferência de energia em complexos de íons lantanídeos(III).	35
Figura 10. Espectro eletromagnético com destaque para a região do ultravioleta.	37
Figura 11. Interação interfitas e intrafitas da cisplatina com o DNA.	41
Figura 12. Possível mecanismo de ação da cisplatina.	42
Figura 13. Histórico de complexos metálicos ou metaloides aprovados ou em testes clínicos para tratamento antitumoral, no período de 1971-2015.	43
Figura 14. Estrutura molecular dos ligantes orgânicos: (A) Quercetina, (B) Ácido gálico, (C) Ácido cinâmico, (D) Ácido p-cumárico.	44
Figura 15. Fluxograma da síntese I dos complexos de quercetina.	48
Figura 16. Fluxograma das sínteses II e III dos complexos de quercetina.	49
Figura 17. Fluxograma da síntese IV dos complexos de quercetina.	50
Figura 18. Fluxograma da síntese V dos complexos de quercetina.	51
Figura 19. Fluxograma da síntese de complexos de molibdênio com quercetina.	52
Figura 20. Fluxograma da síntese de compostos de coordenação de ácido gálico.	53
Figura 21. Fluxograma da síntese de compostos de coordenação de ácido gálico dopados com európio(III).	53
Figura 22. Fluxograma da síntese dos compostos de coordenação com os ligantes ácidos cinâmico e p-cumárico.	54
Figura 23. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ligante quercetina.	59
Figura 24. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante e das amostras.	60
Figura 25. Medidas de índice de cor do ligante e das amostras A, B, C e D.	60
Figura 26. Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.	61
Figura 27. (A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante e das amostras. (B) Região ampliada do estiramento da ligação C=O.	62
Figura 28. Índice de cor da quercetina e das amostras E, F e G.	63

Figura 29. (A) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis.	64
Figura 30. (A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante e das amostras. (B) Região ampliada do estiramento da ligação C=O.	65
Figura 31. Índice de cor da quercetina e das amostras I, J e L.	65
Figura 32. Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.	66
Figura 33. (A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante e das amostras. (B) Região ampliada do estiramento da ligação C=O.	67
Figura 34. Índice de cor da quercetina e das amostras M, N, O e P.	67
Figura 35. Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.	68
Figura 36. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante e das amostras.	69
Figura 37. Índice de cor do ácido gálico e das amostras AI e BI.	70
Figura 38. Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.	71
Figura 39. (A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante ácido gálico e das amostras CI e DI. (B) e (C) Região ampliada referente aos estiramentos das ligações C=O e M-O, respectivamente.	72
Figura 40. Índice de cor do ácido gálico e das amostras CI e DI.	73
Figura 41. (A) Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis	74
Figura 42. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante ácido gálico e das amostras CI e DI. (B) e (C) Região ampliada referente aos estiramentos das ligações C=O e M-O, respectivamente.	75
Figura 43. Índice de cor do ácido gálico e das amostras EI, FI e GI.	76
Figura 44. Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.	77
Figura 45. Espectros de: (A) Excitação ($\lambda_{em}=620\text{nm}$) com fenda de emissão 12 nm e fenda de excitação 1 nm e (B) Emissão ($\lambda_{ex}=320; 394, 464\text{nm}$) com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 12 nm.	79
Figura 46. (A) Difrátogramas de raio X do produto da calcinação e da ficha JCPDS-PDF 34-392. (B) Estrutura do Eu_2O_3 .	80
Figura 47. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho.	81
Figura 48. Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.	82
Figura 49. (A) Espectro de emissão da amostra DI, utilizando $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$, fenda de excitação 12 nm e fenda de emissão 1 nm. (B) Digrama de energia dos níveis tripleto do ligante e do íon európio(III).	83
Figura 50. Espectros de fotoluminescência da amostra CI. (A) espectro de excitação com $\lambda_{em}=620 \text{ nm}$ com fenda de emissão 12 nm e fenda de excitação 1 nm. (B) espectro de emissão com $\lambda_{ex}=370; 394 \text{ e } 464 \text{ nm}$ com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 12 nm.	84

- Figura 51. Espectros de fotoluminescência da amostra CI. (A) espectro de excitação com $\lambda_{em}=620$ nm com fenda de emissão 12 nm e fenda de excitação 1 nm. (B) espectro de emissão com $\lambda_{ex}=370$; 394 e 464 nm com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 12 nm. 84
- Figura 52. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante ácido gálico e das amostras HI e iI. (B) e (C) Região ampliada referente aos estiramentos das ligações C=O e M-O, respectivamente. 85
- Figura 53. Índice de cor do ácido gálico e das amostras HI e iI. 85
- Figura 54. Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis. 86
- Figura 55. Espectros de fotoluminescência da amostra HI. (A) espectro de excitação com $\lambda_{em}=616$ nm com fenda de emissão 12 nm e fenda de excitação 1 nm. (B) espectro de emissão com $\lambda_{ex}=320$; 380; 394 e 464 nm com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 12 nm. 87
- Figura 56. Espectros de fotoluminescência da amostra iI. (A) espectro de excitação com $\lambda_{em}=616$ nm com fenda de emissão 12 nm e fenda de excitação 1 nm. (B) espectro de emissão com $\lambda_{ex}=320$ e 464 nm com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 12 nm. 88
- Figura 57. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante ácido cinâmico e das amostras AII e BII. (B) Região ampliada referente aos estiramentos das ligações C=O. 89
- Figura 58. Índice de cor do ácido p-cumárico e das amostras AII e BII. 90
- Figura 59. Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis do ácido cumárico e das amostras AII e BII. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis do ligante e das amostras. 91
- Figura 60. (A) Espectro de emissão da amostra BII ($T \approx 77K$), utilizando $\lambda_{ex} = 380$ nm, fenda de excitação 2 nm e fenda de emissão 1 nm. (B) Esquema dos níveis tripleto. 92
- Figura 61. Espectros de fotoluminescência ($T=77K$) da amostra AII. (A) espectro de excitação com $\lambda_{em}=617$ nm com fenda de emissão 2 nm e fenda de excitação 1 nm. (B) espectro de emissão com $\lambda_{ex}=330$; 394 e 464 nm com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 2 nm. 93
- Figura 62. . Espectros de fotoluminescência ($T=17K$) da amostra AII. (A) espectro de excitação com $\lambda_{em}=617$ nm com fenda de emissão 2 nm e fenda de excitação 1 nm. (B) espectro de emissão com $\lambda_{ex}=330$; 394 e 464 nm com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 2 nm. 94
- Figura 63. Ampliação das transições (A) $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e (B) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do espectro de fotoluminescência, a temperatura de aproximadamente 17K, da amostra AII. 95
- Figura 64. Fluxograma para encontrar o sítio de simetria do Eu^{3+} a partir do número de componentes de cada transição. 95
- Figura 65. Curva de decaimento da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com $\lambda_{ex}=296$ nm e $\lambda_{em}=619$ nm. 96
- Figura 66. (A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante ácido cinâmico e das amostras AIII, BIII e CIII. (B) Região ampliada referente aos estiramentos das ligações C=O. 97
- Figura 67. Índice de cor do ácido cinâmico e os complexos AIII e BIII. 97

Figura 68. Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.	98
Figura 69. Espectro de emissão da amostra BIII, utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 340$ nm, fenda de excitação 2 nm e fenda de emissão 1 nm.	100
Figura 70. Esquema que representa a energia dos níveis tripleto do ligante compara aos níveis de energia do Eu^{3+} .	100
Figura 71. Espectros de fotoluminescência da amostra AIII. (A) espectro de excitação com $\lambda_{\text{em}}=616$ nm com fenda de emissão 2 nm e fenda de excitação 1 nm. (B) espectro de emissão com $\lambda_{\text{ex}}=320$; 394 e 464 nm com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 2 nm.	101
Figura 72. Foto dos complexos de ácido cinâmico e p-cumárico excitados com: (A) $\lambda_{\text{ex}}=365$ nm. (B) $\lambda_{\text{ex}}=254$ nm.	102
Figura 73. Área integrada do espectro na região do UVA, UVB e razão UVA/UVB das amostras e do ligante ácido gálico.	103
Figura 74. Área integrada do espectro na região do UVA, UVB e razão UVA/UVB das amostras e do ligante ácido gálico.	103
Figura 75. Área integrada do espectro na região do UVA, UVB e razão UVA/UVB das amostras e do ligante ácido p-cumárico.	104
Figura 76. Área integrada do espectro na região do UVA, UVB e razão UVA/UVB das amostras e do ligante ácido cinâmico.	105
Figura 77. Espectros XEOL ($K\alpha$ Cu – 8,1 keV; potencia =800 W; voltagem = 40 kV; corrente = 20 mA) das amostras: (A) CI; (B) HI.	106
Figura 78. Espectros XEOL ($K\alpha$ Cu – 8,1 keV; potencia=800 W; voltagem= 40 kV; corrente= 20 mA) da amostra AII.	107
Figura 79. Espectros XEOL ($K\alpha$ Cu – 8,1 keV; potencia=800 W; voltagem= 40 kV; corrente= 20 mA) da amostra AIII.	107
Figura 80. Curva de dano por radiação da amostra AIII, excitada por raios X.	108
Figura 81. Espectros de emissão do complexo AIII em diferentes tempos de exposição aos raios X.	109

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Distribuição eletrônica dos elementos lantanídeos e de seus íons.	24
Tabela 2. Número de microestados e termos resultantes das configurações dos lantanídeos.	29
Tabela 3. Exemplos de compostos de coordenação de cátions lantanídeos com número de coordenação de 2-12.	33
Tabela 4. Atribuição das principais bandas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para o ligante quercetina.	59
Tabela 5. Porcentagens de carbono e hidrogênio determinadas segundo a análise elementar.	64
Tabela 6. Atribuição das principais bandas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para o ligante ácido gálico.	70
Tabela 7. Porcentagens de carbono e hidrogênio determinadas segundo a análise elementar.	78
Tabela 8. Cálculo do número de mols de európio(III) antes e depois da calcinação do complexo.	80
Tabela 9. Principais atribuições das linhas do európio(III) nos espectros de reflectância difusa e absorção do Eu_2O_3 .	81
Tabela 10. Atribuição das principais bandas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para o ligante ácido p-cumárico.	89
Tabela 11. Porcentagens de carbono e hidrogênio determinadas segundo a análise elementar.	92
Tabela 12. Atribuição das principais bandas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para o ligante ácido cinâmico.	97
Tabela 13. Atribuições das linhas finas presentes nos espectros eletrônicos de reflectância difusa das amostras AIII e CIII.	99
Tabela 14. Porcentagens de carbono e hidrogênio determinadas segundo a análise elementar.	99
Tabela 15. Conteúdos, objetivos e atividades avaliativas das aulas de regência do estagiário docente.	114

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AE → Análise elementar

DRX → Difração de raios X

FLS → Fotoluminescência

HG → Ácido gálico

IC → Índice de cor

IUPAC → International Union of Pure and Applied Chemistry

IV → Infravermelho

Ln → Lantanídeos

Q → Quercetina

RD → Reflectância Difusa

TR → Terras Raras

UV → Ultravioleta

XEOL → X-ray Excited Optical Luminescence

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA	20
1.1. Terras raras: definição e etimologia.....	20
1.2. Os lantanídeos	21
1.2.1 Definição.....	21
1.2.2 Propriedades químicas	22
1.2.3 A química do cátion európio(III)	30
1.3 Compostos de coordenação com íons lantanídeos	31
1.3.1 Propriedades gerais	31
1.3.2 Transferência de energia	34
1.4 Aplicação de compostos de coordenação com íons lantanídeos	35
1.4.1 Luminóforos.....	36
1.4.2 Filtros solares.....	36
1.4.3 Cintiladores.....	38
1.4.4 Química medicinal.....	39
1.5 Algumas propriedades de ligantes oriundos em produtos naturais.....	43
2 OBJETIVOS.....	46
3 PARTE EXPERIMENTAL.....	47
3.1. Sínteses	47
3.1.1 Preparação das soluções de sais dos lantanídeos	47
3.1.2 Soluções dos sais de zinco(II) e cério(III).	47
3.1.3 Síntese de compostos de coordenação com o ligante quercetina	47
3.1.3.1 Compostos de coordenação de lantanídeos ou zinco com quercetina.....	47
3.1.4. Síntese de compostos de coordenação com o ligante ácido gálico.....	52
3.1.5. Síntese de compostos de coordenação com os ligantes ácidos cinâmico e p-cumárico	54
3.2. Caracterizações	55
3.2.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV).....	55
3.2.2. Espectroscopia eletrônica por reflectância difusa (RD) na região do UV-Visível	55
3.2.3. Índice de cor	56
3.2.4. Análise elementar	56
3.2.5. Espectroscopia eletrônica de fotoluminescência (FLS)	56
3.2.6. Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL).....	56

3.2.7. Difração de raios-X (DRX)	57
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	58
4.1 Compostos de coordenação com o ligante quercetina	58
4.2 Compostos de coordenação com o ligante ácido gálico	69
4.3 Compostos de coordenação com o ligante ácido p-cumárico.....	88
4.4 Compostos de coordenação com o ligante ácido cinâmico	96
4.5 Aplicação dos complexos como filtros solares e cintiladores	102
4.5.1 Compostos de coordenação como filtros solares.....	102
4.5.2 Compostos de coordenação como cintiladores.....	105
5 CONCLUSÕES.....	110
6 PERSPECTIVAS	111
7 A EXPERIÊNCIA DO ESTÁGIO DOCÊNCIA PARA A FORMAÇÃO DO PÓS-GRADUANDO	112
7.1 Contexto do desenvolvimento do Estágio Docência	112
7.2 Atividades desenvolvidas durante o período de estágio docência	113
7.3 Fundamentos da escolha por realização do estágio docência em uma disciplina da área pedagógica e as implicações deste para a formação docente do estagiário	115
7.4 Análise da disciplina de Instrumentação para o Ensino de Química.	119
REFERÊNCIAS	121

1. INTRODUÇÃO TEÓRICA

1.1. Terras raras: definição e etimologia

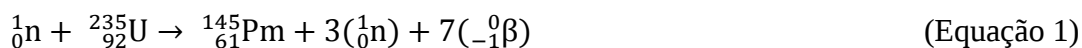
Segundo as recomendações para a nomenclatura de compostos inorgânicos da *International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)*, o vocábulo “terras raras” (TR) aplica-se ao conjunto de dezessete elementos constituídos pelos lantanídeos ($_{57}\text{La}$, $_{58}\text{Ce}$, $_{59}\text{Pr}$, $_{60}\text{Nd}$, $_{61}\text{Pm}$, $_{62}\text{Sm}$, $_{63}\text{Eu}$, $_{64}\text{Gd}$, $_{65}\text{Tb}$, $_{66}\text{Dy}$, $_{67}\text{Ho}$, $_{68}\text{Er}$, $_{69}\text{Tm}$, $_{70}\text{Yb}$, $_{71}\text{Lu}$) acrescidos de $_{21}\text{Sc}$ e $_{39}\text{Y}$ (CONNELLY et al., 2005).

Também é corrente, principalmente em trabalho da área de geoquímica, este grupo de elementos químicos (com exceção do Sc) ser dividido em dois subgrupos: os elementos terras raras leves ($_{57}\text{La}$, $_{58}\text{Ce}$, $_{59}\text{Pr}$, $_{60}\text{Nd}$, $_{61}\text{Pm}$, $_{62}\text{Sm}$) e as terras raras pesadas ($_{39}\text{Y}$, $_{63}\text{Eu}$, $_{64}\text{Gd}$, $_{65}\text{Tb}$, $_{66}\text{Dy}$, $_{67}\text{Ho}$, $_{68}\text{Er}$, $_{69}\text{Tm}$, $_{70}\text{Yb}$, $_{71}\text{Lu}$). Essa divisão baseia-se na diferença da química dos maiores elementos da série quando comparados aos menores (RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2010). Alguns autores ainda preferem a divisão em 3 subgrupos: o grupo do cério ($_{57}\text{La}$, $_{58}\text{Ce}$, $_{59}\text{Pr}$, $_{60}\text{Nd}$, $_{61}\text{Pm}$, $_{62}\text{Sm}$), o grupo do térbio ($_{63}\text{Eu}$, $_{64}\text{Gd}$, $_{65}\text{Tb}$, $_{66}\text{Dy}$) e o grupo do ítrio ($_{39}\text{Y}$, $_{67}\text{Ho}$, $_{68}\text{Er}$, $_{69}\text{Tm}$, $_{70}\text{Yb}$, $_{71}\text{Lu}$) (GUPTA; KRISHNAMURTHY, 2005).

Quando encontrados pela primeira vez, séculos XVIII e XIX, estes elementos foram isolados na forma de óxidos metálicos, que na época recebiam a terminologia “terras”. Ademais, acreditava-se que eram pouco abundantes justificando a expressão “raras”. Atualmente o termo terras raras é empregada, sendo aceito pela IUPAC, devido principalmente a seu valor histórico, visto que, não expressa uma denominação verdadeira. A primeira grande contestação é a utilização de um termo empregado para óxidos (“terras”) para denominar elementos. Além disso, sabe-se hoje que estes elementos não são tão raros como se imaginava (SOUZA FILHO; SERRA, 2014).

A abundância relativa das terras raras está esquematizada na Figura 1 que apresenta um gráfico do $\log(\text{Abundância estimada dos elementos na crosta terrestre})$ vs número atômico, segundo os dados disponíveis em *CRC Handbook of Chemistry & Physics 96th* (HAYNES, 2015). O promécio (Pm) não foi incluído nessa construção gráfica, uma vez que, este é produto da fissão nuclear do ^{238}U contido em minerais e, portanto, encontra-se apenas traços do isótopo ^{147}Pm na natureza (ABRÃO, 1994).

Pode-se encontrado também vários isótopos do promécio no produto da fissão do ^{235}U . Um destes isótopos o ^{145}Pm é produzido como resultado de uma série de etapas que tem a equação 1 como possível equação final (PERUZZO, 2012):



A análise do gráfico da Figura 1 deixa evidente a inadequação do termo “rara”. Desconsiderando o promécio, o elemento terra rara que se apresenta em menor quantidade na crosta terrestre (${}_{69}\text{Tm}$) é mais abundante do que a maioria dos gases nobres e de metais comuns na vida cotidiana como ${}_{79}\text{Au}$ e ${}_{47}\text{Ag}$. Já o cério (${}_{58}\text{Ce}$), que é a terra rara mais abundante, é encontrado inclusive em quantidade maior do que o nitrogênio (${}_7\text{N}$).

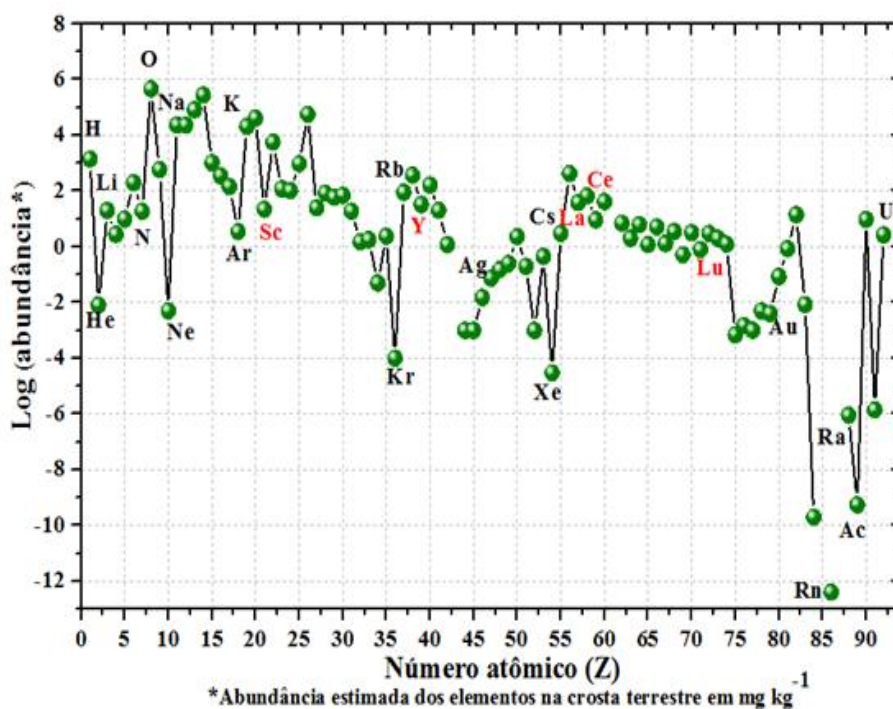


Figura 1. Abundância dos elementos químicos na crosta terrestre.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Outro ponto interessante a se ressaltar sobre o gráfico acima diz respeito a regra de Oddo-Harkins. Esta estabelece que átomos com número par de prótons tem núcleo mais estável e, conseqüentemente é mais abundante, que seu vizinho imediato na tabela periódica com número atômico ímpar. O princípio de Oddo-Harkins pode ser facilmente verificado quando se analisa a abundância dos elementos na série dos lantanídeos (FIGUEIREDO, 1985).

1.2. Os lantanídeos

1.2.1 Definição

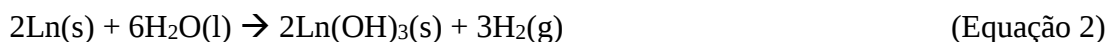
Denomina-se lantanídeos a primeira série de elementos do bloco f da tabela periódica que se estende do lantânio ao lutécio. Os demais elementos desse bloco, do actínio ao laurêncio, são designados de actinídeos (JONES, 2002).

A maioria dos autores de língua portuguesa comumente utiliza os termos lantanídeo e actínídeo (terminação -eo), no entanto, as recomendações da IUPAC para nomenclatura de química inorgânica adaptadas para a língua portuguesa, sugere que as traduções de *lanthanide* e *actinide* devem ser lantanídio e actínidio, com terminação -io (TOMA et al., 2014).

Os elementos do bloco f também são conhecidos como elementos de transição f. Essa designação é aplicada a átomos que quando na forma neutra ou catiônica apresentam subcamada d ou f incompleta. Assim, os elementos compreendidos do escândio ao cobre são intitulados de elementos de transição d (TOMA et al., 2014). Alguns autores preferem ainda referir-se aos lantanídios e actínídios como elementos de transição interna.

1.2.2 Propriedades químicas

Os sólidos metálicos dos lantanídios são moles e apresentam ponto de fusão próximo de 1000°C. Da mesma forma que ocorre com os metais alcalinos e os metais alcalinos terrosos, a adição de água aos lantanídios metálicos produz gás hidrogênio e o respectivo hidróxido metálico (RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2010):



Os orbitais f presentes nas configurações eletrônicas dos elementos do bloco f são caracterizados pelos números quânticos $n=4$ ou 5 ; $l=3$ e $m_l = +3, +2, +1, 0, -1, -2, -3$. Sendo assim, a partir da parte angular da função de onda para o átomo de hidrogênio é possível graficamente obter-se um conjunto de 7 orbitais f degenerados com simetria ímpar (*ungerade*). A forma deste conjunto de 7 orbitais varia dependendo do modo como as funções de onda forem combinadas. Assim, pode-se produzir um conjunto geral ou um conjunto cúbico. Comumente utiliza-se a representação cúbica dos orbitais f (Figura 2) devido a facilidade de se trabalhar com ligantes em simetria tetraédrica, octaédrica e cúbica, nessa conformação (HOUSECROFT, C.E.; SHARPE, A.S., 2013).

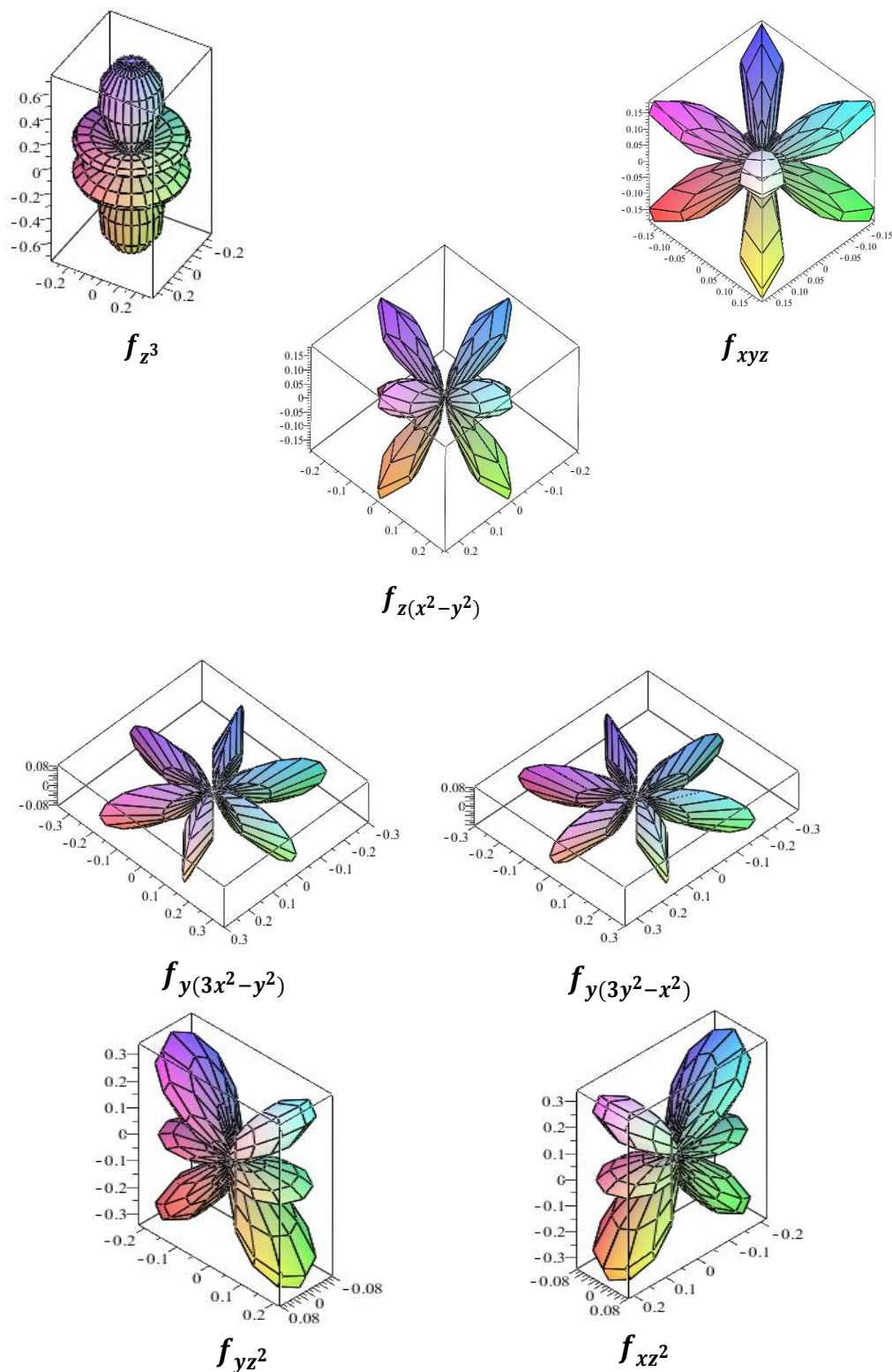


Figura 2. Representação gráfica da parte angular da função de onda dos orbitais f para átomos hidrogenóides.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A camada 4f dos lantanídeos é preenchida gradualmente, sendo que ocorre variação de energia dos orbitais 4f e 5d (Tabela 1). No lantânio ($Z=57$) os orbitais 5d apresentam menor energia do que os orbitais 4f, gerando a seguinte configuração eletrônica: $[\text{Xe}]5d^1 6s^2$. A medida

que são adicionados prótons ao núcleo os orbitais 4f tendem a apresentar menor energia do que os orbitais 5d, assim o cério apresenta configuração eletrônica $[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$ e o praseodímio $[\text{Xe}]4f^36s^2$. Essa tendência se mantém sendo as configurações dos elementos do Nd ao Eu $[\text{Xe}]6s^24f^n$ ($n=4-7$). A estabilização gerada pela configuração semipreenchida ($4f^7$) do európio(III) é tamanha que o próximo elétron no gadolínio é adicionado ao orbital 5d gerando a configuração $[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$. Do térbio ao itérbio os elétrons voltam a ser adicionados aos orbitais 4f sendo que a configuração eletrônica desses elementos é $[\text{Xe}]6s^24f^n$ ($n=9-14$). No lutécio todos os orbitais 4f estão preenchidos e o próximo elétron ocupa o orbital 5d (COTTON, 2006).

Tabela 1. Distribuição eletrônica dos elementos lantanídios e de seus íons.

Símbolo do elemento lantanídio (Ln)	Distribuição eletrônica Ln	Distribuição eletrônica Ln^{2+}	Distribuição eletrônica Ln^{3+}	Distribuição eletrônica Ln^{4+}
$_{57}\text{La}$	$[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 5d^1$	$[\text{Xe}]4f^0$	-
$_{58}\text{Ce}$	$[\text{Xe}] 4f^2 6s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$	$[\text{Xe}]4f^1$	$[\text{Xe}]4f^0$
$_{59}\text{Pr}$	$[\text{Xe}] 4f^3 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^3$	$[\text{Xe}]4f^2$	$[\text{Xe}]4f^1$
$_{60}\text{Nd}$	$[\text{Xe}] 4f^4 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^4$	$[\text{Xe}] 4f^3$	$[\text{Xe}]4f^2$
$_{61}\text{Pm}$	$[\text{Xe}] 4f^5 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^5$	$[\text{Xe}] 4f^4$	$[\text{Xe}] 4f^3$
$_{62}\text{Sm}$	$[\text{Xe}] 4f^6 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^6$	$[\text{Xe}] 4f^5$	$[\text{Xe}] 4f^4$
$_{63}\text{Eu}$	$[\text{Xe}] 4f^7 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7$	$[\text{Xe}] 4f^6$	$[\text{Xe}] 4f^5$
$_{64}\text{Gd}$	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^7 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^7$	$[\text{Xe}] 4f^6$
$_{65}\text{Tb}$	$[\text{Xe}] 4f^9 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^8$	$[\text{Xe}] 4f^7$
$_{66}\text{Dy}$	$[\text{Xe}] 4f^{10} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$	$[\text{Xe}] 4f^9$	$[\text{Xe}] 4f^8$
$_{67}\text{Ho}$	$[\text{Xe}] 4f^{11} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$	$[\text{Xe}] 4f^9$
$_{68}\text{Er}$	$[\text{Xe}] 4f^{12} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$	$[\text{Xe}] 4f^{10}$
$_{69}\text{Tm}$	$[\text{Xe}] 4f^{13} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$	$[\text{Xe}] 4f^{11}$
$_{70}\text{Yb}$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$	$[\text{Xe}] 4f^{12}$
$_{71}\text{Lu}$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1 6s^2$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^1$	$[\text{Xe}] 4f^{14}$	$[\text{Xe}] 4f^{13}$

Fonte: Elaborado pelo autor.

O preenchimento dos orbitais 4f geram uma consequência interessante para o raio iônico dos lantanídios e para os metais de transição do sexto período. Como os orbitais 4f

apresentam pequena capacidade de blindagem, o aumento carga nuclear ao longo da série dos faz com que os elétrons de valência experimentem uma carga nuclear cada vez maior que gera decréscimo no raio atômico como pode ser observado na Figura 3. Esse efeito é chamado de contração dos lantanídeos (ATKINS et. al., 1999).

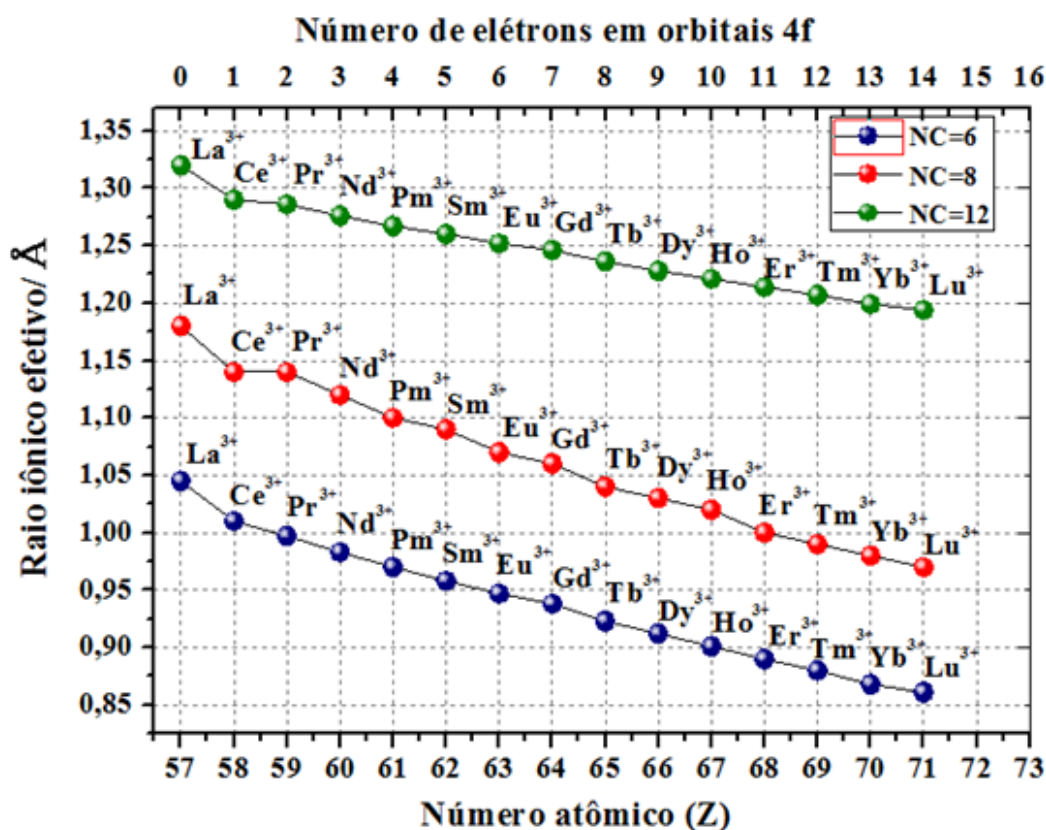


Figura 3. Raio iônico dos lantanídeos(+III) em função do número atômico para os números de coordenação 6, 8 e 12.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A formação de cátions nesses elementos ocorre preferencialmente com estado de oxidação +3. Compostos com tais íons, quando não são incolores, apresentam colorações fracas de amarelo, verde ou vermelho (RAYNER-CANHAM; OVERTON, 2010). Apesar da tendência geral de formação de cátions +3 na série, pode-se encontrar algumas exceções a esta regularidade como é o caso Ce⁴⁺, Tb⁴⁺, Pr⁴⁺, Sm²⁺, Eu²⁺, Tm²⁺ e Yb²⁺ (SOUZA FILHO; SERRA, 2014).

Outra propriedade interessante a se analisar quando se trata de cátions lantanídeos são os valores da energia de ionização. Como pode ser observado na Figura 4 os valores da primeira e segunda energia de ionização não variam consideravelmente com o aumento do número

atômico. No entanto, essa mesma regularidade não pode ser observada para a terceira energia de ionização.

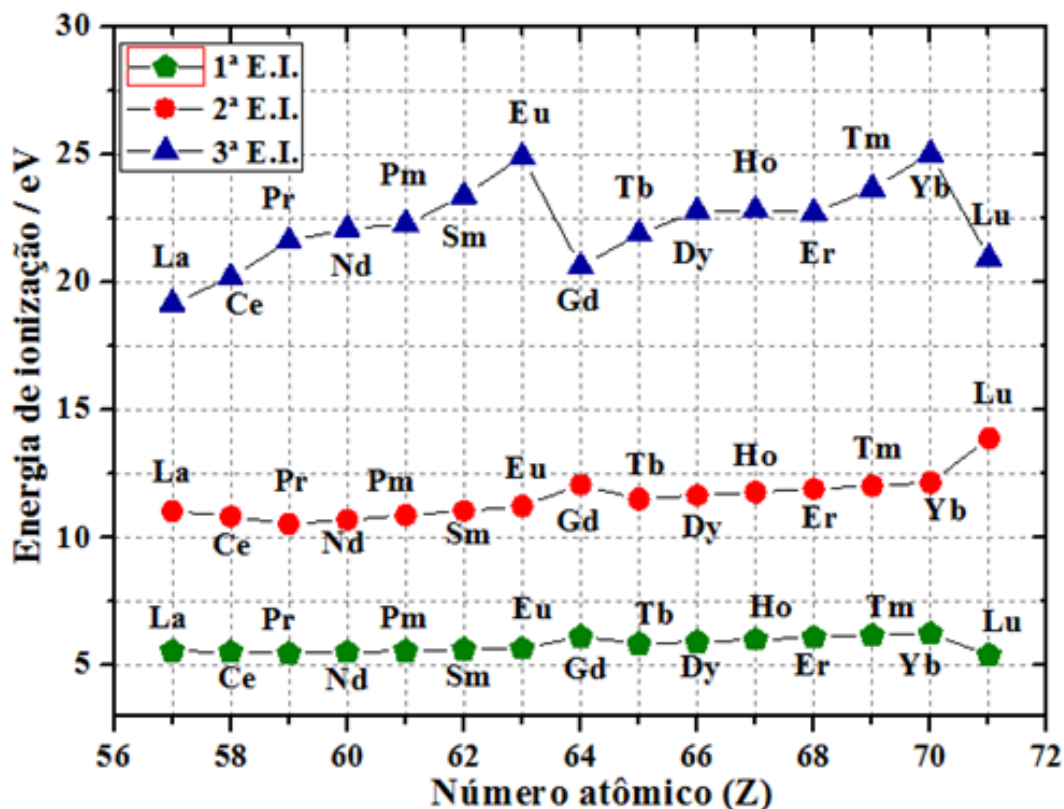


Figura 4. Valores da primeira, segunda e terceira energia de ionização dos lantanídeos em função do número atômico.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As irregularidades observadas nos valores da terceira energia de ionização quando se passa do európio para o gadolínio e do itérbio para o lutécio podem ser melhor interpretadas com base na Tabela 1. O aumento do valor da terceira energia de ionização do európio se justifica pela diminuição da energia de troca, o Eu^{2+} apresenta camada f semipreenchida ($4f^7$) e a ionização de um elétron diminui a estabilização da energia de troca, o que justifica o aumento da energia de ionização. Sendo assim, a energia de ionização do gadolínio é baixa em relação ao európio(III), porque este atinge a configuração de camada semipreenchida $[\text{Xe}] 4f^7$. O mesmo ocorre com o itérbio(III), que diminui a estabilização da energia de troca devido à perda de um elétron de uma camada preenchida do itérbio(II) ($4f^{14}$). A energia volta a diminuir no lutécio(III) pois este atinge uma configuração de camada preenchida $[\text{Xe}] 4f^{14}$ (JONES, 2002).

Uma característica singular dos lantanídeos é a blindagem do ambiente químico dos elétrons 4f ocasionadas pela existência de orbitais 5s e 5p mais externos, como pode-se observar

na Figura 5. Isso faz com os orbitais 4f não sofram grande influência do campo ligante, sendo que suas propriedades eletrônicas são pouco afetadas pela natureza dos ligantes. O resultado dessa blindagem são linhas de absorção e emissão (MARTINS; ISOLANI, 2005).

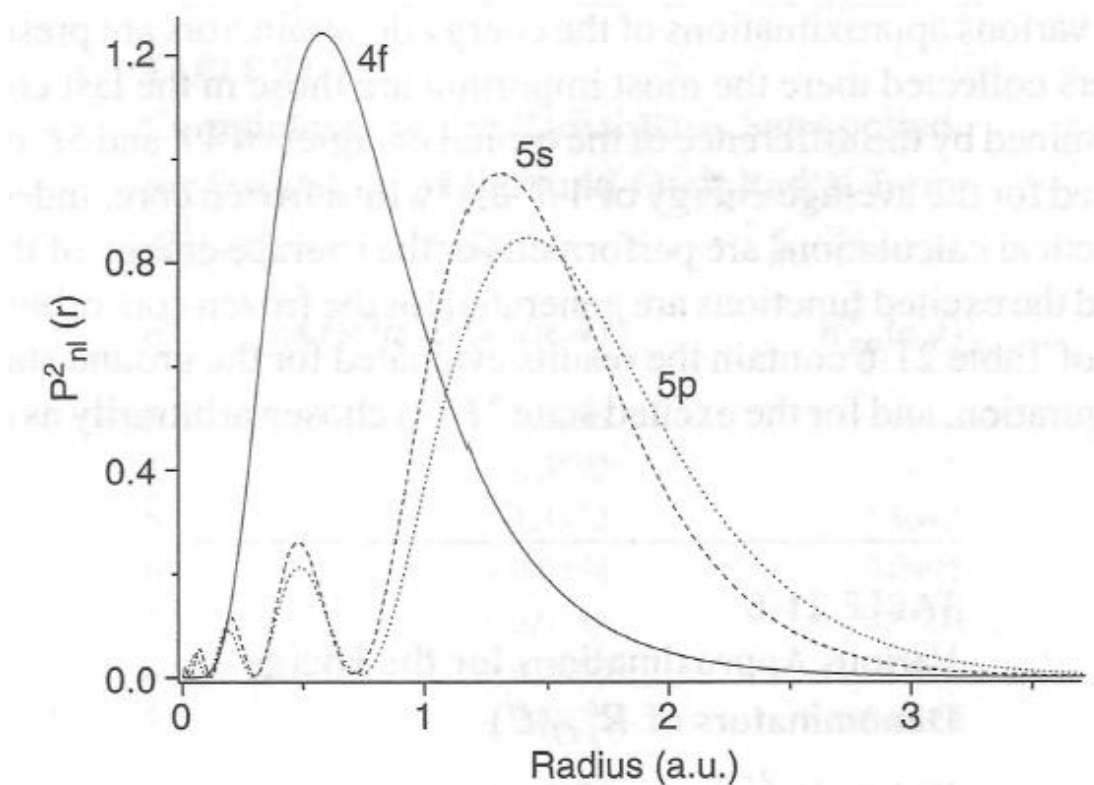


Figura 5. Distribuição de probabilidade radial da função de onda para átomos hidrogenóides dos orbitais 4f, 5s e 5p.

Fonte: Wybourne; Smentek (p.283, 2007).

As transições eletrônicas ocorrem, portanto, devido a transições f-f que são proibidas pela regra de Laporte (transições permitidas $\Delta l = \pm 1$). Assim, os íons lantanídeos apresentam transições ópticas com tempos de vida da ordem de micro a milissegundos. Alguns cátions ainda podem apresentar transição permitida por Laporte 4f-5d, nas configurações Eu^{2+} e Ce^{3+} , por exemplo.

Como os lantanídeos são átomos multieletrônicos, que apresentam alto número atômico (maior que 40), não é adequado utilizar os números quânticos n , l , m_l e m_s para trabalhar com estes elementos. O mais correto é utilizar o modelo do Acoplamento LS (Russell-Sounders). Assim, são utilizados os números quânticos de momento angular orbital total (L), momento angular de spin total (S) e o momento angular total (J) (BRITO, 2002). Os valores de J podem ser calculados pela Equações 3.

$$J = L + S, L + S - 1, \dots, |L - S|$$

(Equação 3)

As várias possibilidades de se arranjar os elétrons nos orbitais, considerando o princípio da exclusão de Pauli, geram estados com energia ligeiramente diferentes, que são chamados de microestados. O número de microestados pode ser calculado pela seguinte expressão (LEE, 1999):

$$\binom{n}{r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} \quad (\text{Equação 4})$$

Onde n é o dobro do número de orbitais e r é o número de elétrons.

Esses vários estados de energia diferentes são representados por termos espectroscópicos, simbolizados por (BRITO, 2002):

$$^{2S+1}L_J \quad (\text{Equação 5})$$

Onde $2S+1$ é chamado de multiplicidade de spin.

O número de microestados e os termos resultantes das configurações eletrônicas dos lantanídeos segundo Harris (1978) estão na Tabela 2. Na Figura 6 é apresentado um esquema com os termos espectroscópicos em uma escala de energia.

Tabela 2. Número de microestados e termos resultantes das configurações dos lantanídeos.

Cátion Ln³⁺	Distribuição Eletrônica	Número de microestados	Termos espectroscópicos
Ce³⁺	[Xe]4f ¹	14	² F
Pr³⁺	[Xe]4f ²	91	³ H, ³ F, ³ P, ¹ I, ¹ G, ¹ D, ¹ S
Nd³⁺	[Xe] 4f ³	364	⁴ I, ⁴ G, ⁴ F, ⁴ D, ⁴ S, ² L, ² K, ² I, dois ² H, dois ² G, dois ² F, dois ² D, ² P.
Pm³⁺	[Xe] 4f ⁴	1001	⁵ I, ⁵ G, ⁵ F, ⁵ D, ⁵ S, ³ M, ³ L, dois ³ K, dois ³ I, quatro ³ H, três ³ G, quatro ³ F, dois ³ D, três ³ P, ¹ N, dois ¹ L, ¹ K, três ¹ I, dois ¹ H, quatro ¹ G, ¹ F, quatro ¹ D, dois ¹ S.
Sm³⁺	[Xe] 4f ⁵	2002	⁶ H, ⁶ F, ⁶ P, ⁴ M, ⁴ L, dois ⁴ K, três ⁴ I, três ⁴ H, quatro ⁴ G, quatro ⁴ F, três ⁴ D, dois ⁴ P, ⁴ S, ² O, ² N, dois ² M, três ² L, cinco ² K, cinco ² I, sete ² H, seis ² G, sete ² F, cinco ² D, quatro ² P.
Eu³⁺	[Xe] 4f ⁶	3003	⁷ F, ⁵ L, ⁵ K, dois ⁵ I, dois ⁵ H, três ⁵ G, dois ⁵ F, três ⁵ D, ⁵ P, ⁵ S, ³ O, ³ N, três ³ M, três ³ L, seis ³ K, seis ³ I, nove ³ H, sete ³ G, nove ³ F, cinco ³ D, seis ³ P, ¹ Q, dois ¹ N, dois ¹ M, quatro ¹ L, três ¹ K, sete ¹ I, quatro ¹ H, oito ¹ G, quatro ¹ F, seis ¹ D, ¹ P, quatro ¹ S.
Gd³⁺	[Xe] 4f ⁷	3432	⁸ S, ⁶ I, ⁶ H, ⁶ G, ⁶ F, ⁶ P, ⁴ N, ⁴ M, três ⁴ L, três ⁴ K, cinco ⁴ I, cinco ⁴ H, sete ⁴ G, cinco ⁴ F, seis ⁴ D, dois ⁴ P, dois ⁴ S, ² Q, ² O, dois ² N, quatro ² M, cinco ² L, sete ² K, nove ² I, nove ² H, dez ² G, dez ² F, sete ² D, cinco ² P, dois ² S.
Tb³⁺	[Xe] 4f ⁸	3003	⁷ F, ⁵ L, ⁵ K, dois ⁵ I, dois ⁵ H, três ⁵ G, dois ⁵ F, três ⁵ D, ⁵ P, ⁵ S, ³ O, ³ N, três ³ M, três ³ L, seis ³ K, seis ³ I, nove ³ H, sete ³ G, nove ³ F, cinco ³ D, seis ³ P, ¹ Q, dois ¹ N, dois ¹ M, quatro ¹ L, três ¹ K, sete ¹ I, quatro ¹ H, oito ¹ G, quatro ¹ F, seis ¹ D, ¹ P, quatro ¹ S.
Dy³⁺	[Xe] 4f ⁹	2002	⁶ H, ⁶ F, ⁶ P, ⁴ M, ⁴ L, dois ⁴ K, três ⁴ I, três ⁴ H, quatro ⁴ G, quatro ⁴ F, três ⁴ D, dois ⁴ P, ⁴ S, ² O, ² N, dois ² M, três ² L, cinco ² K, cinco ² I, sete ² H, seis ² G, sete ² F, cinco ² D, quatro ² P.
Ho³⁺	[Xe] 4f ¹⁰	1001	⁵ I, ⁵ G, ⁵ F, ⁵ D, ⁵ S, ³ M, ³ L, dois ³ K, dois ³ I, quatro ³ H, três ³ G, quatro ³ F, dois ³ D, três ³ P, ¹ N, dois ¹ L, ¹ K, três ¹ I, dois ¹ H, quatro ¹ G, ¹ F, quatro ¹ D, dois ¹ S.
Er³⁺	[Xe] 4f ¹¹	364	⁴ I, ⁴ G, ⁴ F, ⁴ D, ⁴ S, ² L, ² K, ² I, dois ² H, dois ² G, dois ² F, dois ² D, ² P.
Tm³⁺	[Xe] 4f ¹²	91	³ H, ³ F, ³ P, ¹ I, ¹ G, ¹ D, ¹ S
Yb³⁺	[Xe] 4f ¹³	14	² F

Fonte: Elaborado pelo autor.

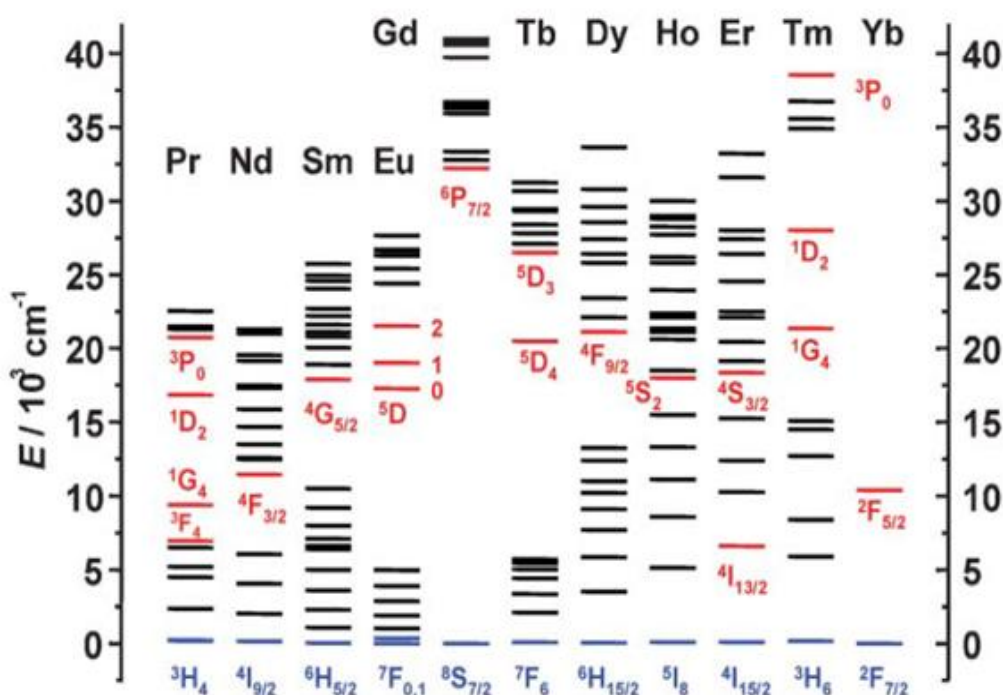


Figura 6. Termos espectroscópicos para alguns lantanídeos em uma escala de energia, com os termos do estado fundamental em azul e em vermelhos os estados emissores.

Fonte: Bünzli; Piguet (p.1049, 2005).

Quanto as propriedades magnéticas, a maioria dos íons Ln^{3+} apresentam paramagnetismo, sendo que as exceções são La^{3+} e Lu^{3+} . Se considerarmos as terras raras, o Y^{3+} também é diamagnético (MARTINS; ISOLANI, 2005). Diferentemente do que ocorre com os metais de transição, os momentos magnéticos desses cátions são independentes do ambiente químico. O momento magnético pode ser calculado a partir da seguinte equação (COTTON, 2006):

$$\mu_{\text{eff}} = g_J \sqrt{J(J+1)} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde $J=L+S$ para camada mais do que semipreenchida e $L-S$ para as demais. O parâmetro de Landé (g_J) pode ser obtido a partir da expressão (COTTON, 2006):

$$g_J = [S(S+1) - L(L+1) + 3J(J+1)]/2J(J+1) \quad (\text{Equação 7})$$

1.2.3 A química do cátion európio(III)

Uma característica singular do cátion Eu^{3+} ($[\text{Xe}] 4f^6$), consiste em linhas de emissão na região do vermelho do espectro eletromagnético. Essa emissão corresponde a transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ com $J=0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ (BLASSE; GRABMAIER, 1994).

A grande vantagem deste íon frente aos demais lantanídeos é que o número de linhas observadas nas transições no espectro de luminescência ou de absorção, permitem inferir o sítio de simetria ocupado por este. Essa inferência pode ser feita a partir das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (BINNEMANS, 2015):

- A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ocorre por mecanismo de dipolo elétrico e apresenta no máximo 1 linha. A presença desta transição no espectro de emissão indica o európio(III) em sítios com simetria C_n , C_s ou C_{nv} .
- A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ocorre por mecanismo de dipolo magnético e apresenta no máximo 3 linhas de emissão. É uma transição pouco afetada pelo ambiente químico no qual o európio(III) está presente. Além disso, esta transição indica cátions európio(III) em sítio com centro de inversão, quando é a transição mais intensa do espectro.
- A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é permitida por dipolo elétrico e apresenta no máximo 5 linhas. É conhecida como hipersensível, uma vez que sua intensidade é fortemente afetada pelo sítio local de simetria ocupado pelo Eu^{3+} e pela natureza dos ligantes. Quando essa transição é a mais intensa significa a presença de európio(III) em sítios assimétricos.
- A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ é permitida por dipolo elétrico e apresenta no máximo 7 linhas de emissão. Essa transição apresenta-se intensa quando ocorre uma forte perturbação do campo cristalino.
- A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ é permitida por dipolo elétrico e pode-se apresentar no máximo 9 linhas de emissão.
- As transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$ (740-770 nm) e $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ (810-840 nm) são pouco estudadas porque os fluorímetros convencionais não apresentam sensibilidade nessa região.

1.3 Compostos de coordenação com íons lantanídeos

1.3.1 Propriedades gerais

Os íons lantanídeos apresentam uma vasta faixa de número de coordenação que pode variar de 2 até 12. Na Tabela 3 são sumarizados alguns exemplos para complexos de lantanídeos nos vários números de coordenação segundo Cotton (2006). Apesar da flexibilidade do número de coordenação para esses íons, os mais comuns são de 8 a 12 ligantes (Figura 7).

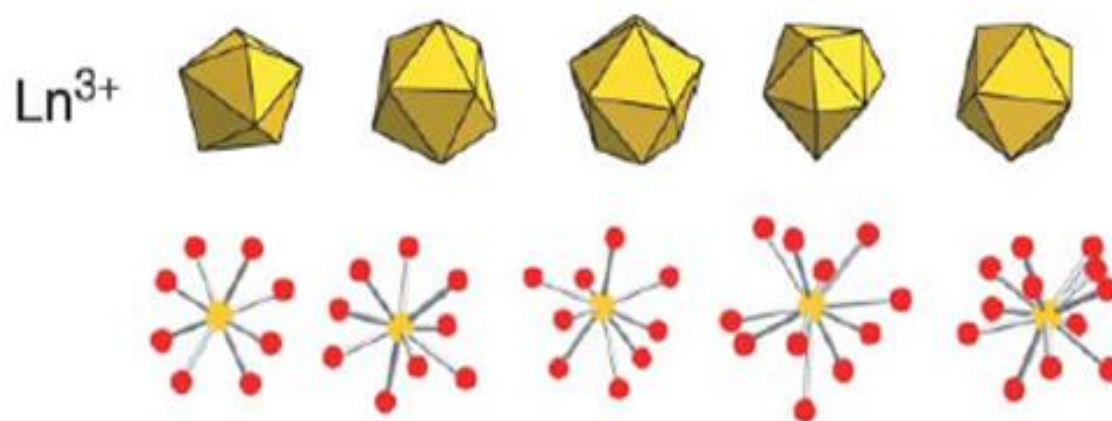


Figura 7. Poliedros de coordenação mais comuns para os íons lantanídios.
Fonte: Cahill; De Lill; Frich (2007, p.16)

Tabela 3. Exemplos de compostos de coordenação de cátions lantanídios com número de coordenação de 2-12.

Número de coordenação	Exemplo de compostos de coordenação
2	$[\text{Yb}\{\text{C}(\text{SiMe}_3)_3\}_2]$
3	$\text{Ln}[\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ (Ln=Y, La, Pr, Nd, Sm, Lu)
4	$[\text{Li}(\text{thf})_4][\text{Ln}(\text{NPh}_2)_4]$ (Ln=Er, Yb)
5	$\text{Ln}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3(\text{NCMe})_2$ (Ln=La-Lu)
6	$[\text{Ln}(\text{Bu}'\text{COCHCOBu}')_3]$ (Ln=Tb-Lu)
7	$[\text{Yb}(\text{C}_6\text{F}_5)_2(\text{thf})_5]$
8	$(\text{Me}_4\text{N})_5[\text{Ln}(\text{NCS})_8]$ (Ln=La-Dy)
9	$[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ (Ln=La-Lu)
10	$(\text{Ph}_4\text{As})_2[\text{Eu}(\text{NO}_3)_5]$
11	$\text{Eu}(\text{15-crown-5})(\text{NO}_3)_3$
12	$\text{Ln}(\text{18-crown-6})(\text{NO}_3)_3$ (Ln=La-Nd)

Fonte: Obra do autor.

Utilizando os conceitos elaborados por Pearson (1963) podemos classificar os cátions lantanídios como ácidos de Person duros, esse comportamento tem grande implicação para a química de coordenação desses íons, pois estes apresentaram a tendência a coordenar com bases

duros de Person, principalmente ligantes que apresentem ponto de coordenação com átomos de oxigênio, flúor, enxofre e nitrogênio.

1.3.2 Transferência de energia

Apesar de apresentar propriedades ópticas singulares, os íons lantanídeos não apresentam alta absortividade molar, sendo assim, a excitação direta destes não é eficiente para a conversão da energia irradiada em emissão. Para que o processo de luminescência ocorra de forma eficiente, esses cátions são associados a ligantes orgânicos, com alta absortividade molar, em um composto de coordenação. Ocorre então um processo de transferência de energia intramolecular (transferência de energia entre espécies de uma mesma molécula), onde o ligante orgânico absorve a energia e transfere para o íon lantanídeo, que então emite. Esse processo de transferência de energia (Figura 8) também é conhecido como “efeito antena” (MARTINS; ISOLANI, 2005).

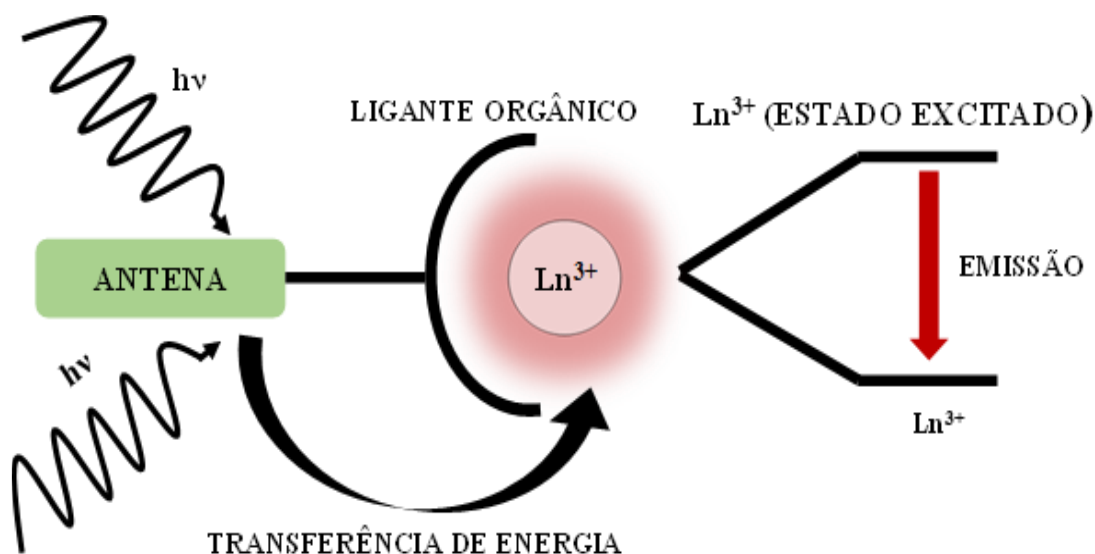


Figura 8 . Esquema do efeito antena que ocorre nos complexos de cátions lantanídeos(III).

Fonte: Adaptado de Cotton (2006, p.74).

A transferência de energia entre ligante e o metal de transição interna em complexos, pode ocorrer por três mecanismo diferentes: conversão interna, transferência de energia ligante-íon lantanídeo(III), retrotransferência íon lantanídeo(III)-ligante (SOUZA; SIGOLI, 2012).

Na Figura 9 está representado um esquema com as três formas que podem ocorrer a transferência de energia nesses complexos. A absorção da energia pelo ligante é igual nos três

processos, a energia é transferida do estado singleto fundamental para um estado tripleto excitado, a partir desse ponto a transferência de energia pode ocorrer pelo caminho (a), (b) ou (c). No caminho (a) o estado singleto excitado do ligante transfere para um estado de alta energia $|4\rangle$ do íon lantanídeo que decai não radiativamente para um estado de menor energia $|2\rangle$ onde ocorre a emissão. No caminho (b) depois da transferência de energia do estado singleto excitado do ligante para um estado de alta energia do íon lantanídeo, ocorre retrotransferência desse nível para o estado tripleto excitado do ligante que pode transferir energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do cátion lantanídeo(III) e em seguida ocorrer o decaimento radiativo. No caminho (c) ocorre decaimento não radiativo do estado singleto excitado para o estado tripleto do ligante que transfere energia para o nível emissor do lantanídeo onde ocorre a emissão radiativa (SOUZA; SIGOLI, 2012).

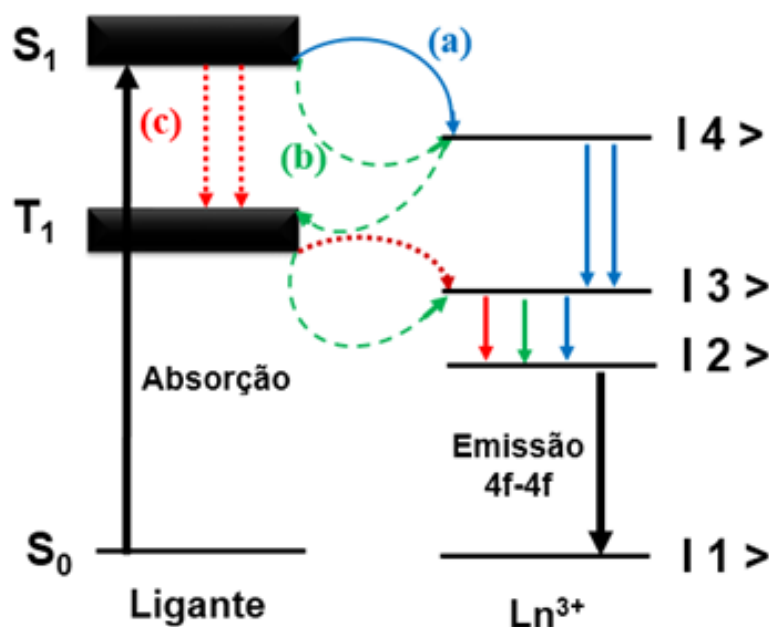


Figura 9. Esquema de transferência de energia em complexos de íons lantanídeos(III).
Fonte: Adaptado de Souza; Sigoli (2012, p.5).

1.4 Aplicação de compostos de coordenação com íons lantanídeos

As aplicações para complexos de íons lantanídeos são muito variadas, sendo que se pode destacar as aplicações como marcadores luminescentes em fluoroimuno-ensaios, mini lasers, fósforos para lâmpadas fluorescentes, detectores solares e microdispositivos eletroluminescentes (ANDRADE et. al., 1998).

Ademais, alguns desses compostos estão sendo testados para utilização como fármacos (ZHOU, 2001a) e filtros para protetores solares (BIZARI, 2013). Também há a possibilidade de utilizar destes compostos como materiais cintiladores.

1.4.1 Luminóforos

Luminóforos ou fósforos são materiais que consistem em uma matriz cristalina hospedeira e um íon luminescente ativador. Os lantanídeos são muito utilizados em matérias luminescentes, devido sua emissão na região do visível, como os cátions Tb^{3+} (emissão na região do verde), o Eu^{2+} (emissão na região do azul), Eu^{3+} (emissão na região do vermelho) e o Sm^{3+} (emissão na região do laranja). Pode-se citar como exemplo de aplicação desses íons em luminóforos, os seguintes materiais: $Y_2O_3:Eu^{3+}$, $Y_2O_2S:Eu^{3+}$, $YVO_4:Eu^{3+}$, $Y_2(WO_4)_3:Eu^{3+}$ (cor luz vermelha); $Sr_5(PO_4)_3Cl:Eu^{2+}$, $BaMgAl_{11}O_{17}:Eu^{2+}$, $Sr_2Al_6O_{11}:Eu^{2+}$ (cor luz azul); $CeMgAl_{11}O_{19}:Tb^{3+}$, $(Ce, Gd)MgB_5O_{10}:Tb^{3+}$, $(LaCe)PO_4:Tb^{3+}$, $YSiO_5:Tb^{3+}$, $Y_3Al_5O_{12}:Tb^{3+}$ (cor luz verde) (MARTINS; ISOLANI, 2005).

Outra possibilidade é utilizar íons terras raras complexados com ligantes orgânicos, que podem intensificar as transições 4f responsáveis pela emissão na região do visível (MARTINS et. al., 2010)

1.4.2 Filtros solares

Utiliza-se como critério para classificação das ondas eletromagnéticas sua frequência (ν) ou seu comprimento de onda (λ). Sendo assim, as ondas eletromagnéticas podem ser dispostas em um espectro eletromagnético como apresentado na Figura 10 (ALMEIDA; SANTOS, 2001).

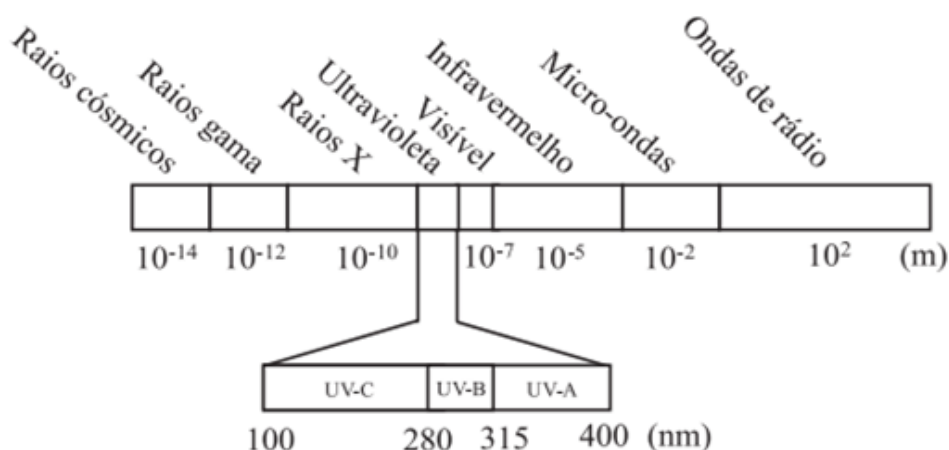


Figura 10. Espectro eletromagnético com destaque para a região do ultravioleta.
Fonte: Gouvêa et al. (p.338, 2014).

A radiação ultravioleta (UV) apresenta comprimento de onda na faixa de 1-400nm. Esta radiação eletromagnética pode ser subdividida de duas formas diferentes. Um dessas divisões é a classificação em ultravioleta de vácuo (1-200nm), ultravioleta distante (200-300nm) e ultravioleta próximo (300-400nm). O outro tipo de classificação consiste em subdividir em UVC (100-280nm), UVB (280-315nm) e UVA (315-400nm) (GOUVÊA et al., 2014).

A radiação na região do ultravioleta tem efeitos severos para a saúde humana. A radiação UVC apresenta efeitos carcinogênicos e mutagênicos devido sua alta energia. A exposição a UVB pode causar queimaduras, manchas, descamações e câncer de pele. A UVA origina radicais livres oxidativos, e é responsável pelo envelhecimento precoce e câncer (ARAÚJO; SOUZA, 2008).

O ser humano tem pouco contato direto com a radiação UVC, uma vez que esta é barrada pela camada de ozônio, no entanto, estamos frequentemente em contado com as radiações UVB e UVA. A radiação UVB tem menor poder de penetração na pele do que a radiação UVA, sendo intensamente absorvida pela epiderme, já a UVA pode atingir a derme (ARAÚJO; SOUZA, 2008).

Para se proteger das enfermidades causadas pela ação da radiação ultravioleta na pele, é recomendado a utilização roupas, óculos escuros e protetor solar. O protetor solar é um veículo que contém disperso em sua composição o filtro solar, que é responsável pela proteção da pele da radiação ultravioleta (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007).

Os filtros solares podem ser classificados como filtros orgânicos e inorgânicos. Os filtros orgânicos são constituídos de moléculas orgânicas que absorvem a radiação UV e

transforma-a em radiações com energias inofensivas aos seres humanos. Quando o filtro orgânico é irradiado com radiação UV, os elétrons do orbital π (HOMO) da molécula são excitados para o orbital π^* (LUMO), e ao retornar para o estado inicial esses elétrons liberam energia na forma de calor. A proteção gerada pelos filtros inorgânicos se deve a absorção radiação UV através das transições eletrônicas banda de valência- banda de condução, sendo que estes ainda oferecer proteção pelo espalhamento da radiação dependendo do tamanho de partícula. Os principais filtros inorgânicos utilizados são os óxidos de zinco e titânio (FLOR; DAVOLOS; CORREA, 2007).

Uma área que ainda está se desenvolvendo, busca a utilização de compostos de coordenação para utilização como filtros solares (BIZARI, 2013). Neste projeto de pesquisa pretende-se obter compostos de coordenação, com ligantes oriundos de produtos naturais, que possam ser utilizados com filtros solares.

1.4.3 Cintiladores

Atribui-se a termo cintiladores aos materiais que transformam, com eficiência, radiação ionizante (como por exemplo os raios X, raios γ e feixes de elétrons) em radiação na região do UV-VIS. Esses compostos são empregados em áreas como a física de alta energia, tecnologia de imagem médica, inspeção em indústrias, fronteiras e aeroportos. Esta vasta gama de aplicações apoia-se na utilização destes como detectores e dosímetros (CEBIM, 2011).

O processamento de imagens médicas, como a radiografia planar de raios X, a tomografia computadorizada e tomografia por emissão de pósitrons, requer a utilização de matérias capazes de converter fótons de alta energia em um sinal detectável, sendo então primordial o uso de cintiladores (MOSES, 1999; VAN EIJK, 2001).

Alguns exemplos de cintiladores utilizados nas aplicações relatadas acima são os haletos de metais alcalinos, alcalinos terrosos e lantanídeos (NaI, CsI, NaI:Tl³⁺, CsI: Tl³⁺, BaF₂ e CeF₃), além de alguns compostos inorgânicos como o CaWO₄, PbWO₄, Lu₂SiO₅:Ce³⁺, e os compostos de gadolínio Gd₂O₃ e Gd₂O₂S dopados com Ce³⁺, Pr³⁺, Eu³⁺ ou Tb³⁺ (CEBIM, 2011).

Como pode-se observar a partir dos exemplos de cintiladores relatados acima, os elementos lantanídeos apresentam destaque em matrizes inorgânicas utilizadas em cintilação. Isso se deve ao fato destes elementos apresentarem elevada massa atômica, que está diretamente relacionada a capacidade de absorção de radiação ionizante, e as suas propriedades espectroscópicas singulares.

Além da alta absorção da radiação ionizante e das propriedades luminescentes compatíveis com suas aplicações, bons compostos que possa ser utilizado como cintilador deve apresentar alta estabilidade físico-química frente a essa radiação de alta energia (OLIVEIRA, 2016).

A descoberta dos cintiladores apresenta três períodos históricos importantes. O primeiro período inicia-se com a utilização do CaWO_4 , por Röntgen. Neste período também se pode destacar a utilização de sais de uranila, por Becquerel, na descoberta da radioatividade e a utilização das propriedades de cintilação do ZnS por Crookes (para detectar e quantificar a radioatividade) e Rutherford (para estudar a deflexão de partículas alfa). O marco que pode ser utilizado para delimitar o fim do primeiro período e o começo do segundo é a síntese do iodeto de sódio ativado com tálio por Hofstadter, além disso, neste período houve a criação do tubo fotomultiplicador na década de 1940, a descoberta da cintilação do naftaleno, os estudos das propriedades de cintilação dos iodetos alcalinos puros e ativados, o desenvolvimento dos primeiros vidros cintiladores ativados com Ce^{3+} e a descoberta da rápida luminescência do BaF_2 (DERENZO et al., 2003).

No último período que começa em 1980, ocorreu um grande aumento nas pesquisas em cintiladores devido à demanda gerada pela utilização destes compostos na calorimetria de precisão em física de alta energia, tecnologias de diagnóstico por imagens médicas, exploração geofísica, dentre outras aplicações industriais (DERENZO et al., 2003).

1.4.4 Química medicinal.

Segundo o Instituto Nacional de Câncer (INCA, 2016):

Câncer é o nome dado a um conjunto de mais de 100 doenças que têm em comum o crescimento desordenado (maligno) de células que invadem os tecidos e órgãos, podendo espalhar-se (metástase) para outras regiões do corpo.

O vocábulo câncer deriva da palavra grega *Karkínos* que significa caranguejo, a associação desse crustáceo a esse conjunto de doenças se deve ao aspecto adquirido pelos vasos presentes em tecidos cancerosos. Os vasos se espalham pelos tecidos dando um aspecto de perna de caranguejo (FONTES; CÉSAR; BERALDO, 2005).

As altas taxas de incidência de câncer no mundo fazem deste um problema de saúde pública. Para se ter uma ideia, segundo estimativa feita em 2014 pela Organização Mundial da Saúde (OMS), espera-se que em 2025 ocorram 20 milhões de novos casos de câncer no mundo,

sendo que deste, 80% ocorreram em países em desenvolvimento. As perspectivas para o Brasil, em especial, também são alarmantes. Para o período compreendido entre 2016-2017 espera-se que ocorram 600 mil novos casos de câncer, sendo de maior ocorrência em homens o câncer de próstata e em mulheres o câncer de mama (BRASIL, 2015).

A luta contra o câncer inclui ações que estimulem a prevenção, o rápido diagnóstico e tratamento. Atualmente, o tratamento oncológico pode ser realizado de três formas distintas: cirurgia, radioterapia e quimioterapia. Estas vias podem ser realizadas separadamente ou combinadas (FONTES; CÉSAR; BERALDO, 2005). Para esse projeto de pesquisa o principal interesse está no tratamento quimioterápico, uma vez que, este pode fazer uso de compostos de coordenação. A quimioterapia pode ser entendida como o tratamento de uma doença baseado na utilização de drogas (SILVA; HOLANDA.; LOPES, 2009).

A cura de doenças cancerosas com fármacos inorgânicos foi impulsionado com a descoberta, por Barnet Rosenberg e colaboradores por volta de 1965, do complexo *cis*-[diamindicloridoplatina(II)] frequentemente designado como cisplatina (SILVA; HOLANDA; LOPES, 2009). Em seus estudos sobre a influência do campo elétrico em culturas de bactérias *Escherichia coli*, Rosenberg constatou o crescimento filamentoso da bactéria associado a inibição do crescimento de microrganismos. Estudos posteriores demonstraram que a platina dos eletrodos utilizados era parcialmente solubilizada na solução de bactérias e formava compostos de coordenação com amônia presente na solução (NAIJAR, 1992)

Entre as tentativas de obtenção de complexos de platina que poderiam estar presentes na solução resultante, obteve-se a seguinte espécie $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ que apresentou atividade na cultura de bactérias quando foi exposta a luz. Descobriu-se posteriormente que o complexo $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_6]$ sofre uma reação fotoquímica que induz a formação do complexo *cis*- $[\text{PtCl}_4(\text{NH}_3)_2]$ que é responsável pelo crescimento filamentoso da bactéria. A partir desse complexo foram sintetizados vários complexos de platina com ligantes cloreto e amônia, sendo que a cisplatina foi o mais eficiente no tratamento oncológico tendo sido lançado nos Estados Unidos da América em 1979 (NAIJAR, 1992).

A cisplatina é um dos fármacos mais utilizados na medicina oncológica, sendo empregado no combate aos cânceres de testículo, mama, ovário, cérvix, pulmão, cabeça, esôfago, estômago, linfomas, melanoma e osteossarcoma (FONTES; CÉSAR; BERALDO, 2005).

A ação da cisplatina, consiste na morte celular por meio da inibição da biossíntese do DNA (SILVA; HOLANDA.; LOPES, 2009). Essa inibição se deve a ligação do fármaco com o DNA através de ligações interfitas ou intrafitas que ocorrem preferencialmente com átomos

de nitrogênio dos aminoácidos guanina e adenina, como apresentados na Figura 11. É importante se destacar, que a interação no caso da cisplatina ocorre preferencialmente por ligações intrafitas, que são mais eficientes (FONTES; CÉSAR; BERALDO, 2005).

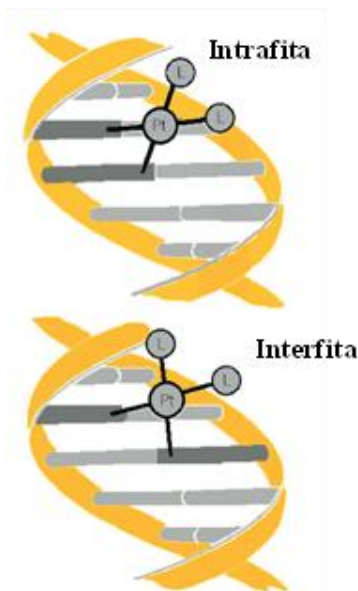


Figura 11. Interação interfitas e intrafitas da cisplatina com o DNA.
Fonte: Fontes; César; Beraldo (p.15, 2005).

Na Figura 12 apresenta-se um possível mecanismo de ação da cisplatina no corpo. Provavelmente, quando entra no organismo, a cisplatina troca seus ligantes cloretos (lábéis) com a água, para formar um complexo catiônico que pode interagir mais facilmente com um átomo de nitrogênio de uma base nitrogenada do DNA. Portanto, a grande basicidade do nitrogênio da guanina explica a preferência de ligação da platina com essa base nitrogenada (SILVA; HOLANDA.; LOPES, 2009).

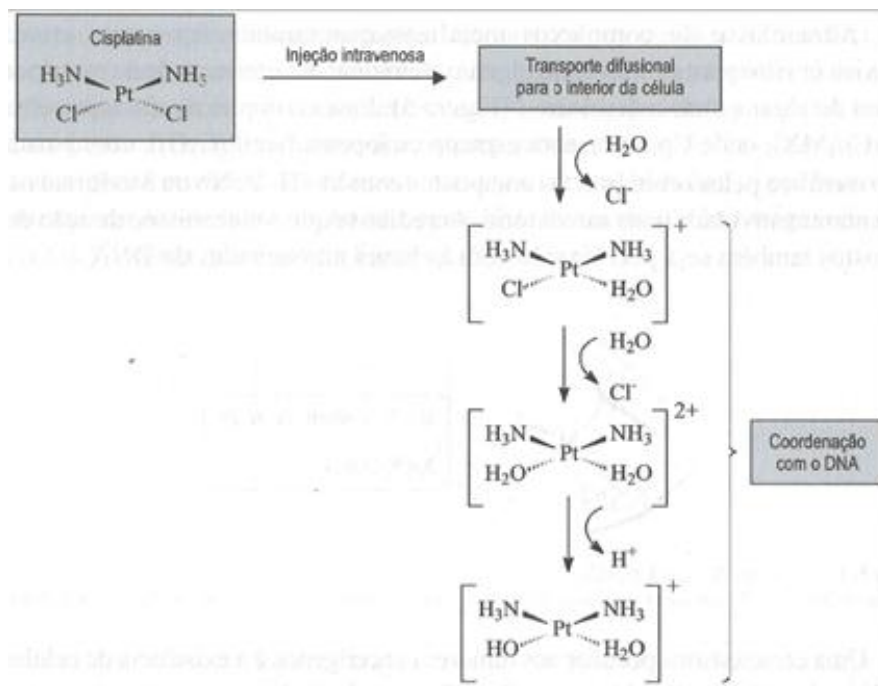


Figura 12. Possível mecanismo de ação da cisplatina.

Fonte: Silva; Holanda; Lopes (p. 397, 2009).

As limitações associadas ao uso desse fármaco incluem: toxicidade sistêmica, baixa solubilidade em água e ineficácia em alguns tipos de câncer. Além disso, algumas células cancerígenas podem adquirir resistência a este composto de coordenação (TRUDU et al., 2015).

O sucesso e as deficiências no uso da cisplatina impulsionou a procura por novos complexos. As principais estratégias empregadas foram a trocas dos ligantes, síntese de compostos polinucleares, troca do centro metálico e mudança no número de oxidação da platina. No entanto, apesar da diversidade de compostos produzidos os únicos aprovados para aplicação clínica foram a cisplatina, a diamino(1,1-ciclobutanodicarboxilato)platina(II) (carboplatina) e a *trans*-1,2-diaminocicloexanooxalatoplatina(II) (oxaloplatina). Em alguns países aprovou-se outros compostos: China aprovou o uso da heptaplatina, o Japão o uso da *cis*-diaminoglicolatoplatina(II) (nedaplatina) e a Coreia do Sul o uso da 1,2-diaminometilciclobutanolactatoplatina(II) (lobaplatina) (TRUDU et al., 2015). Na Figura 13 apresenta-se uma linha do tempo com os principais complexos de metais ou metaloides aprovados ou em testes clínicos para uso anticancerígenos.

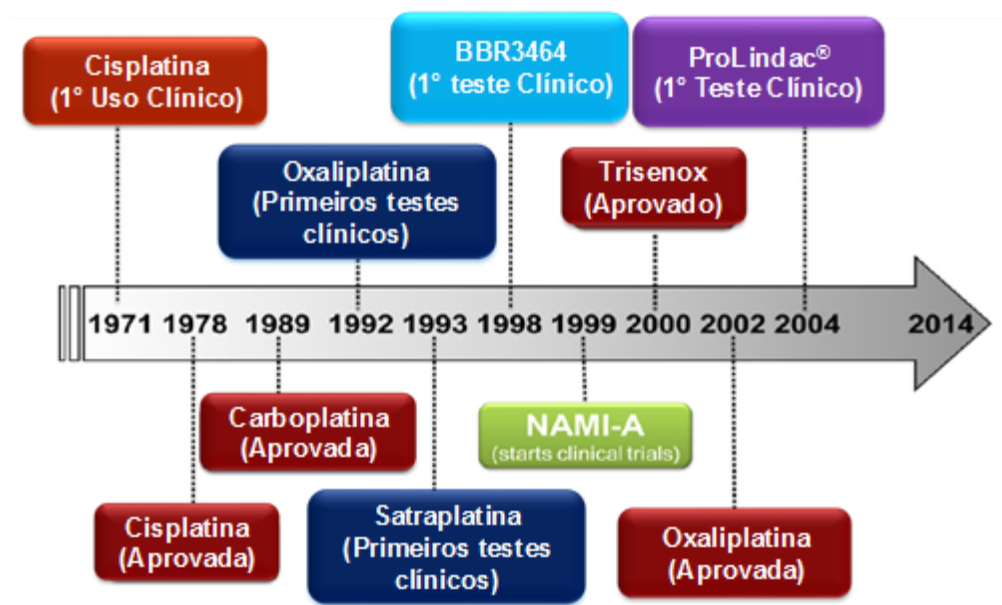


Figura 13. Histórico de complexos metálicos ou metalóides aprovados ou em testes clínicos para tratamento antitumoral, no período de 1971-2015.

Fonte: Adaptado de Trudu et. al. (p.2, 2015).

Os vários testes com compostos análogos a cisplatina identificaram quatro características que podem favorecer a citotoxicidade de complexos deste metal de transição: (1) o compostos de coordenação devem apresentar dois grupos abandonadores em configuração cis; (2) o complexo deve ser eletricamente neutro; (3) os ligantes que não são trocados durante a ação em meio biológico devem ser aminas relativamente inertes; (4) os ligantes que agem como grupos abandonadores devem ser moderadamente lábeis (FONTES; ALMEIDA.; NADER, 1997).

1.5 Algumas propriedades de ligantes oriundos em produtos naturais.

Tendo em vista a vasta gama de compostos de coordenação pesquisados para uso quimioterápico e o baixo índice de aprovação para aplicação clínica, faz-se necessário buscar alternativas que maximizem a eficiência e reduzam a toxicidade sistêmica. Um caminho interessante é usar ligantes orgânicos que apresentem atividade antitumoral e associa-los as propriedades de um metal em um complexo. Nesta perspectiva, para este projeto de pesquisa selecionou-se os seguintes ligantes orgânicos (Figura 14): quercetina (3,5,7,3',4'-pentahidroxiflavona), ácido gálico (ácido 3,4,5-triidroxibenóico), ácido cinâmico (ácido (E)-3-fenil-2-propenóico) e ácido *p*-cumárico (ácido (E)-3-(4-hidroxifenil)-2-propanoico).

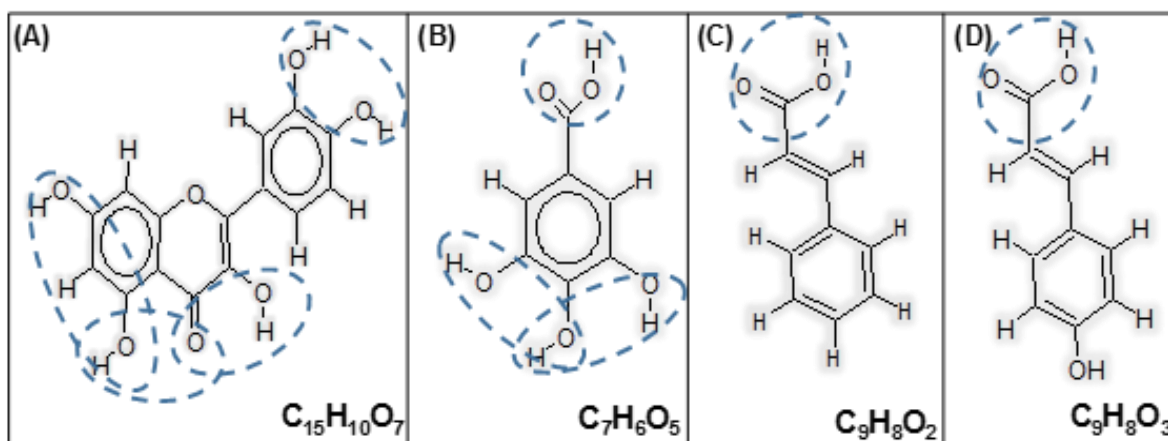


Figura 14. Estrutura molecular dos ligantes orgânicos: (A) Quercetina, (B) Ácido gálico, (C) Ácido cinâmico, (D) Ácido p-cumárico.
Fonte: Obra do autor.

A quercetina utilizada como ligante, apresenta vários pontos de coordenação possibilitando a obtenção de complexos com mais de um centro metálico. Além disso, estudos apontam potencial utilização dos flavonoides, principalmente da quercetina, na prevenção e no tratamento alternativo de vários tipos de câncer (exemplo: melanoma, cânceres de pulmão e mama). Também há trabalhos que apontam relação direta entre o consumo de quercetina e a diminuição da incidência de doenças renais, hepáticas e cardiovasculares. Ademais, esta molécula apresenta ação antioxidante (BEHLING et al., 2004).

Zhou e colaboradores (2001a; 2001b) sintetizaram vários complexos de quercetina com íons de metais de transição externa (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+}) e de metais de transição interna (La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Ga^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} e Y^{3+}), para testes como antioxidantes e como antitumorais. Quanto aos testes antioxidantes, todos os complexos apresentaram atividade maior do que o encontrado para quercetina não complexada. Os testes como antitumoral para os complexos com íons Cu^{2+} e Zn^{2+} mostrou uma maior eficiência destes quando comparados com a quercetina isolada no combate a células de câncer de estômago, fígado, epiteloma bucal, próstata e leucemia (ZHOU et al., 2001b). Os complexos de Eu^{3+} e Gd^{3+} são mais eficientes que a quercetina para o tratamento de células tumorais de estômago, fígado, epiteloma bucal, próstata, bexiga e cólon (ZHOU et al., 2001a).

Outro ligante que permite a obtenção de complexos heterobimetálicos é o ácido 3,4,5-triidroxibenóico. Este ácido orgânico, também conhecido como ácido gálico, ocorre naturalmente nas plantas. Relatos da literatura revelam que o ácido gálico apresenta atividade antimutagênica, anticarcinogênica, antiviral e antioxidante (INOUE et al., 1995). Ademais, segundo Taha, Khan e Coutinho, estudos relatados de testes em vitro com ácido gálico demonstraram que este é eficiente no combate de linhas de células tumorais de vários tipos de

canceres: mama, pulmão, próstata, bexiga, colo do útero, esôfago, estômago, leucemia, osteossarcoma e melanoma (TAHA; KHAN; COUTINHO, 2016).

Ainda, pensando em ligantes de origem de produtos naturais com atividade farmacológicas, pode-se destacar o ácido (E)-3-fenil-2-propenóico. Este ácido, também conhecido como ácido cinâmico apresenta atividade antimicrobiana e antiinflamatória. Estudos também relatam que o ácido cinâmico é capaz de reduzir o crescimento de células de tumores humanos como melanoma, adenocarcinoma, câncer de próstata, câncer de pulmão e glioblastoma (LIU et al., 1995).

Um derivado do ácido cinâmico que apresenta atividade antioxidante é o (E)-3-(4-hidroxifenil)-2-propanoico ou ácido *p*-cumárico. Este composto é encontrado em muitas frutas, vegetais e gramíneas, sendo de extremo interesse industrial devido sua aplicação na fabricação de produtos alimentícios, na área farmacológica e na indústria de cosméticos (MUSSATO; DRAGONE; ROBERTO, 2007).

2 OBJETIVOS

Devido a necessidade de novas drogas para utilização no tratamento quimioterápico, este projeto de pesquisa tem o objetivo de estudar as propriedades estruturais e ópticas de compostos de coordenação com ligantes de origem em produtos naturais, para futuros testes antitumorais e antioxidantes. Pretende-se, portanto, potencializar as atividades biológicas presentes nos ligantes por meio da coordenação com metais de transição e metais de transição interna.

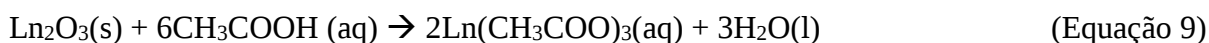
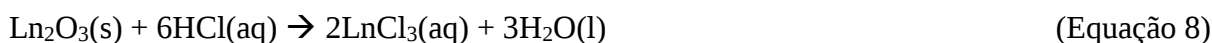
Pretende-se ainda estudar a potencialidade de utilização destes compostos com filtros solares, cintiladores e luminóforos.

3 PARTE EXPERIMENTAL

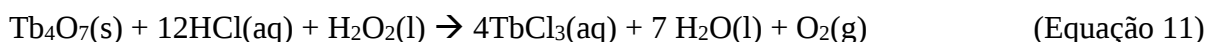
3.1. Sínteses

3.1.1 Preparação das soluções de sais dos lantanídeos

Adicionou-se, quantidade estequiométrica de ácido clorídrico 37%, ácido acético glacial ou ácido nítrico 65% (Equações 8, 9 ou 10) em uma suspensão do respectivo óxido de lantanídeo (Eu_2O_3 , Gd_2O_3 ou Tb_4O_7) em água deionizada. Manteve-se a solução resultante sobre agitação e aquecimento (100°C) até a formação do sal de lantanídeo.



No caso do óxido de térbio, para que ocorra a redução de térbio (IV) para térbio (III), adicionou-se algumas gotas de peróxido de hidrogênio 30% até obter-se uma solução incolor.



Nas soluções de lantanídeos resultante, realizou-se evaporações subsequentes com água deionizada até a obtenção de pH próximo de 5. As concentrações das soluções foram verificadas por meio de titulação complexométrica com uma solução padrão de edta $0,01 \text{ mol L}^{-1}$, indicador alaranjado de xilenol e tampão ácido acético/acetato $\text{pH}=5,0$.

3.1.2 Soluções dos sais de zinco(II) e cério(III).

Os nitratos de zinco ou cério foram solubilizados em água deionizada para se obter uma solução de concentração do metal igual a $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. As concentrações reais dos metais foram determinadas por titulação complexométrica com edta $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. Para solução de nitrato de zinco utilizou-se como indicador negro de eriocromo T e tampão de hidróxido de amônio/cloreto de amônio $\text{pH}=10$. Para o nitrato de cério utilizou-se indicador alaranjado de xilenol e tampão ácido acético/acetato $\text{pH}=5,0$.

3.1.3 Síntese de compostos de coordenação com o ligante quercetina

3.1.3.1 Compostos de coordenação de lantanídeos ou zinco com quercetina

Síntese I: Adicionou-se solução de cloreto de európio(III) em água a uma solução etanólica do ligante quercetina em $\text{pH}=6,5$, ajustado com solução de NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Variou-

se a proporção metal: ligante: 1:1 (Amostra A), 1:2 (Amostra E) ou 1:3 (Amostra F). Manteve-se a solução resultante em agitação (110 rpm) e aquecimento a 60°C em um rotaevaporador Büchi por 8 horas. Em seguida adicionou-se água destilada até a precipitação. O sólido obtido foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada e etanol gelado e seco em dessecador com sílica.

Na Figura 15 está representado um fluxograma da síntese I.

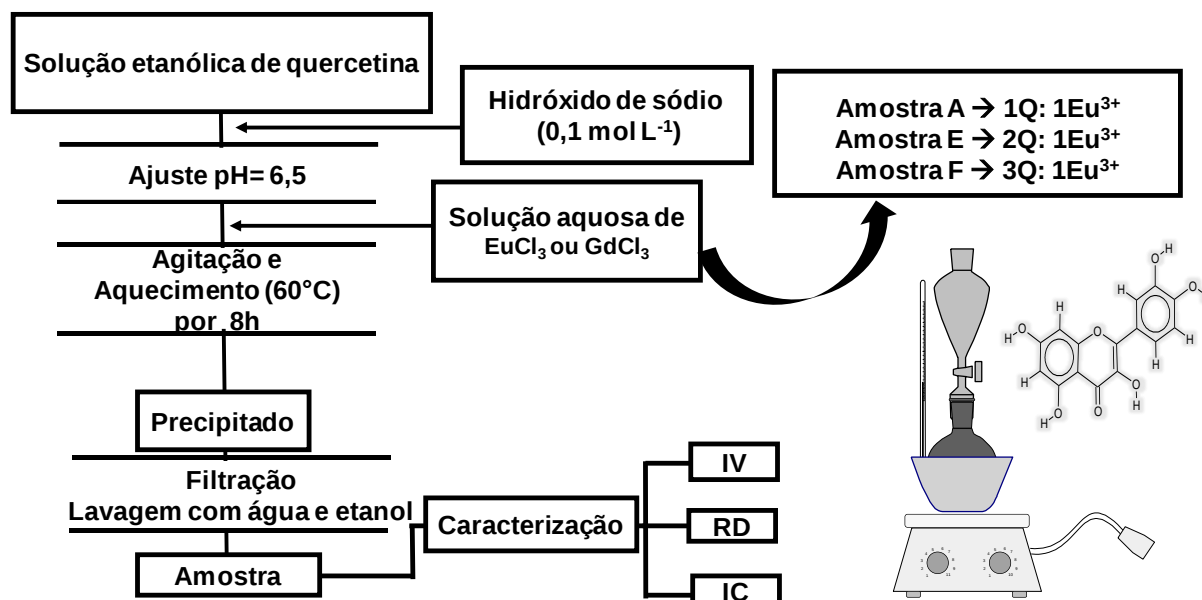


Figura 15. Fluxograma da síntese I dos complexos de quercetina.

Fonte: Obra do autor.

Síntese II: Após o ajuste de pH em 6,5 (com NaOH 0,1 mol L⁻¹) de uma solução etanólica de quercetina, adicionou-se solução de cloreto de gadolínio na proporção 1metal: 2ligante (Amostra C). Ajustou-se novamente o pH em 6,5 e a solução foi mantida em agitação e aquecimento (60°C) em chapa de aquecimento com agitador magnético por 8 horas. A precipitação foi obtida a partir da adição de grande quantidade de água. Lavou-se o sólido resultante com porções de água destilada e etanol gelado e secou-se em dessecador com sílica.

Este mesmo procedimento foi repetido para a obtenção da amostra G, porém utilizou-se nitrato de zinco na proporção estequiométrica 1metal: 2ligante.

Na Figura 16 está representado o fluxograma da síntese II.

Síntese III: Para esta síntese foi adotado o mesmo procedimento descrito para a síntese II, no entanto, o metal de transição interna utilizado foi o európio(III). Além disso, o tempo de reação foi variado. Para a amostra B a proporção foi 1:2 e o tempo de síntese foi de 8 horas. A amostra D foi mantida em agitação e aquecimento por 3 horas com uma proporção 1:2.

Na Figura 16 está representado o fluxograma da síntese III.

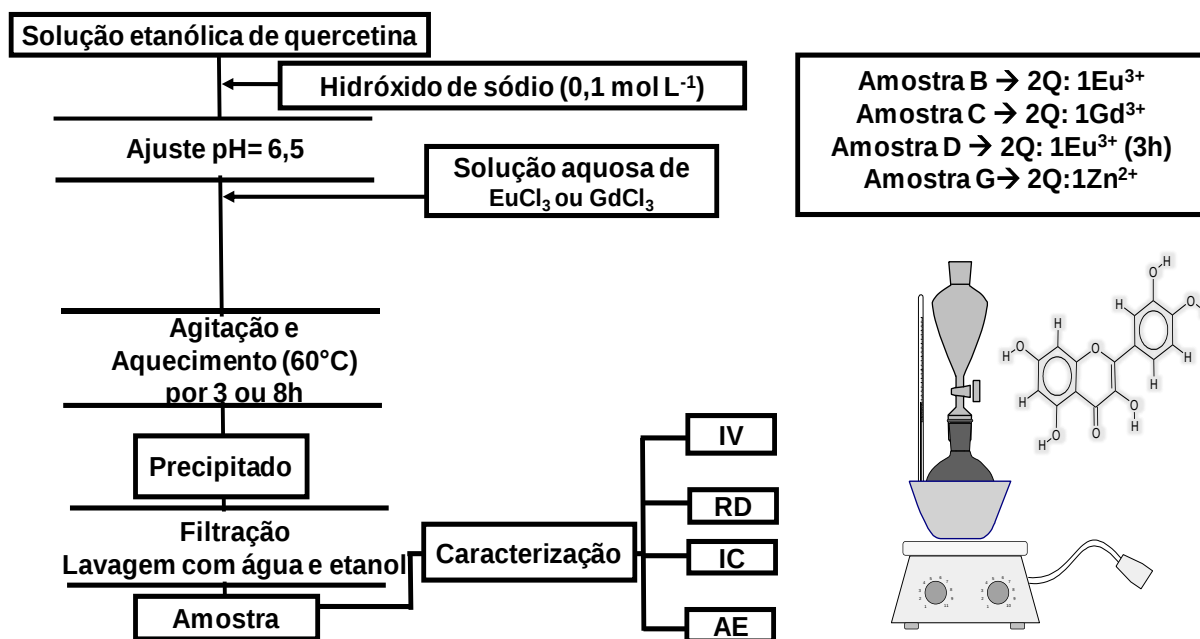


Figura 16. Fluxograma das sínteses II e III dos complexos de quercetina.

Fonte: Obra do autor.

Síntese IV: Na síntese das amostras I, J e L adicionou-se solução de cloreto de európio(III) a uma solução de quercetina em etanol. Para as amostras I e J, na quercetina solubilizada foi adicionado carbonato de sódio na proporção molar $1\text{Na}^+ : 1\text{Quercetina}$. As misturas foram mantidas em agitação e aquecimento em um rotaevaporador por 4 horas a 60°C. A amostra D o sólido foi obtido pela evaporação dos solventes a temperatura ambiente, já na amostra J o sólido foi obtido por precipitação com excesso de água destilada. Na síntese da amostra L, utilizou-se o mesmo procedimento descrito para as amostras I e J, porém adicionou-se carbonato de sódio apenas até que o pH da solução de quercetina atingisse 6,5. Os sólidos obtidos nas sínteses foram filtrados, lavado com água e etanol e seco em dessecador na presença de sílica.

Na Figura 17 está representado o fluxograma da síntese IV.

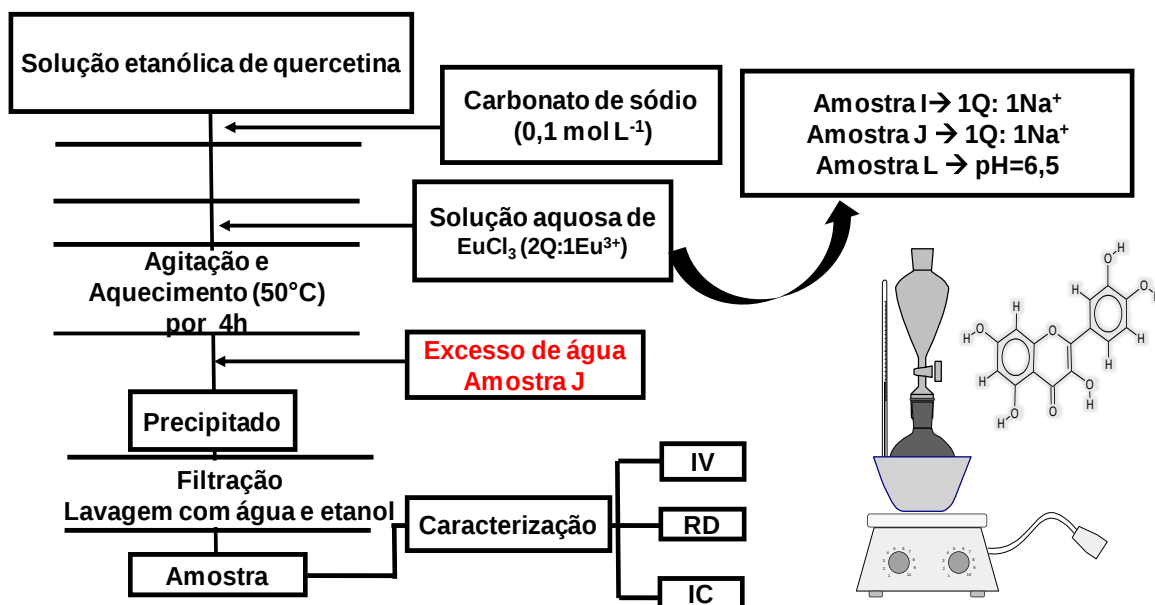


Figura 17. Fluxograma da síntese IV dos complexos de quercetina.

Fonte: Obra do autor.

Síntese V: Adicionou-se etóxido de sódio em uma solução de quercetina solubilizada em etanol absoluto, na proporção molar 1 quercetina: 0,5 etóxido de sódio. A esta solução foi adicionado solução de acetato de európio (Amostra P) ou gadolínio (Amostra O) na proporção estequiométrica $1M^{3+}: 2\text{quercetina}$. Deixou-se a solução resultante em agitação e aquecimento por 10 horas a 60°C em refluxo. Adicionou-se então, um volume 10x maior de água destilada. O sólido foi filtrado e lavado com uma mistura de água destilada e etanol. Armazenou-se o composto resultante em dessecador com sílica.

Obteve-se o etóxido de sódio reagindo 2,3g de sódio metálico com 100 mL de etanol absoluto. Filtrou-se o líquido obtido em papel de filtro.

Na Figura 18 está representado o fluxograma da síntese V.

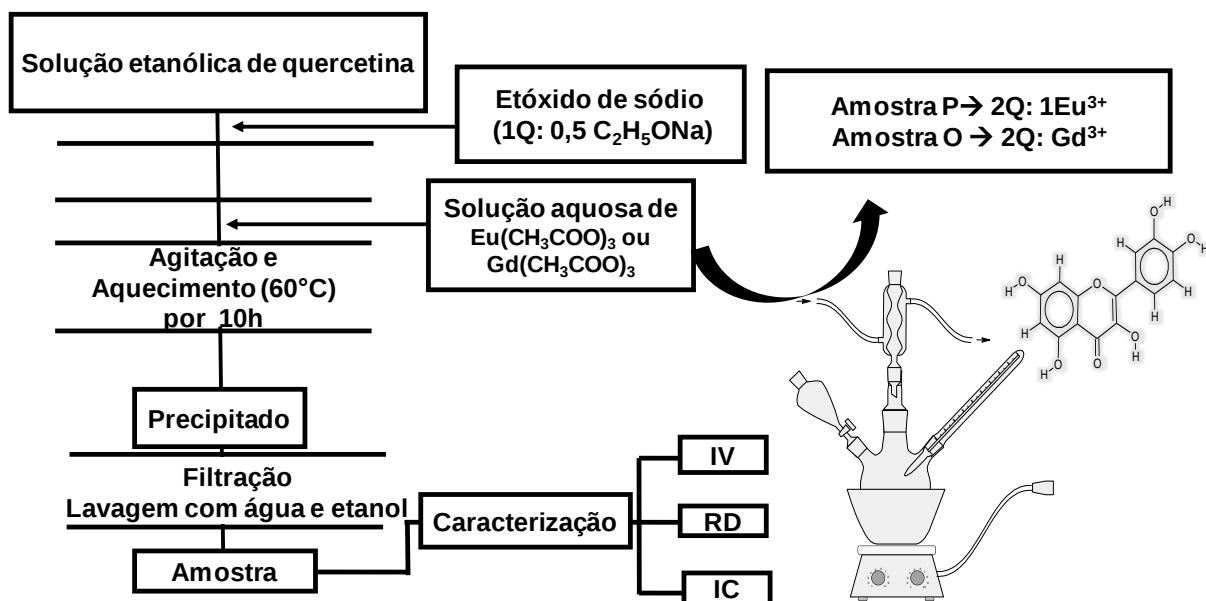


Figura 18. Fluxograma da síntese V dos complexos de quercetina.

Fonte: Obra do autor.

3.1.3.2. Compostos de coordenação de molibdênio com quercetina

A síntese de compostos de coordenação de molibdênio com quercetina ocorreu por duas vias distintas. A primeira, partiu-se de uma solução de trióxido de molibdênio solubilizado em solução hidróxido de sódio 0,1 mol L⁻¹ (amostra M) e a segunda partiu-se de trióxido de molibdênio sólido (amostra N).

Para a síntese do complexo M, misturou-se solução de trióxido de molibdênio em uma solução de quercetina solubilizada em etanol (proporção molar 1Mo⁶⁺:2quercetina). A mistura foi mantida em agitação por 3 horas a 60°C em chapa de aquecimento.

Na síntese da amostra N utilizou-se, na mesma proporção molar, uma solução de quercetina solubilizada em etanol com o pH ajustado em 6,5 com hidróxido de amônio (0,1 mol L⁻¹). Em seguida adicionou-se trióxido de molibdênio sólido e manteve-se essa mistura heterogênea em agitação por 3 horas a 60°C em chapa de aquecimento.

Os sólidos obtidos nas sínteses foram filtrados, lavado com água e etanol e seco em dessecador na presença de sílica.

Na Figura 19 está representado o fluxograma da síntese.

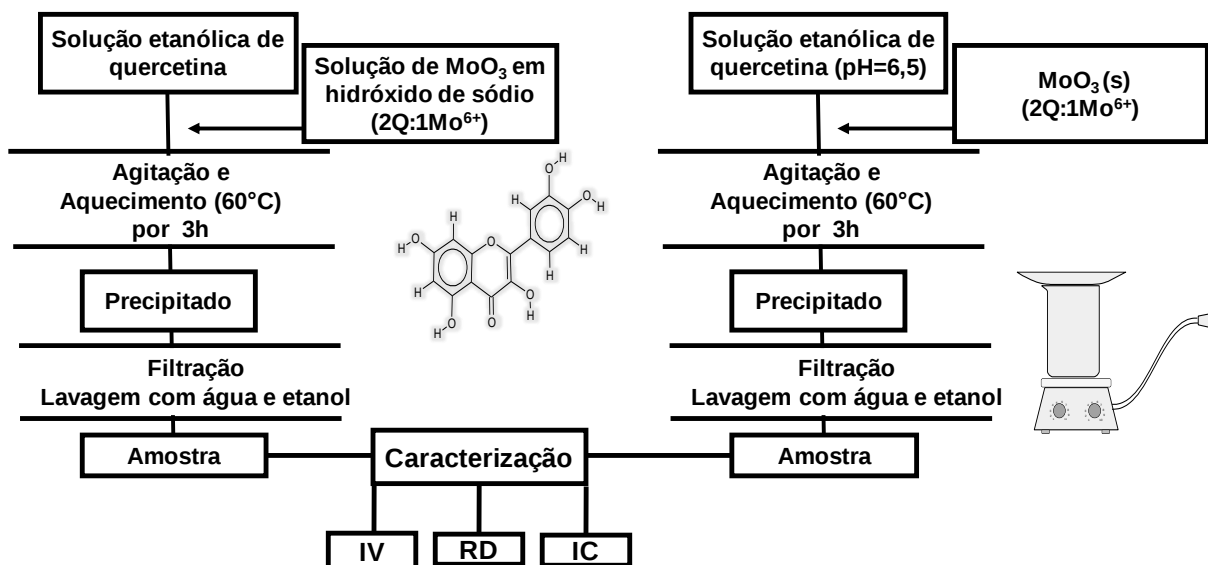


Figura 19. Fluxograma da síntese de complexos de molibdênio com quercetina.

Fonte: Obra do autor.

3.1.4. Síntese de compostos de coordenação com o ligante ácido gálico

Solubilizou-se ácido gálico em quantidade mínima de água sendo o pH da solução ajustado em 4,3 com adição de solução de hidróxido de amônio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$). Segundo Taha, Khan e Coutinho (2016), o pK_{a1} experimental para o ácido gálico é $4,33 \pm 0,08$.

Adicionou-se, em seguida, sais dos metais solubilizados em água na proporção molar $1 \text{ M}^{n+}:2 \text{ HG}$ (onde $\text{M}^{n+} = \text{Zn}^{2+}, \text{Eu}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ e Ce^{3+}). Manteve-se a solução resultante em agitação por 3h a 50°C em banho de água.

Para as amostras com Zn^{2+} (Amostra EI) e Tb^{3+} (Amostra GI) utilizou-se cloreto do metal. O composto de Ce^{3+} (Amostra FI) foi sintetizado partindo do nitrato da terra rara. As amostras de Eu^{3+} e Gd^{3+} variou-se o contra íon do sal do lantanídeo, utilizou-se cloreto (Amostra CI) ou acetato (Amostra AI) de európio(III) e cloreto (Amostra DI) ou acetato (Amostra BI) de gadolínio(III).

Na Figura 20 está representado o fluxograma da síntese dos complexos de ácido gálico.

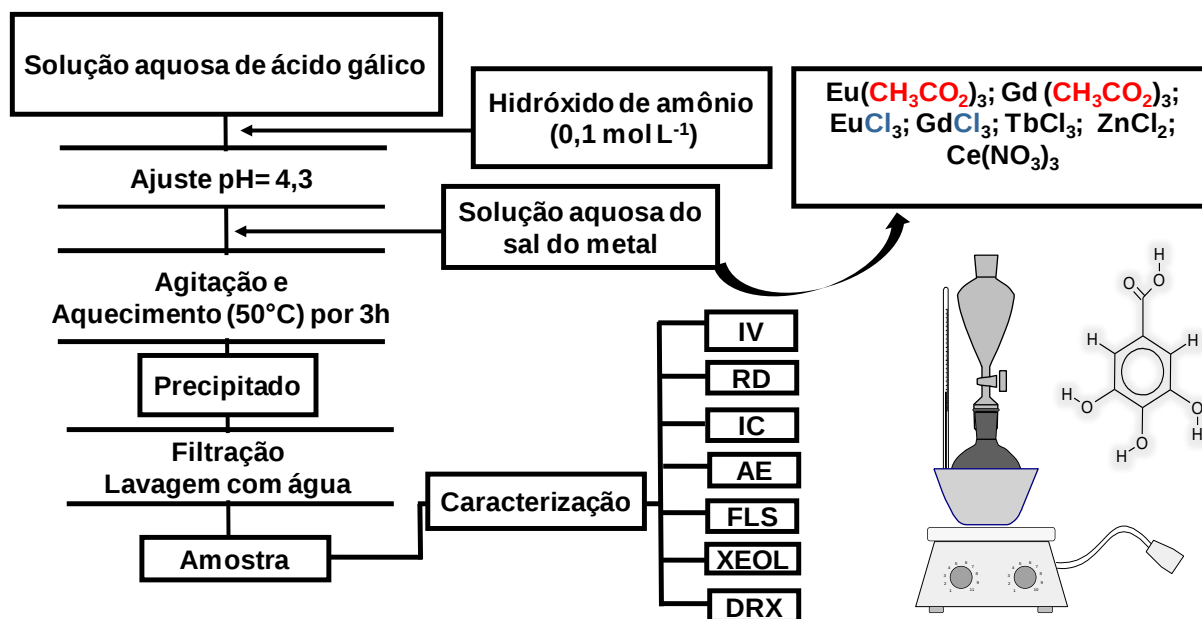


Figura 20. Fluxograma da síntese de compostos de coordenação de ácido gálico.

Fonte: Obra do autor.

As amostras HI e iI são compostos de coordenação de ácido gálico com gadolínio misturados com 1 e 5% de európio, respectivamente.

Os sólidos obtidos nas sínteses foram filtrados, lavado com água e etanol e seco em dessecador na presença de sílica.

Na Figura 21 está representado o fluxograma da síntese dos complexos de ácido gálico dopados com európio(III).

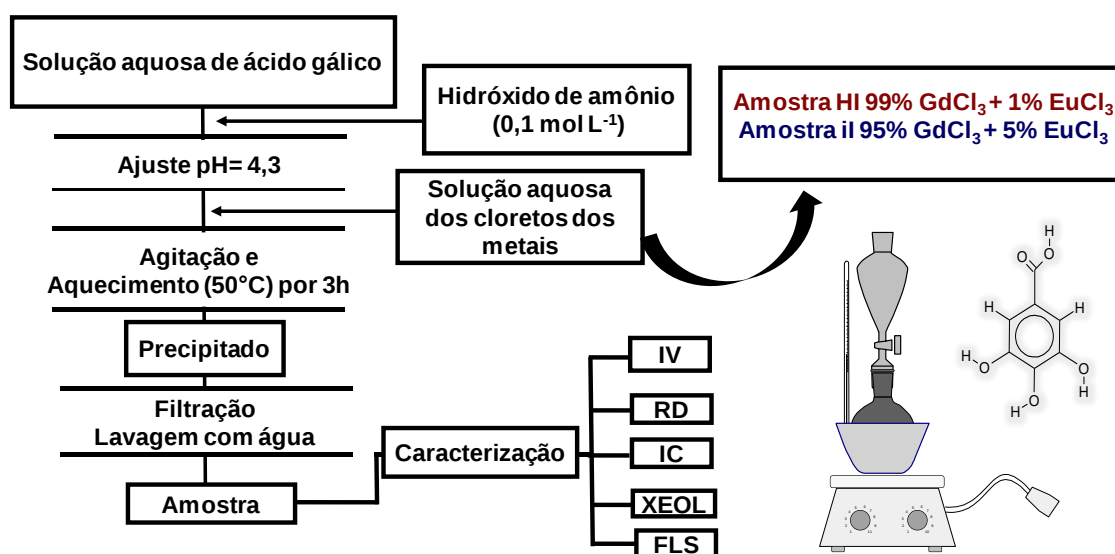


Figura 21. Fluxograma da síntese de compostos de coordenação de ácido gálico dopados com európio(III).

Fonte: Obra do autor.

3.1.5. Síntese de compostos de coordenação com os ligantes ácidos cinâmico e *p*-cumárico

Adicionou-se hidróxido de sódio ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) ao ácido cinâmico ou ácido cumárico sólidos, na proporção molar (1ligante: 1OH^-). Em seguida, adicionou-se etanol até a total solubilização do ligante. Na solução resultante adicionou-se soluções dos sais de lantanídeos (Eu^{3+} , Gd^{3+} ou Tb^{3+}). A mistura foi mantida em agitação e aquecimento por 30 min a 50°C em banho de água.

A síntese do ácido cinâmico foi realizada partindo-se de acetato ou cloreto dos lantanídeos. As sínteses com Eu^{3+} e Gd^{3+} foram obtidas com acetato do metal e denominados de amostra AIII e BIII, respectivamente. Já composto com Tb^{3+} foi obtido a partir de cloreto de térbio e denominado de amostra CIII.

Para o ácido *p*-cumárico utilizou-se apenas cloreto do metal de transição interna, sendo denominado o composto com európio(III) de amostra AII e o composto com gadolínio(III) de amostra BII.

Os sólidos obtidos nas sínteses foram filtrados, lavado com água e etanol e seco em dessecador na presença de sílica.

Na Figura 22 está representado o fluxograma da síntese dos compostos de coordenação com os ligantes ácidos cinâmico e *p*-cumárico.

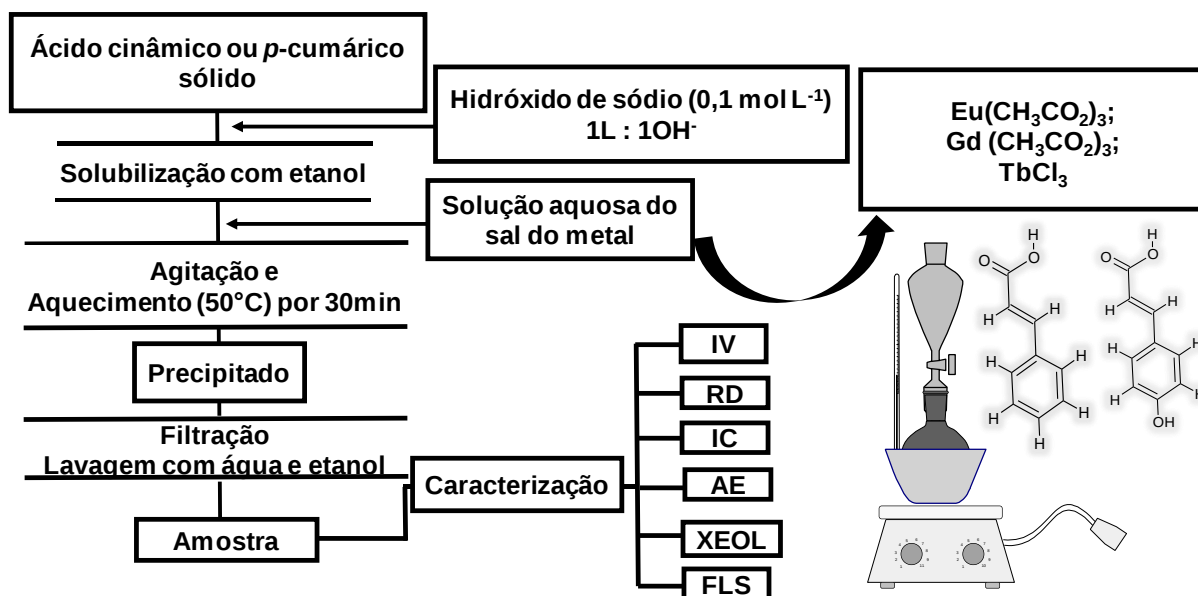


Figura 22. Fluxograma da síntese dos compostos de coordenação com os ligantes ácidos cinâmico e *p*-cumárico.

Fonte: Obra do autor.

3.2. Caracterizações

3.2.1. Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IV)

Obteve-se os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho em um Espectrofotômetro FTIR - VERTEX 70 / BRUKER com fonte de Laser de He/Ne (radiação na região do infravermelho médio) e detector DLaTGS. Utilizou-se a faixa de leitura de 4000 a 370 cm^{-1} , com resolução espectral de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$. Para estas medidas foi utilizado o acessório para obtenção do espectro por reflectância total atenuada (RTA).

3.2.2. Espectroscopia eletrônica por reflectância difusa (RD) na região do UV-Visível

Para obtenção dos espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis utilizou-se o Espectrofotômetro Cary 5000 UV-Vis-NIR, operando na faixa espectral de 200 a 800 nm, no modo de reflectância difusa. Os espectros de absorção dos sólidos foram gerados a partir dos dados coletados experimentalmente de reflectância difusa e da aplicação da função de Kubelka-Munk representada na Equação 12 (LOYALKA; RIGGS, 1995):

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{4R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (\text{Equação 12})$$

Na qual k é o coeficiente de absorção, s é o coeficiente de espalhamento e R_{∞} é a razão entre a reflectância difusa da amostra pelo padrão, neste caso MgO.

Para calcular o desempenho relativo das moléculas orgânicas utilizadas neste trabalho, assim como dos complexos obtidos, como filtros solares, utilizou-se os espectros de reflectância difusa e a expressão Equação 13, para obter-se a razão UVA/UVB (VELASCO et al., 2008).

$$R_{\text{UVA/UVB}} = \frac{\int_{320}^{400} \text{RD}(\lambda) d\lambda / \int_{320}^{400} d\lambda}{\int_{290}^{320} \text{RD}(\lambda) d\lambda / \int_{290}^{320} d\lambda} \quad (\text{Equação 13})$$

Onde $\text{RD}(\lambda)$ é a reflectância difusa no comprimento de onda λ .

Considerou-se para tanto as regiões espectrais ($\Delta\lambda$) UVC, UVB e UVA como compreendidas entre 190-290, 290-320 e 320-400 nm respectivamente.

3.2.3. Índice de cor

As medidas de índice de cor foram realizadas em um espectrofotômetro colorímetro KONICA MINOLTA, modelo CM-2500 d, com observador a 10° e fonte de iluminação D65, de acordo com o sistema CIE (*Comission Internationale de l'Eclairage*). As coordenadas para as medidas colorimétricas foram L* (luminosidade que varia do branco ao preto), a* (varia do verde ao vermelho) e b* (varia do azul ao amarelo).

3.2.4. Análise elementar

Os resultados da análise elementar foram obtidos em um analisador Elementar CHNS/O 2400 série II (Perkin Elmer). Determinou-se a porcentagem de carbono, nitrogênio, enxofre e hidrogênio a partir da combustão dos compostos de coordenação em meio de oxigênio puro.

3.2.5. Espectroscopia eletrônica de fotoluminescência (FLS)

Os espectros de emissão e excitação dos complexos, na região do UV-vis, foram registrados em um espectrofluorímetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, modelo número: FL3-122, com lâmpada contínua de Xenônio, não *ozone free*. Os espectros foram obtidos a temperatura ambiente, na presença de nitrogênio líquido e atmosfera de nitrogênio gasoso, para medidas a baixa temperatura (~77K) e em criostato de hélio para medidas em temperatura aproximadamente 17 K. Para as medidas com nitrogênio líquido utilizou-se *dewar* com janela de quartzo.

3.2.6. Espectroscopia de luminescência com excitação por raios X (XEOL)

A luminescência com excitação por raios X foi coletada com o auxílio de um difratômetro de raios X Rigaku com anodo de cobre estático, utilizando radiação X do cobre. A emissão foi coletada por fibra óptica em modo *front face* (22,5°) e detectada com auxílio de um espectrofotômetro Andor Shamrock 303i acoplado a uma câmara CCD DU 940 N – BV, Newton USB Camera, 2048x512 pixels. Os espectros foram obtidos com potência=800 W; voltagem = 40 kV; corrente = 20 mA

3.2.7. Difração de raios-X (DRX)

A difração de raios X foi realizada em com velocidade de varredura de $0,02^\circ/2s$, no intervalo 2θ de 10° a 90° em um difratômetro Rigaku modelo Rint 2000 com anodo de cobre utilizando radiação $K\alpha_1/ K\alpha_2$.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Compostos de coordenação com o ligante quercetina

Na Figura 14A está representada a molécula de quercetina. A partir de uma simples inspeção da estrutura deste ligante pode-se encontrar vários possíveis pontos de coordenação na forma de quelato (destacado em azul), gerados pela presença de vários grupos hidroxilas e o grupo carbonila.

Apesar de não se ter informações de qual hidrogênio é mais ácido, dados experimentais da literatura apontam que o $pK_{a1}=5.87\pm0.14$ e $pK_{a2}=8.48\pm0.09$ (RAMESOVÁ et al, 2012). Estes valores são fontes de informação importante para o planejamento da síntese, uma vez que, deseja-se que o ligante esteja desprotonado em solução para que ocorra a complexação no metal com maior facilidade.

Antes de articular os principais resultados encontrados no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho das amostras, é necessário se fazer uma análise cuidadosa do espectro da quercetina livre. Esse exame detalhado tem como objetivo elucidar a real posição da banda referente ao estiramento da ligação C=O, uma vez que o deslocamento dessa banda é um importante indício da complexação. Como pode ser visto na Figura 23, o estiramento da ligação C=O aparece sobreposto a banda correspondente a deformação HOH das águas de hidratação do ligante. Com o auxílio de um tratamento matemático pode-se afirmar que a banda do estiramento C=O tem máximo em 1673 cm^{-1} e a banda da deformação HOH tem máximo em 1657 cm^{-1} (Figura 23B). As atribuições das principais bandas da quercetina estão na Tabela 4.

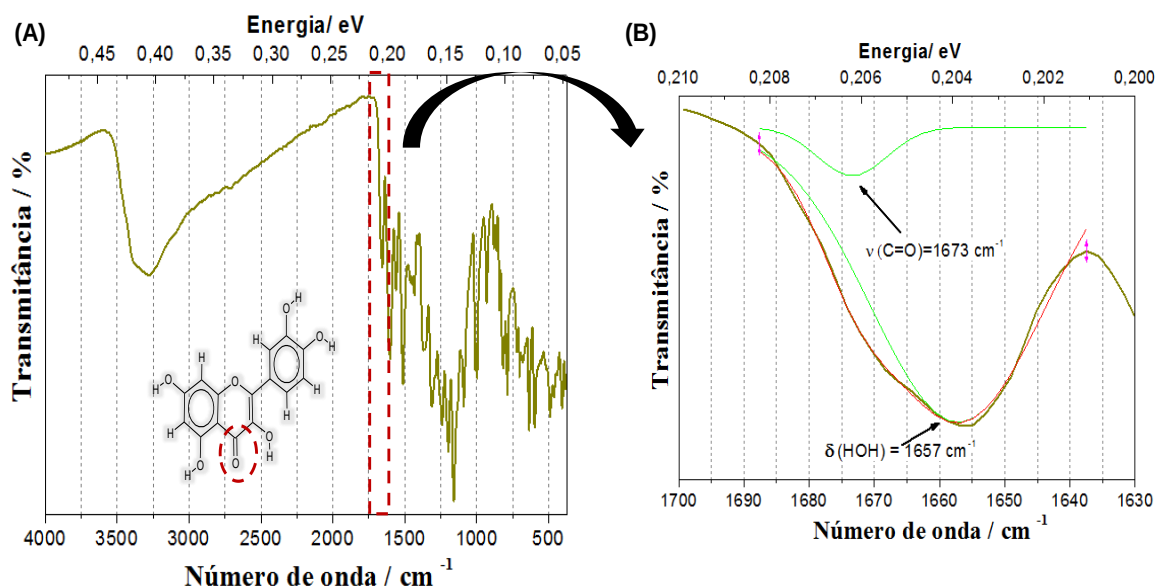


Figura 23. (A) Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ligante quercetina. (B) Ampliação.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 4. Atribuição das principais bandas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para o ligante quercetina.

TIPO DE VIBRAÇÃO	FREQUÊNCIA (cm ⁻¹)	
ν O-H (ligação de hidrogênio)	3700-3300	
δ HOH	1657	
ν C=O	1673	
ν C=C	1602	1515
ν C-OH	1364	
ν COC	1257	

Fonte: Nakamoto, 1992; Socrates, 2001.

Apresenta-se, na Figura 24, os espectros de infravermelho da quercetina das amostras A, B, C e D. Os espectros dessas amostras apresentaram perfil espectral diferente do observado para a quercetina. Várias bandas características do ligante não podem ser encontradas nos espectros dessas amostras sugerindo que ocorreu degradação da quercetina devido as condições de síntese.

A linha vermelha pontilhada presente nos espectros deste grupo identificam a posição da absorção referente ao estiramento C=O que não aparecem nos espectros das amostras. O desaparecimento desta banda pode significar a formação de um composto de coordenação, pois pode sinalizar para o enfraquecimento da força da ligação C=O. No entanto, a não localização

da absorção da C=O pode também ser consequência da degradação do ligante. Independente do real motivo para a o desaparecimento da banda com frequência 1656 cm^{-1} , não é interessante para esta pesquisa um complexo que não mantenha a estrutura da quercetina.

Na Figura 25 são apresentados os resultados obtidos para os índices de cor das amostras. A análise dos dados permite identificar que a quercetina apresenta coloração amarela enquanto as amostras apresentam coloração marrom. Essa mesma característica de mudança de coloração para marrom da quercetina quando degradada foi observado por Bizari e colaboradores (2013). Além disso, Zhou e colaboradores (2001b) relataram que complexos de quercetina com lantanídeos apresentam coloração entre amarelo e verde dependendo do metal. Sendo assim, a coloração do produto torna-se um importante instrumento para determinação do sucesso da obtenção desses compostos de coordenação.

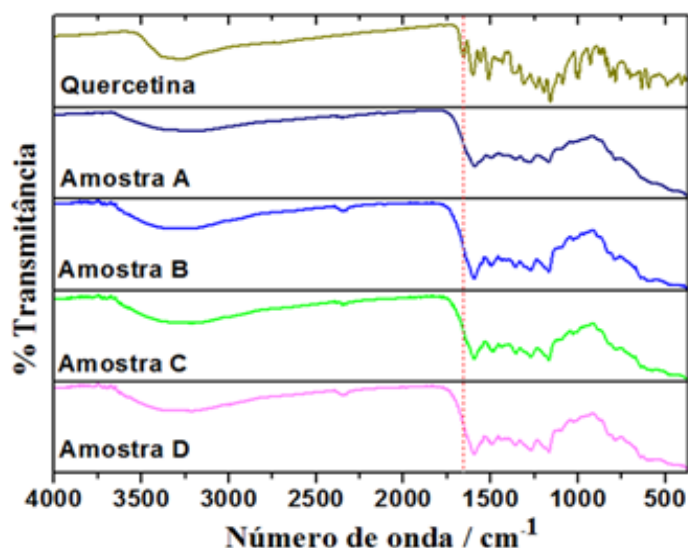


Figura 24. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante e das amostras.
Fonte: Obra do autor.

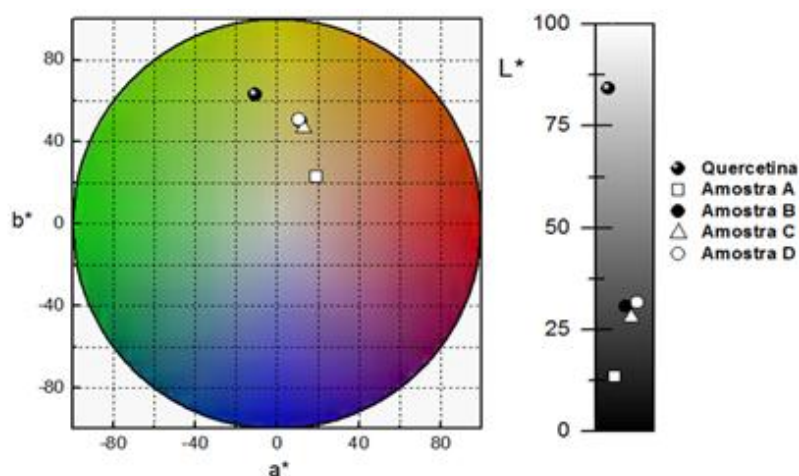


Figura 25. Medidas de índice de cor do ligante e das amostras A, B, C e D.
Fonte: Obra do autor.

Outra evidência importante que corrobora a hipótese da degradação do ligante pode ser encontrado nos espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis (Figura 26B). Os perfis dos espectros de absorção das amostras são diferentes do perfil espectral da quercetina, sendo que a principal mudança observada é o desaparecimento da banda na região entre 300-450nm que se refere ao grupo cinamoila. Isso indica a degradação do ligante na parte correspondente ao anel B.

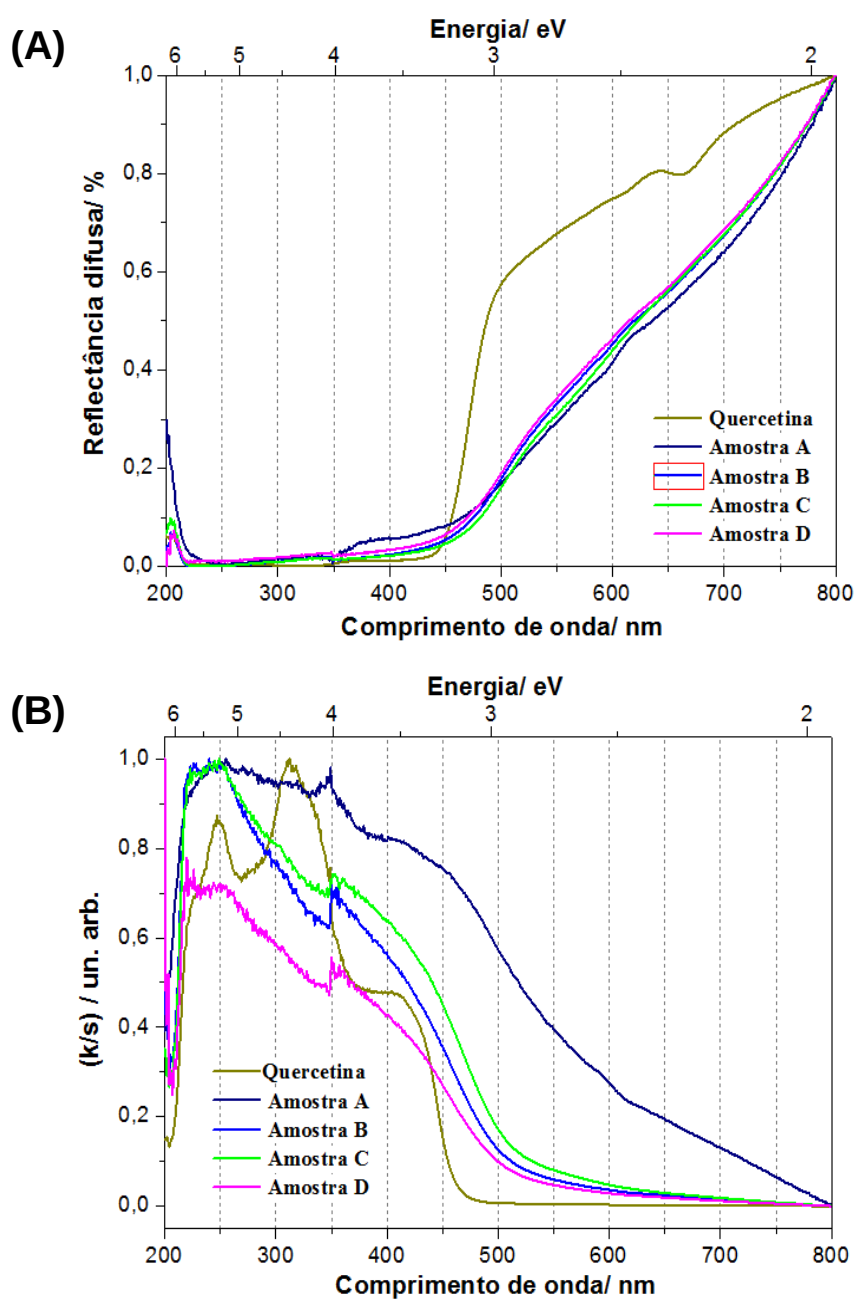


Figura 26. (A) Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.

Fonte: Obra do autor.

Na Figura 27A está apresentado o espectro de infravermelho das amostras E, F e G. Os espectros das três amostras apresentaram evidências da complexação. A banda referente ao estiramento C=O da quercetina está demarcada com uma linha pontilhada azul, na figura ampliada (Figura 27B), e mesmo estiramento das amostras E e F está como uma linha tracejada vermelha. A ampliação desta região permite verificar que ocorreu deslocamento desse estiramento para menor energia nas amostras, quando comparadas com o ligante livre. Isso indica a coordenação do metal com o ligante, uma vez que ocorreu enfraquecimento da ligação carbono-oxigênio. Esse deslocamento é ainda mais evidente na amostra G.

O índice de cor da amostra G (Figura 28) mostra coloração amarela para esta, sendo deslocada para o amarelo em relação a quercetina na coordenada b^* e para o vermelho e na coordenada a^* . Já as amostras E e F apresentaram coloração marrom, que é evidência da degradação do ligante.

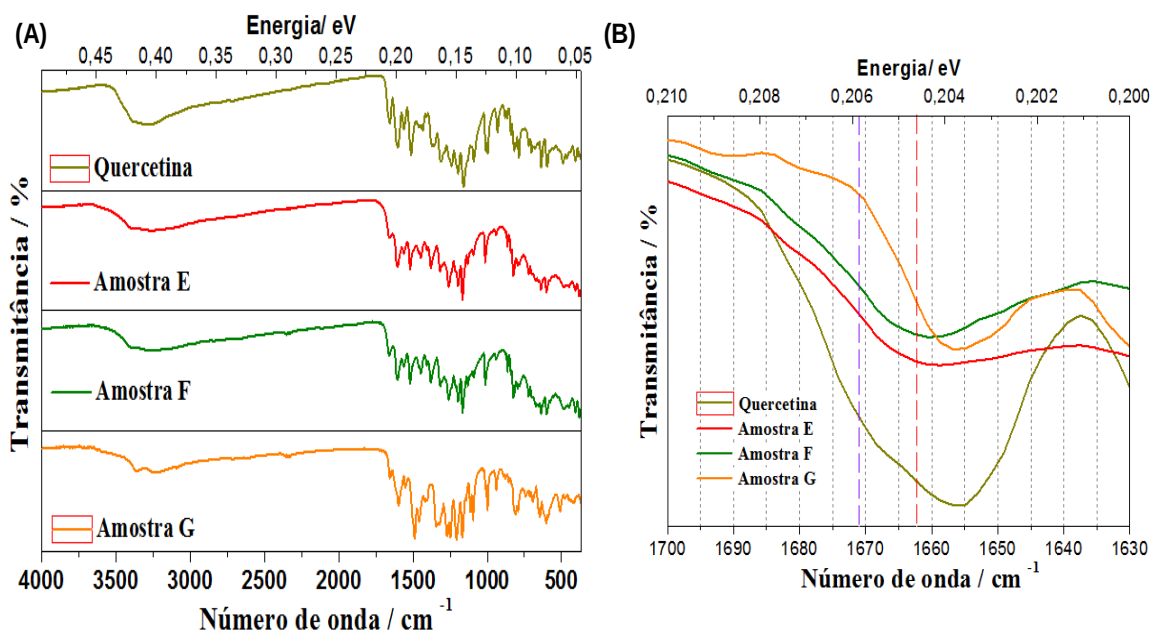


Figura 27. (A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante e das amostras. (B) Região ampliada do estiramento da ligação C=O.

Fonte: Obra do autor.

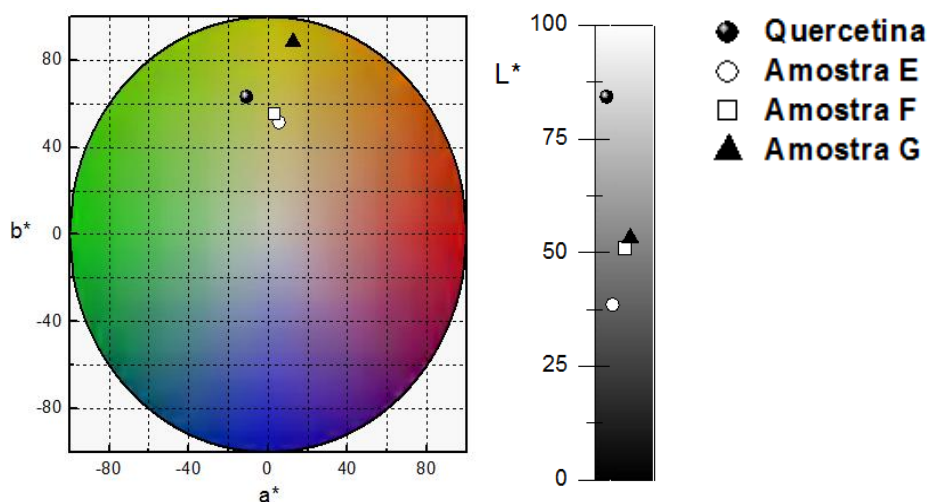


Figura 28. Índice de cor da quercetina e das amostras E, F e G.
Fonte: Obra do autor.

Apesar das amostras E e F apresentarem indícios de coordenação nos espectros vibracionais de absorção no infravermelho, estas apresentaram o perfil nos espectros de reflectância difusa e absorção (Figura 29) parecido com as amostras degradadas e, portanto, não é interessante para essa pesquisa compostos de coordenação com ligante degradado. A mostra G, no entanto apresentou perfil espectral equivalente ao encontrado para a quercetina, além disso, houve deslocamento da banda de absorção referente ao grupo cinamoila para maiores valores de comprimento de onda sugerindo que ocorreu a complexação. Esse deslocamento da banda do grupo cinamoila em complexo de zinco com quercetina também foi observado no trabalho de Bizari et al (2013).

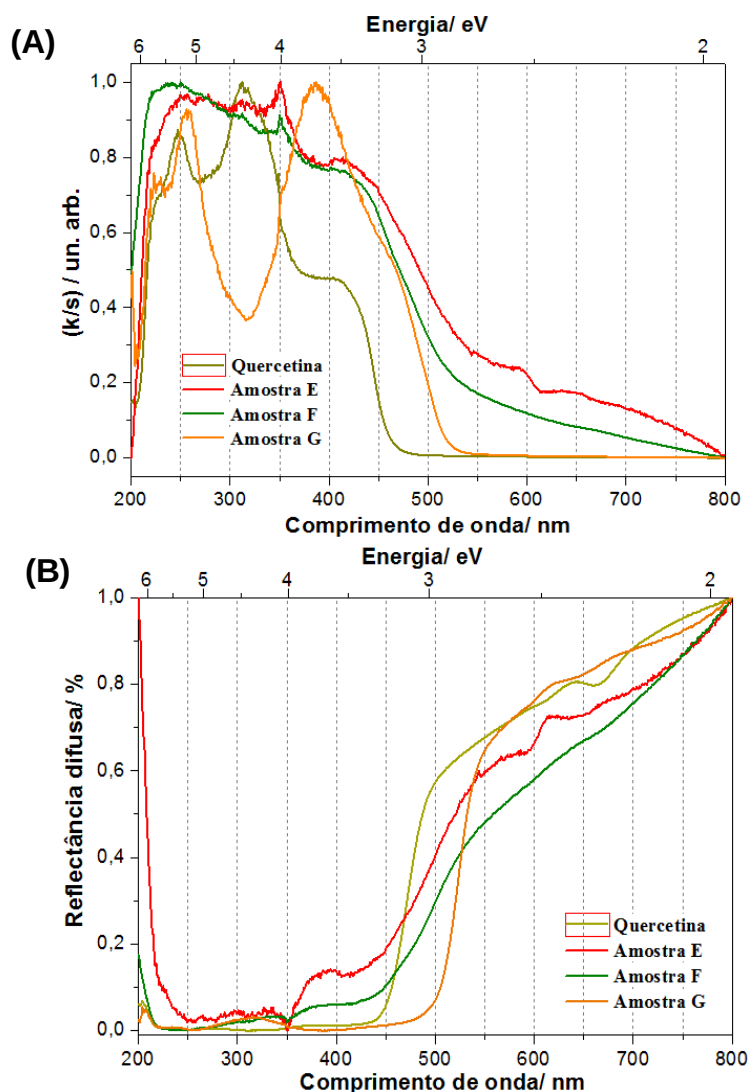


Figura 29. (A) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis.

Fonte: Obra do autor.

Tendo indícios da complexação, realizou-se na amostra G medida de análise elementar (Tabela 5). A partir dos dados obtidos pode-se estipular que o composto de coordenação de zinco com quercetina apresenta a seguinte estequiometria: $\text{Zn}(\text{C}_{15}\text{O}_7\text{H}_8)(\text{H}_2\text{O})_2$, com a quercetina duplamente desprotonada.

Tabela 5. Porcentagens de carbono e hidrogênio determinadas segundo a análise elementar.

Amostra	Estequiometria proposta	%C		%H	
		Calculada	Experimental	Calculada	Experimental
G	$[\text{Zn}(\text{C}_{15}\text{O}_7\text{H}_8)(\text{H}_2\text{O})_2]$	44,86	45,66	3,01	3,13

Os espectros vibracionais no infravermelho para o ligante e as amostras I, J e L estão na Figura 30 A e B. Como pode ser observado, em todas as amostras ocorreu deslocamento no estiramento da ligação C=O quando comparadas ao ligante, indicando assim a ocorrência da complexação.

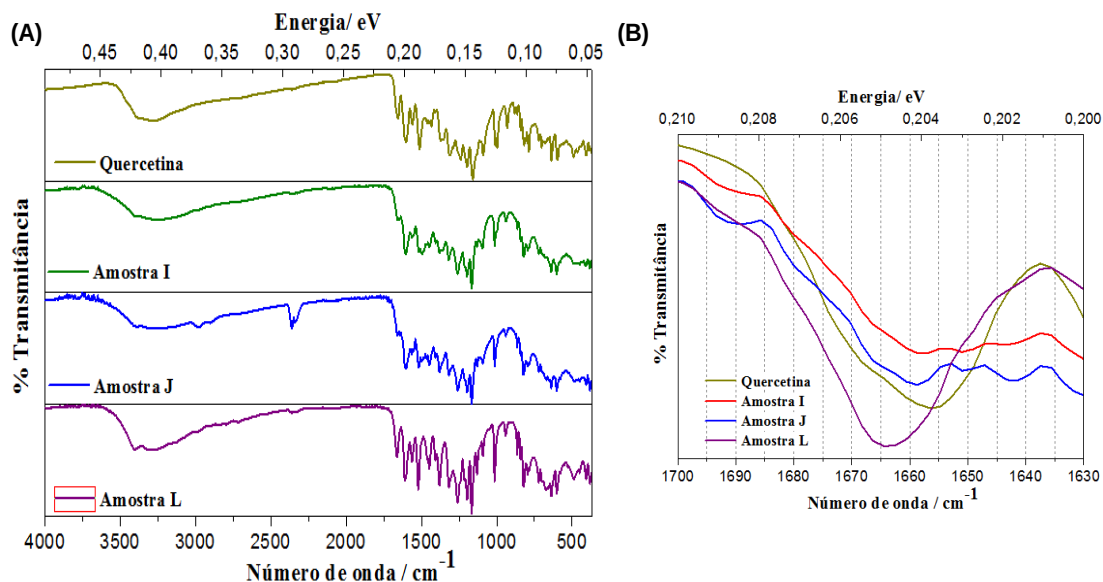


Figura 30. (A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante e das amostras. (B) Região ampliada do estiramento da ligação C=O.

Fonte: Obra do autor.

A amostra L (Figura 31) apresentou índice de cor próximo ao medido para quercetina. As amostras I e J, no entanto, apresentaram um tom de amarelo mais escuro o que pode indicar degradação do ligante.

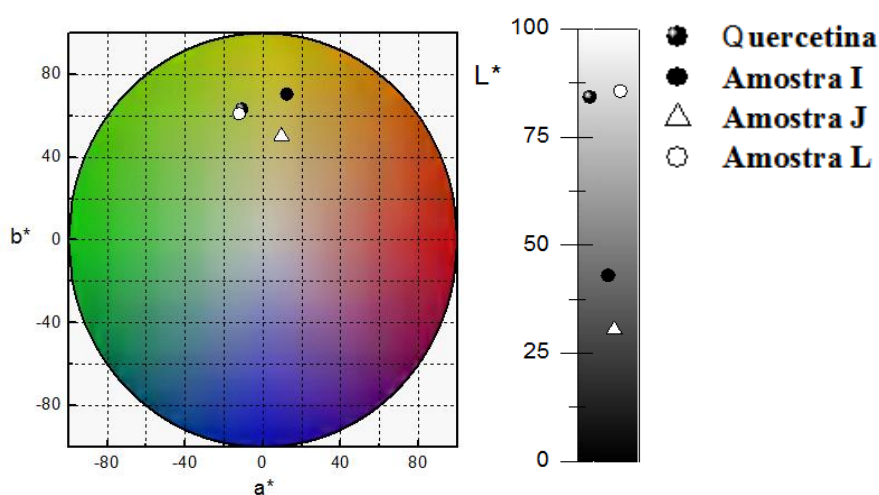


Figura 31. Índice de cor da quercetina e das amostras I, J e L.

Fonte: Obra do autor.

Apesar dos indícios de complexação apresentados no infravermelho, as amostras apresentaram perfil de absorção (Figura 32B) típico de amostras degradadas e, portanto, não se obteve os compostos de coordenação desejado.

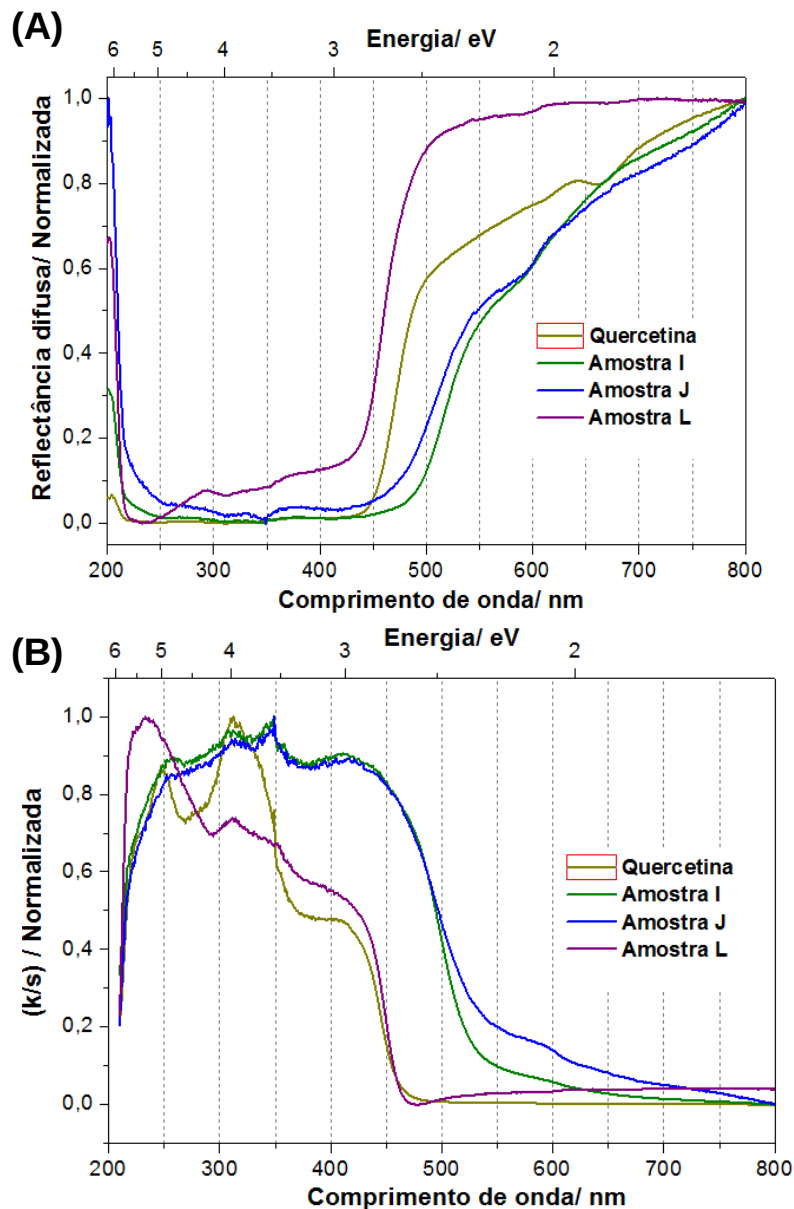


Figura 32. (A) Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.

Fonte: Obra do autor.

Os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras O, P, M e N estão apresentados na Figura 33A. Como pode ser observado na figura que apresenta a região ampliada referente ao estiramento C=O (Figura 33B), apenas a amostra M apresentou deslocamento desse estiramento indicando assim uma possível coordenação.

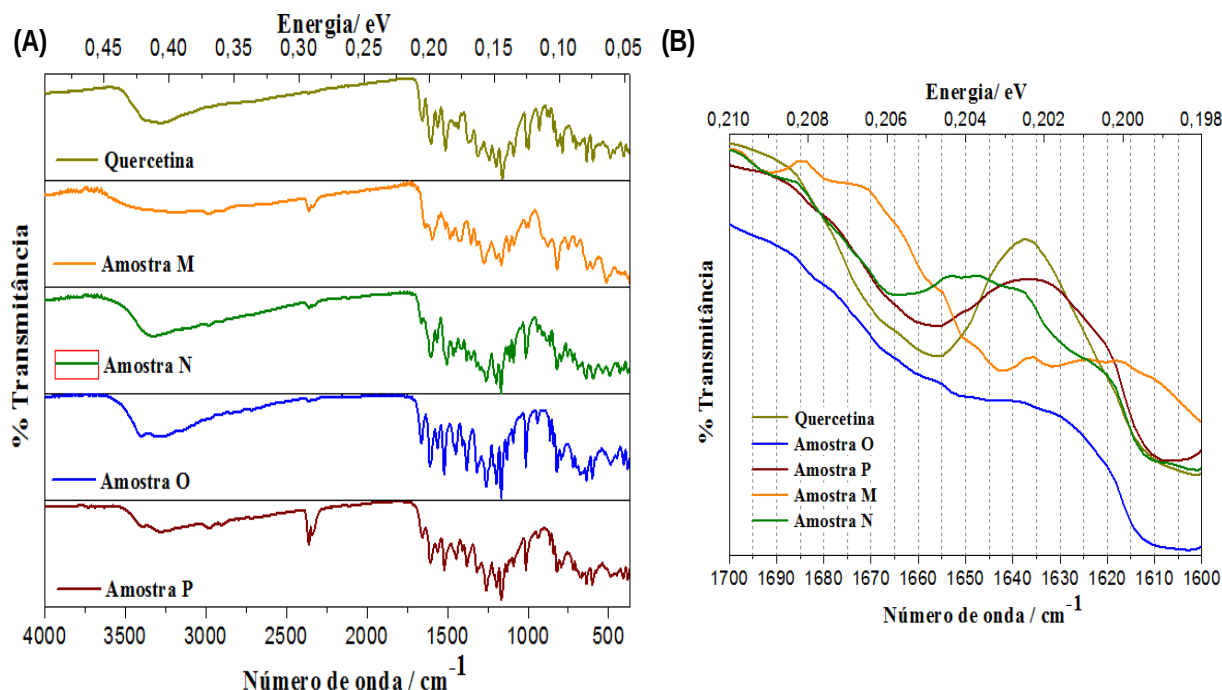


Figura 33. (A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante e das amostras. (B) Região ampliada do estiramento da ligação C=O.

Fonte: Obra do autor.

Nas medidas de índice de cor das amostras O, P e N (Figura 34) pode-se encontrar indícios de degradação do ligante pois estão apresentando coloração próximas ao marrom. A amostra N no entanto apresenta coloração vermelha, deslocada, em relação ao ligante, para o vermelho na coordenada a^* e para o azul na coordenada b^* .

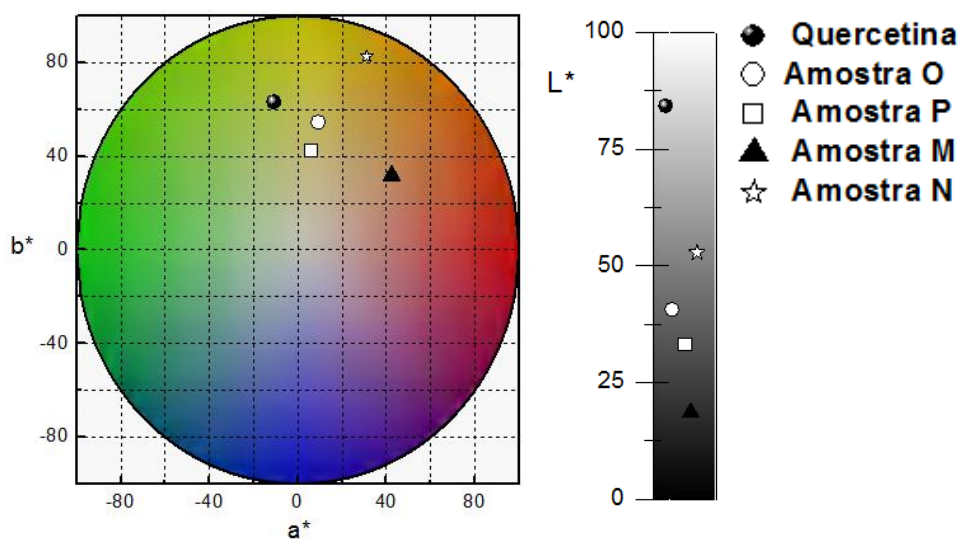


Figura 34. Índice de cor da quercetina e das amostras M, N, O e P.

Fonte: Obra do autor

Os espectros de reflectância difusa e de absorção das amostras e da quercetina estão na Figura 35. Os perfis espectrais de absorção e de reflectância difusa das amostras diferem da quercetina e apresentam a mesma característica das amostras degradadas indicando assim a degradação do ligantes em todas as amostras.

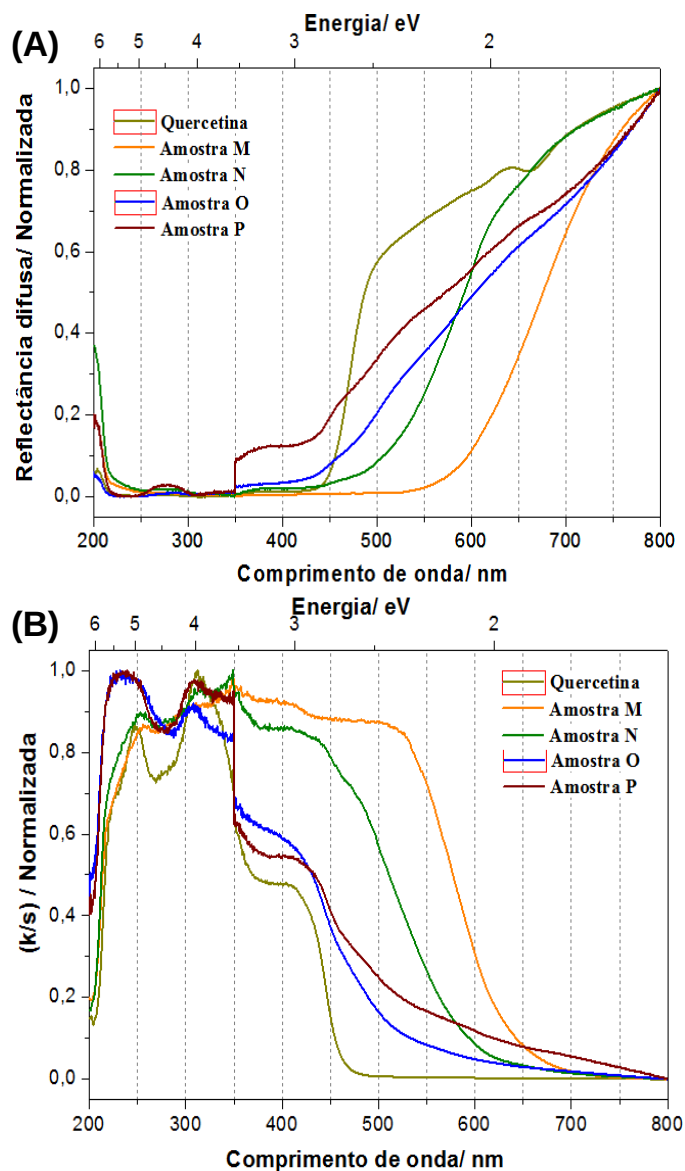


Figura 35. (A) Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.

Fonte: Obra do autor.

Tendo em vista as dificuldades encontradas para repetir as sínteses relatadas na literatura para compostos de quercetina com metais de transição interna, devido a ocorrência da degradação do ligante, optou-se por otimizar os processos de síntese utilizando um ligante mais simples. Os critérios adotados para essa escolha foi que este deveria ter origem em produtos

naturais e apresentar um anel aromático com vários grupos substituintes hidroxila. O ligante escolhido com essas características foi o ácido gálico.

4.2 Compostos de coordenação com o ligante ácido gálico

Na Figura 14A está representada a molécula do ligante orgânico ácido 3,4,5-triidroxibenzóico (ácido gálico). Assim como na quercetina, esse ligante também permite a obtenção de compostos de coordenação heterobimetálicos, uma vez que, apresenta 3 possíveis pontos de coordenação na forma de quelato (destacado em azul) gerados pela presença de vários grupos hidroxilas e o grupo ácido carboxílico.

Segundo Taha, Khan e Coutinho (2016) os valores de pK_a experimental para os hidrogênios ácidos são: $pK_{a1}=4,33 \pm 0,08$; $pK_{a2}=8,98 \pm 0,08$; $pK_{a3}=11,12 \pm 0,08$. Sendo que o pK_{a1} é referente ao ácido carboxílico e os demais são de 2 hidroxilas.

Na Figura 36 estão os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ácido gálico e das amostras AI e BI. As atribuições das principais bandas do ligante estão na Tabela 6.

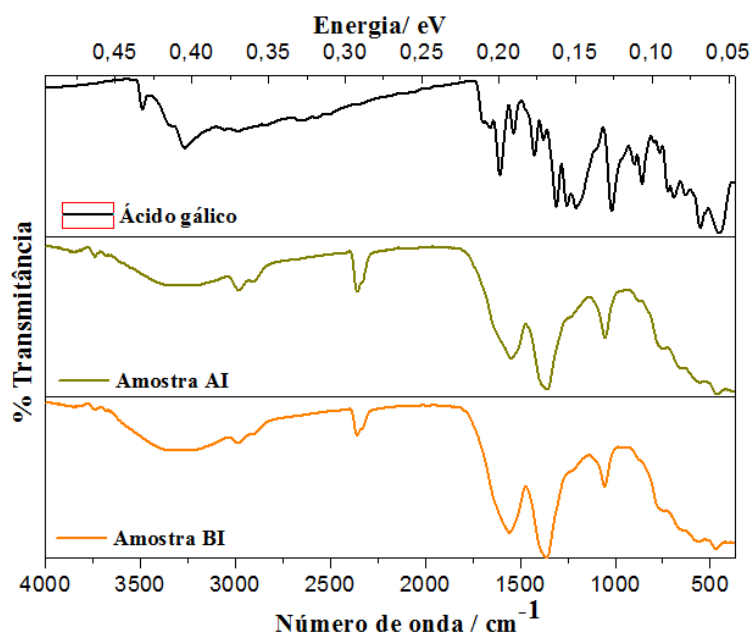


Figura 36. Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante e das amostras.
Fonte: Obra do autor.

Tabela 6. Atribuição das principais bandas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para o ligante ácido gálico.

TIPO DE VIBRAÇÃO	FREQUÊNCIA (cm ⁻¹)	
ν OH	3500-2000	
δ OH	1425	858
ν C=C	1606	1535
ν C=O	1660	

Fonte: Kula, 2004.

Quando se compara o espectro de absorção na região do infravermelho do ligante e das amostras AI e BI pode-se observar indícios de decomposição do ácido gálico, isso porque os perfis espectrais das amostras diferem muito do perfil espectral do ligante e algumas bandas típicas destes não podem ser observadas.

Na Figura 37 estão representados os índices de cor do ligante e das amostras AI e BI.

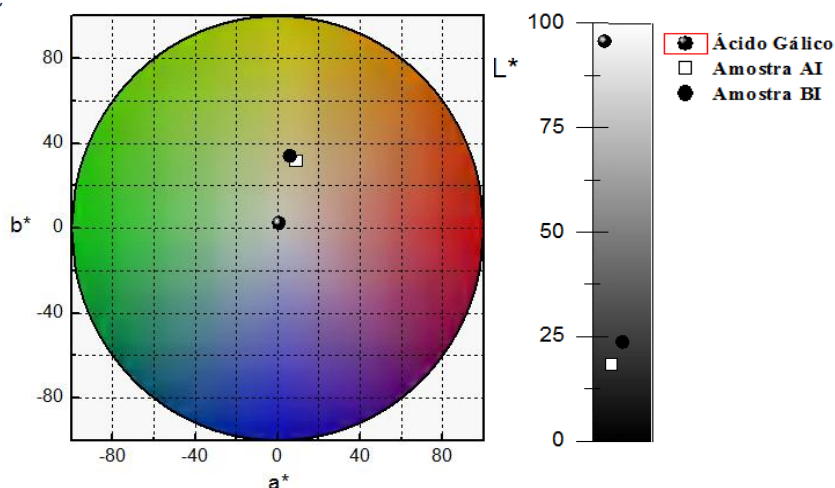


Figura 37. Índice de cor do ácido gálico e das amostras AI e BI.

Fonte: Obra do autor.

Ademais, os índices de cor das amostras AI e BI apresentam coloração marrom enquanto o ligante tem coloração branca. Comparadas com o ligante, essas amostras apresentam a coordenada b^* deslocada para o amarelo e a coordenada a^* deslocada para o vermelho. Aliado a análise dos espectros de infravermelho, essa técnica permite supor que coloração escura do produto de síntese do ácido gálico pode apresentar degradação do ligante.

Outro indicativo da degradação do ligante aparece nos espectros de reflectância difusa e de absorção na região do UV-vis (Figura 38). Os perfis espectrais de reflectância difusa das amostras diferem do encontrado para o ligante, uma vez que, ocorre uma diminuição da borda de absorção que pode indicar mudança estrutural do ligante.

Essa mudança de perfil espectral fica ainda mais visível no espectro de absorção, onde ocorre mudanças no desdobramento da transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel benzênico do ligante. Além disso, as amostras apresentam absorção em toda a região do visível evidenciando a coloração marrom escuro das mesmas.

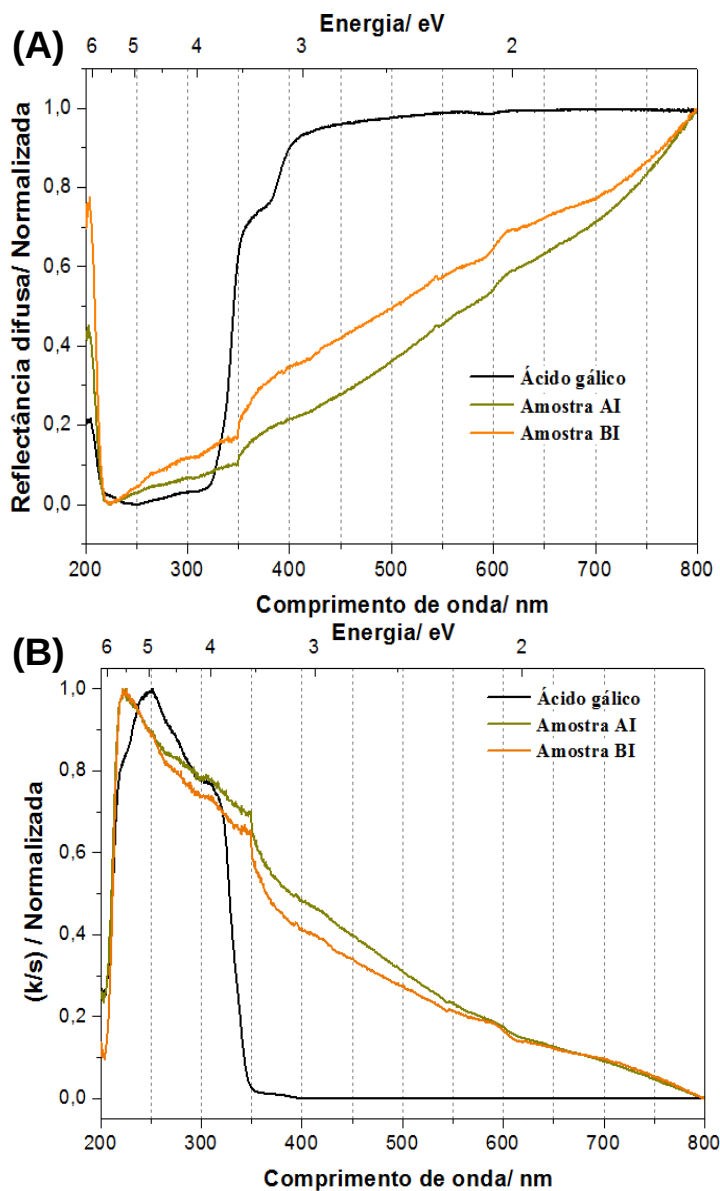


Figura 38. (A) Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.

Fonte: Obra do autor.

Realizou-se a síntese das amostras AI e BI partindo-se do acetato do lantanídeo. O contra-íon do metal se mostrou importante para a degradação do ligante, uma vez que, quando as mesmas condições de síntese são empregadas variando apenas o sal do metal de acetato para cloreto, as amostras apresentam perfil espectral no infravermelho e coloração muito diferente

dos relatados para as amostras AI e BI. Os espectros de infravermelho das amostras CI e DI e do ligante estão representados na Figura 39A.

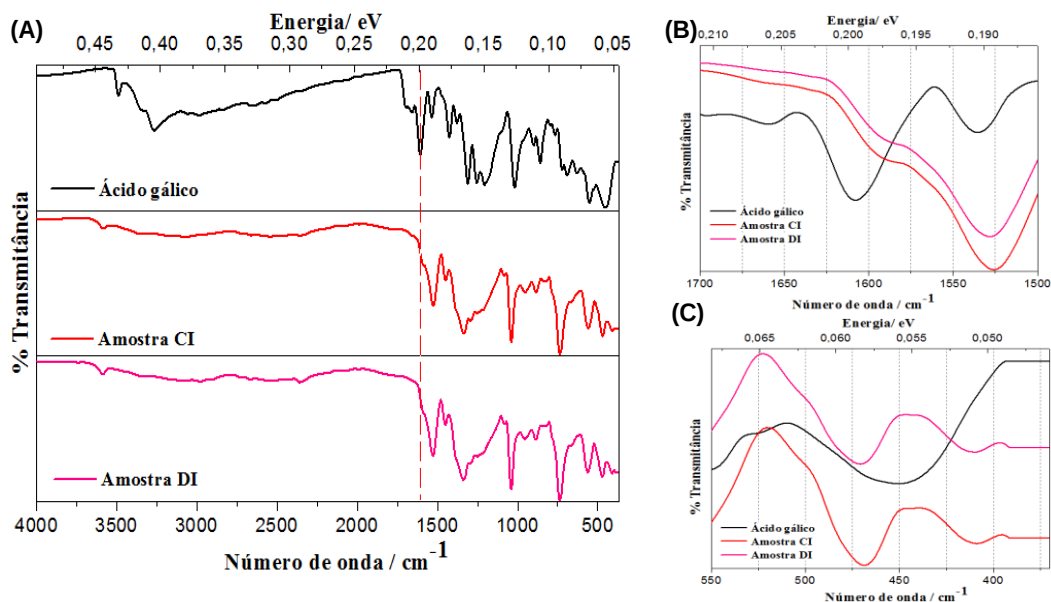


Figura 39. (A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante ácido gálico e das amostras CI e DI. (B) e (C) Região ampliada referente aos estiramentos das ligações C=O e M-O, respectivamente.

Fonte: Obra do autor.

Nos espectros de infravermelho das amostras CI e DI pode-se encontrar evidências da complexação dos íons európio(III) e gadolínio(III). Uma destas evidências é o aparecimento da banda referente ao estiramento da ligação metal-oxigênio (Figura 39C) em 408 cm^{-1} para a amostra com európio(III) e 410 cm^{-1} para a amostra com gadolínio(III).

Outra banda importante que indica a interação do ligante com os metais de transição interna é o estiramento da banda referente ao grupo ácido carboxílico -COOH que deslocou para menores valores de energia no espectro de infravermelho dos complexos quando comparados com o ligante (Figura 39B). Isso pode indicar um enfraquecimento da ligação C=O devido a complexação.

Na Figura 40 estão representados os índices de cor do ligante e das amostras CI e DI.

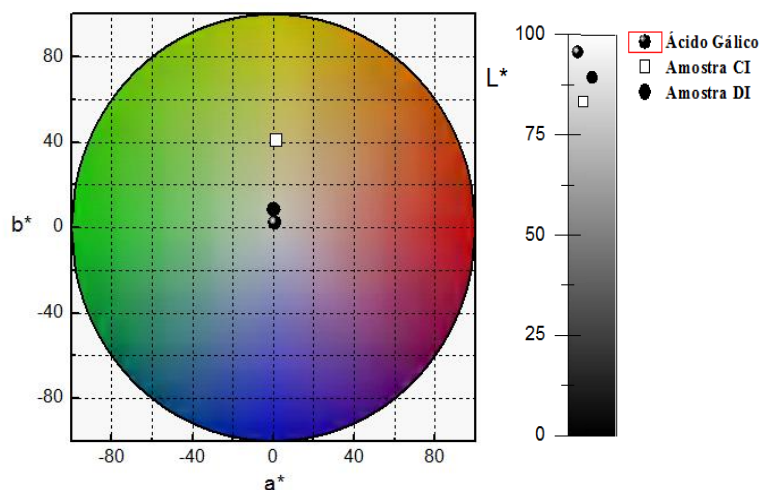


Figura 40. Índice de cor do ácido gálico e das amostras CI e DI.
Fonte: Obra do autor.

Diferentemente das amostras que partiu de acetato do metal, as amostras CI e DI não apresentaram coloração escura (Figura 40). Como pode ser observado no índice de cor, as amostras apresentam-se deslocadas para o amarelo em relação a coordenada b^* . A amostra CI apresenta coloração próxima do laranja e amostra DI apresenta coloração parecida a do ligante.

Outro indicio da complexação pode ser observado nos espectros de reflectância difusa e de absorção (Figura 41A e B). Os espectros de reflectância difusa e absorção dos compostos obtidos a partir de cloreto de európio(III) (amostra CI) e cloreto de gadolínio(III) (amostra DI), apresentam outra evidência de que o contra-íon do sal do metal influencia os produtos finais da síntese, uma vez que, o perfil espectral assemelham-se ao perfil do ligante e difere do perfil encontrado para as amostras AI e BI. Ademais, os deslocamentos da borda de absorção para menores valores de energia dos complexos quando comparados com o ligante, indicam a possível ocorrência da complexação.

Os espectros de absorção das amostras apresentam o mesmo perfil espectral do ligante podendo-se observar mudança nas intensidades relativas dos desdobramentos referentes a transição $\pi \rightarrow \pi^*$.

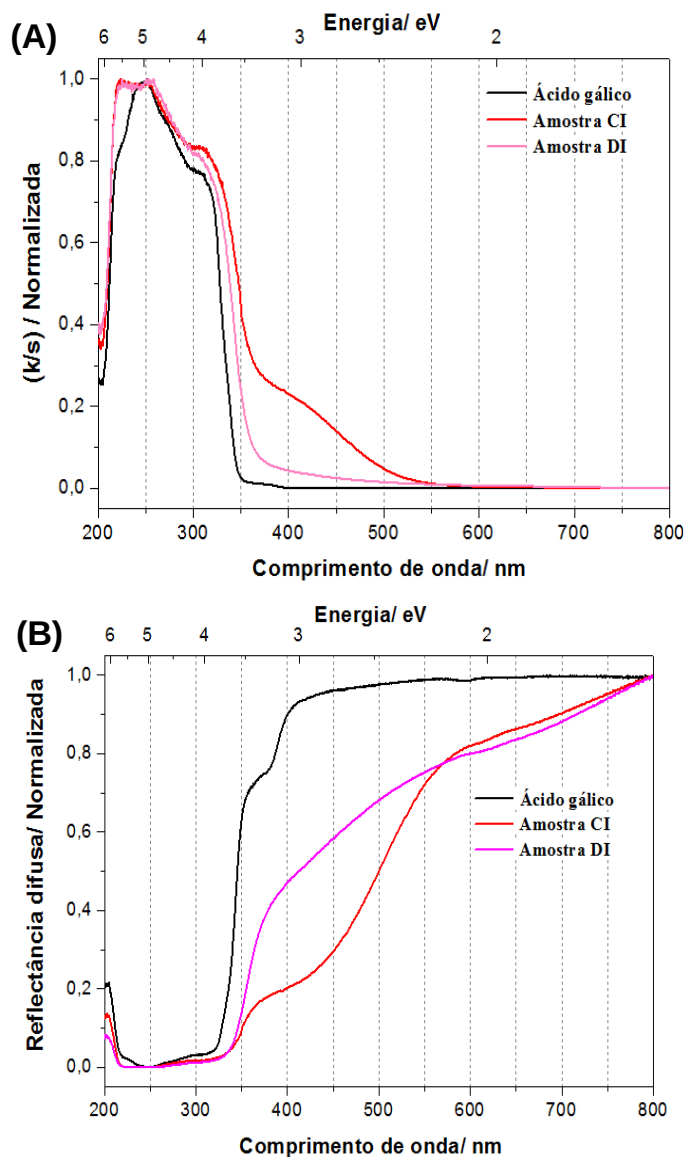


Figura 41. (A) Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis

Fonte: Obra do autor.

Tendo-se otimizado a síntese dos complexos de ácido gálico com os íons Eu^{3+} e Gd^{3+} , realizou-se a mesma síntese para obtenção dos complexos com os íons Tb^{3+} (amostra GI); Ce^{3+} (amostra FI) e Zn^{2+} (amostra EI).

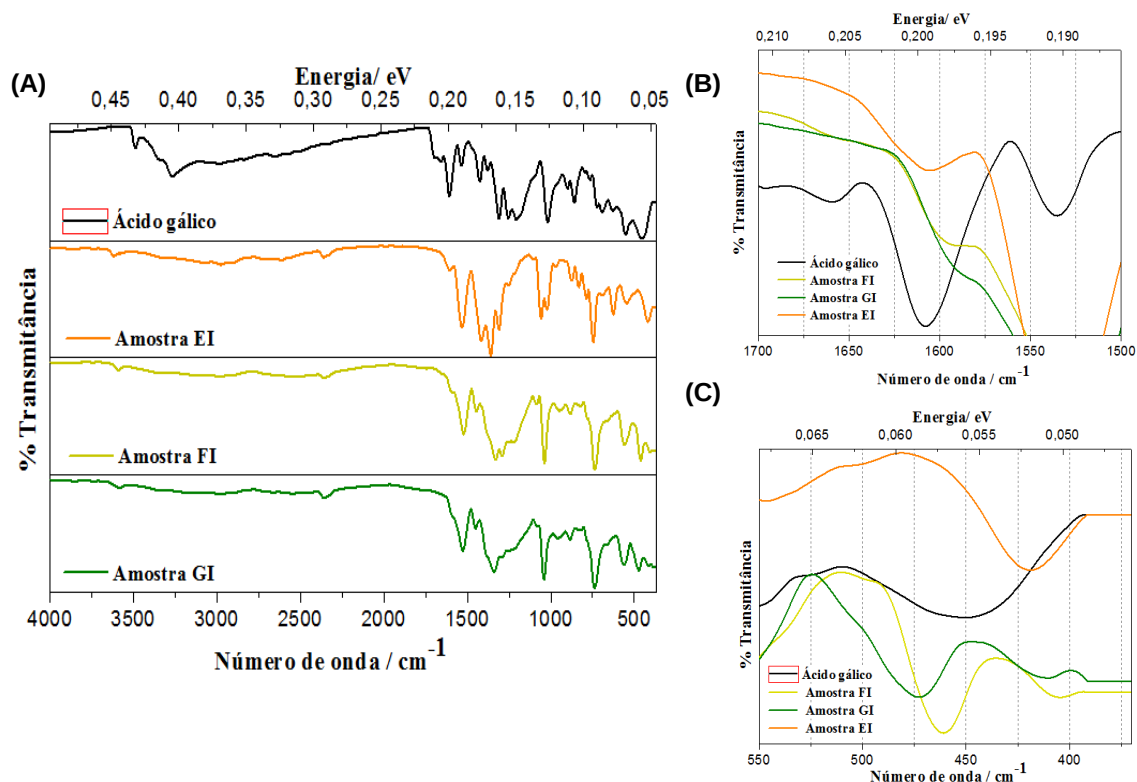


Figura 42. (A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante ácido gálico e das amostras CI e DI. (B) e (C) Região ampliada referente aos estiramentos das ligações C=O e M-O, respectivamente.

Fonte: Obra do autor.

Nas amostras FI e GI (Figura 42C) também é possível encontrar bandas oriundas do estiramento metal-oxigênio em 405 cm^{-1} para o composto com cério(III) e 411 para o composto com térbio(III). A síntese realizado com zinco(II) não apresenta essa banda metal-oxigênio. Em todas as amostras pode-se observar o deslocamento do estiramento referente ao grupo ácido carboxílico, evidenciando assim a complexação.

Na Figura 43 estão representados os índices de cor do ligante e das amostras EI, FI e GI.

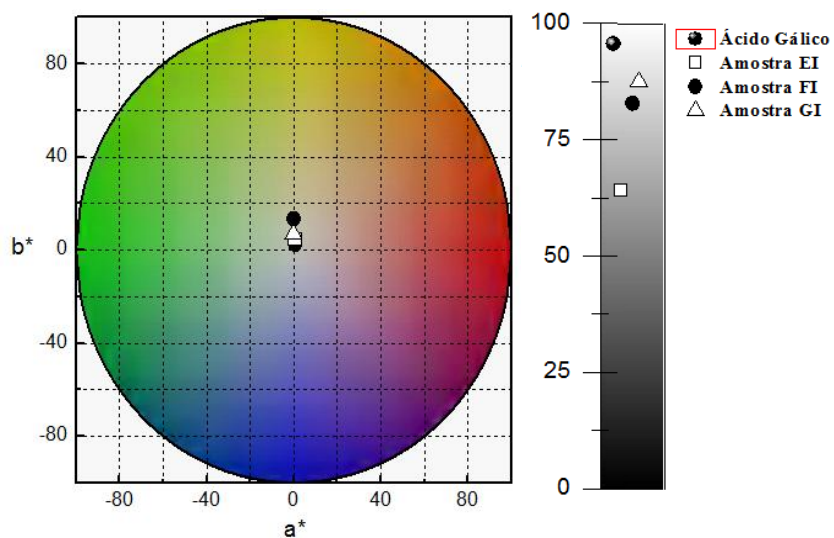


Figura 43. Índice de cor do ácido gálico e das amostras EI, FI e GI.
Fonte: Obra do autor.

Os índices de cor das amostras (Figura 43) também sugerem que ocorreu a coordenação do ligante e não sua degradação, já que as amostras apresentaram mudança de cor, porém nenhuma apresentou coloração marrom.

Os espectros de reflectância difusa e de absorção na região do UV-Vis estão representados na Figura 44. Os mesmos indícios de complexação apontados nos espectros das amostras CI e DI podem ser observados para as amostras EI, FI e GI.

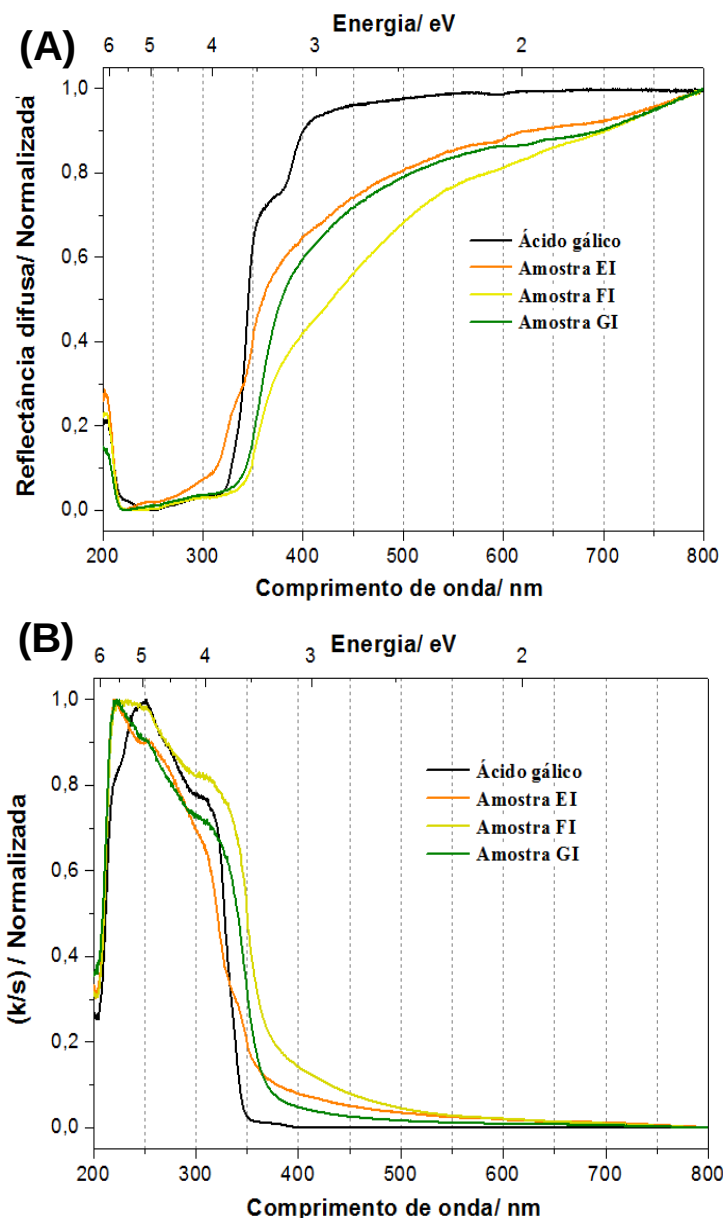
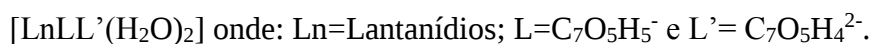


Figura 44. (A) Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.

Fonte: Obra do autor.

Com o intuito de estabelecer a estequiometria dos compostos de coordenação obtidos realizou-se, para as amostras que não apresentaram degradação do ligante, medidas de análise elementar de carbono e hidrogênio (Tabela 7). Cruzando-se informações obtidas com essa técnica e os estudos realizados por Kula (2004) supõe-se que os complexos apresentem as seguintes estequiometrias:



A análise elementar para o composto de coordenação com o zinco(II) não apresentou resultados muito conclusivos sobre sua estequiometria, sendo assim necessário aliar outras técnicas para esse propósito, no entanto pode-se sugerir a seguinte estequiometria aproximada:

$[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_2]$ onde: $\text{L}=\text{C}_7\text{O}_5\text{H}_5^-$.

Tabela 7. Porcentagens de carbono e hidrogênio determinadas segundo a análise elementar.

Amostra	Estequiometria proposta	%C		%H	
		Calculada	Experimental	Calculada	Experimental
FI	$[\text{CeLL}'(\text{H}_2\text{O})_2]$	32,76	33,16	2,552	2,500
CI	$[\text{EuLL}'(\text{H}_2\text{O})_2]$	32,02	32,45	2,495	2,470
DI	$[\text{GdLL}'(\text{H}_2\text{O})_2]$	31,70	32,08	2,470	2,330
GI	$[\text{TbLL}'(\text{H}_2\text{O})_2]$	31,60	31,86	2,462	2,270
EI	$[\text{ZnL}(\text{H}_2\text{O})_2]$	31,19	30,57	2,991	2,180

Fonte: Obra do autor.

Para as amostras CI (complexo com Eu^{3+}) realizou-se medidas de fotoluminescência com excitação UV a temperatura ambiente. Apesar de todas as técnicas de caracterizações, expostas até o momento, aprontarem indícios da complexação do ácido gálico com európio(III), não foi possível observar as linhas características das transições 4f-4f dos íons Eu^{3+} nos espectros de emissão dos composto (Figura 45B).

Apesar de apresentar luminescência preferencialmente na região do vermelho, o íon európio(III) apresenta baixa absortividade molar de energia, sendo assim, sua emissão é pouco eficiente. Para solucionar esse problema, os lantanídeos frequentemente são associados a um ligante orgânico de alta absortividade molar. O ligante orgânico é responsável, portanto, por absorver a energia e em seguida, transferir essa energia para o íon central. Esse fenômeno de transferência de energia ligante-metal é comumente chamado de efeito antena. Assim, o fato do composto de coordenação de ácido gálico com Eu^{3+} não apresentar as transições típicas pode ter várias explicações:

- Não coordenação do cátion lantanídeo ao ligante;
- As energias dos níveis tripletos do ligante não estarem em posição que favoreça a transferência de energia para o európio(III);
- Relaxação não-radiativa de energia devido ao efeito das vibrações referentes a ligação O-H do ligante e das moléculas de água presentes no complexo (processo multifônon);
- Perda de luminescência devido a transferência de energia não-radiativa entre subníveis de íons európio(III) que estão muito próximos no complexo (*self-quenching*).

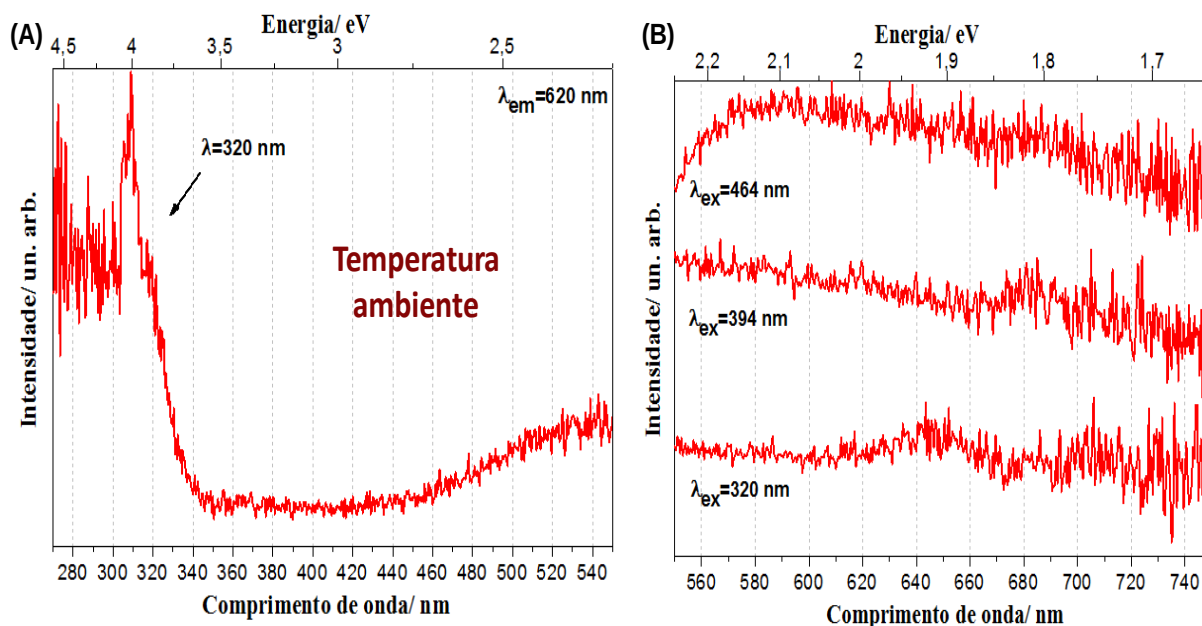


Figura 45. Espectros de: (A) Excitação ($\lambda_{em}=620\text{nm}$) com fenda de emissão 12 nm e fenda de excitação 1 nm e (B) Emissão ($\lambda_{ex}=320; 394, 464\text{nm}$) com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 12 nm.

Fonte: Obra do autor.

Todos esses possíveis efeitos que podem justificar a impossibilidade de observação da luminescência dos íons európio(III) foram investigados separadamente. Para garantir que ocorreu a complexação do metal com o ligante utilizou-se o seguinte artifício, uma massa conhecida do complexo foi calcinada a temperatura de 1000°C por 4 horas em forno tubular com atmosfera estática de ar. Nessa temperatura toda a matéria orgânica é transformada em dióxido de carbono gasoso e água no estado gasoso, restando apenas como produto da calcinação o óxido de európio, caso este esteja complexado ao ligante. O resíduo da calcinação foi então pesado e caracterizado por difração de raios X, espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho e espectroscopia eletrônica por reflectância difusa na região do UV-Vis.

Na Figura 46 estão as difrações do resíduo da calcinação e da ficha cristalográfica JCPDS-PDF 34-392 (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – Powder Diffraction File*) referente ao Eu_2O_3 . Como pode ser observado nos difratogramas o produto da calcinação é o óxido de európio. Os valores iniciais e finais da massa pesada permitiu confirmar a estequiometria sugerida para o composto, uma vez que, o erro percentual entre a massa esperada e a massa encontrada foi de 4% (Tabela 8).

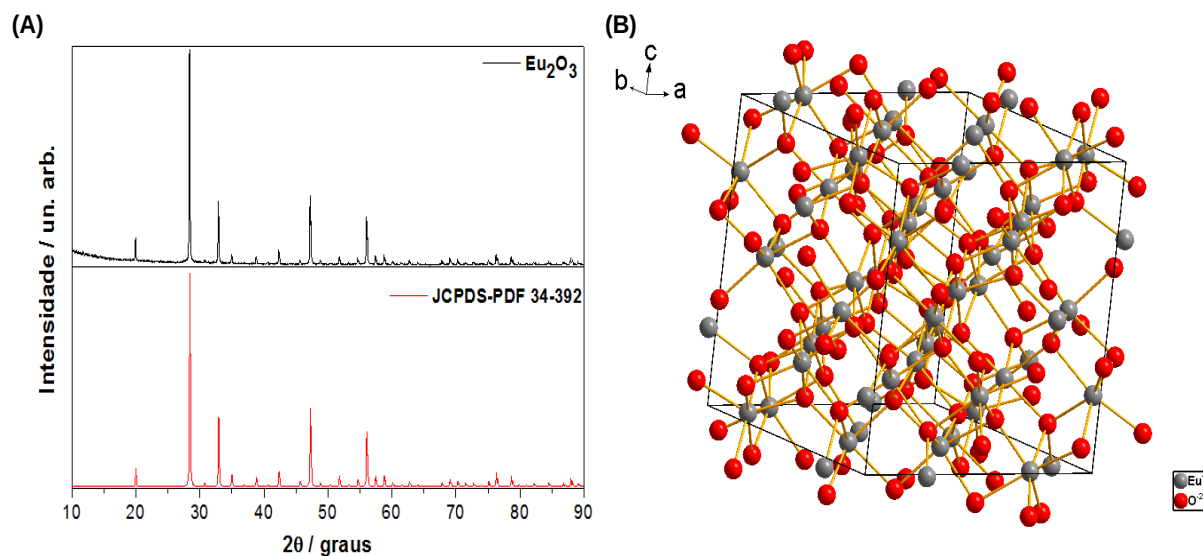


Figura 46. (A) Difratomogramas de raio X do produto da calcinação e da ficha JCPDS-PDF 34-392.

(B) Estrutura do Eu_2O_3 .

Fonte: Obra do autor.

Tabela 8. Cálculo do número de mols de európio(III) antes e depois da calcinação do complexo.

Massa de $[\text{EuLL}^-(\text{H}_2\text{O})_2] / \text{g}$	Número de mols de Eu^{3+}	Massa de $\text{Eu}_2\text{O}_3 / \text{g}$	Número de mols de Eu^{3+}
0,3220	$6,131 \times 10^{-4}$	0,1122	$6,377 \times 10^{-4}$

Fonte: Obra do autor.

No espectro de infravermelho do óxido de európio (Figura 47) apresenta-se três bandas principais em 530; 417 e 376 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação oxigênio-európio. Também pode-se observar bandas na região de 2500-225 cm^{-1} que se deve a adsorção de CO_2 atmosférico, presente na atmosfera durante a medida no modo de reflectância total atenuada (BARBOSA, 2007).

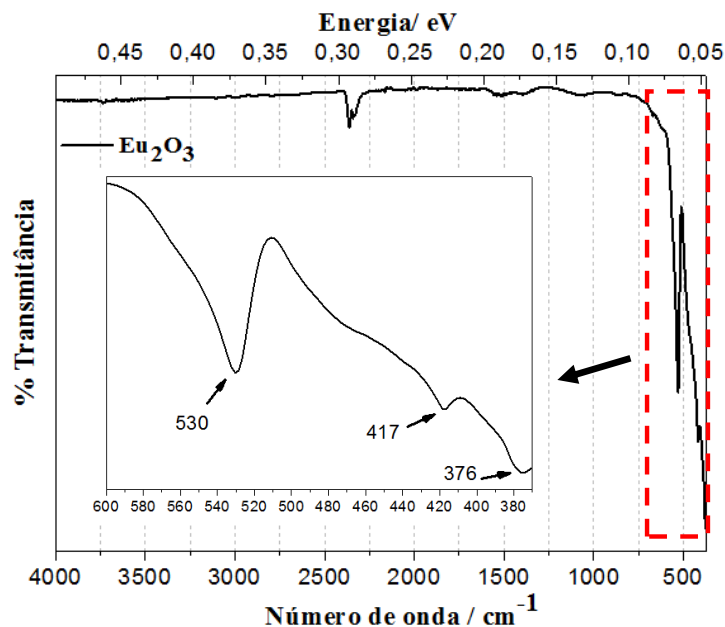


Figura 47. Espectro vibracional de absorção na região do infravermelho.
Fonte: Obra do autor.

Os espectros de reflectância difusa e de absorção do Eu_2O_3 (Figura 48) apresentam linhas de absorção referentes as transições do cátion Eu^{3+} , as atribuições estão na (Tabela 9). Ademais, o espectro de absorção apresenta uma banda intensa com máximo em aproximadamente 250 nm que correspondem a transferência de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$.

Tabela 9. Principais atribuições das linhas do európio(III) nos espectros de reflectância difusa e absorção do Eu_2O_3 .

Comprimento de onda / nm	Atribuição
382;363;416	$^5\text{L}_6 \leftarrow ^7\text{F}_0$
404,391	$^5\text{D}_3 \leftarrow ^7\text{F}_{0,1}$
467	$^5\text{D}_2 \leftarrow ^7\text{F}_{0,1}$
611; 537; 534; 528	$^5\text{D}_1 \leftarrow ^7\text{F}_{0,1}$

Fonte: Obra do autor.

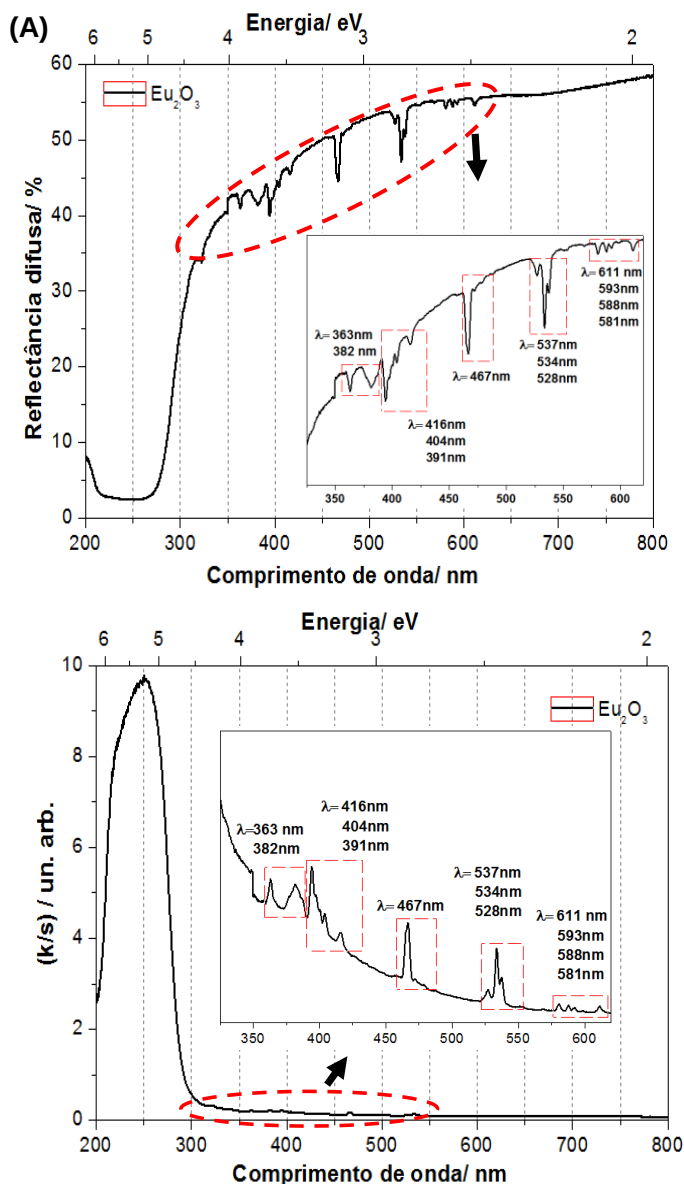


Figura 48. (A) Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.

Fonte: Obra do autor.

Para investigar a energia do nível tripleto do ligante foi realizado espectro do complexo análogo de gadolínio a baixa temperatura ($\sim 77\text{K}$). Os tripletos do ligante foi encontrado pelo baricentro das bandas no espectro de emissão.

Na Figura 49 estão o espectro da amostra DI com as análises matemáticas realizadas e um esquema que apresenta o nível tripleto do ligante e os níveis de energia do íon Eu^{3+} . Como pode ser observado, os níveis tripleto apresentam energia que permite a transferência de energia para os níveis $^5\text{D}_1$ e $^5\text{D}_2$ do európio(III), portanto, essa não é uma explicação plausível para a falta da luminescência do complexo.

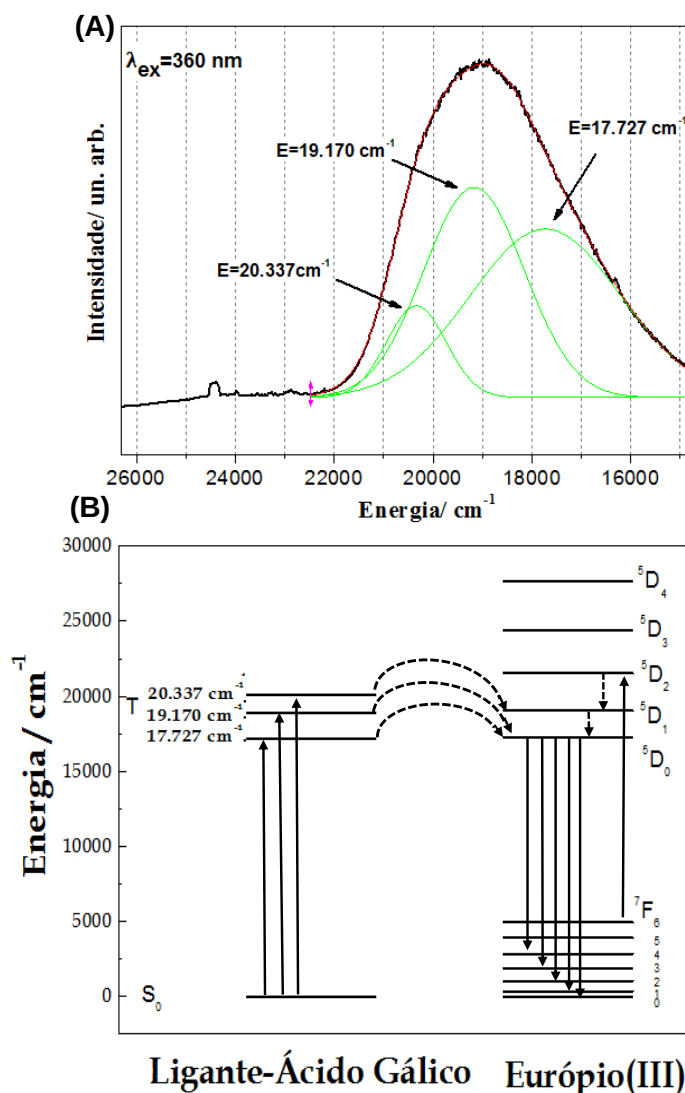


Figura 49. (A) Espectro de emissão da amostra DI, utilizando $\lambda_{ex} = 360 \text{ nm}$, fenda de excitação 12 nm e fenda de emissão 1 nm. (B) Digrama de energia dos níveis tripleto do ligante e do íon európio(III).

Fonte: Obra do autor.

A hipótese de que as vibrações das ligações O-H estão gerando um caminho não-radiativo para a transferência de energia foi testada obtendo-se um espectro a baixa temperatura ($\sim 77\text{K}$) da amostra CI (Figura 50). Pretende-se, portanto, diminuir as vibrações O-H para barrar esse caminho não-radiativo e permitir a emissão do Eu^{3+} . Os espectros de emissão foram obtidos fixando os comprimentos de onda de excitação nos máximos de emissão encontrados no espectro de excitação. Como pode ser observado o composto apresenta linhas características do íon európio(III) a baixa temperatura, o que confirma a hipótese inicial.

Além disso, uma característica muito importante do Eu^{3+} é que o perfil espectral de absorção pode apresentar informações importantes sobre o sítio de simetria que esse cátion ocupa. O fato da transição $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_0$ apresentar menor intensidade que a transição $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$

indica que os íons európio(III) estão em sítios de baixa simetria sem centro de inversão. Ademais, a presença de apenas uma linha referente a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ sugere a presença de pelo menos um sítio do cátion lantanídeo sem centro de inversão.

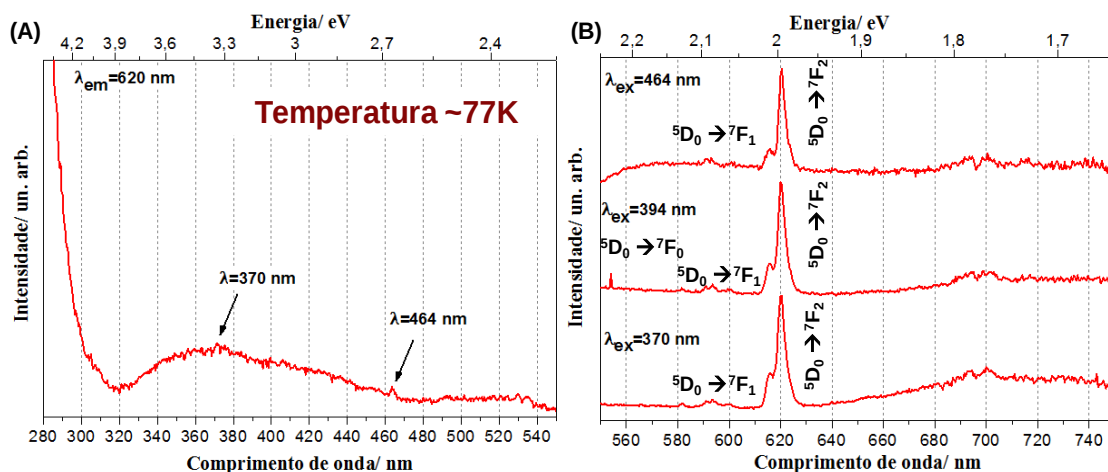


Figura 50. Espectros de fotoluminescência da amostra CI. (A) espectro de excitação com $\lambda_{em}=620$ nm com fenda de emissão 12 nm e fenda de excitação 1 nm. (B) espectro de emissão com $\lambda_{ex}=370$; 394 e 464 nm com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 12 nm.

Fonte: Obra do autor.

Foram realizadas também medidas a temperatura de aproximadamente 17K com criostato de hélio (Figura 51). Como pode ser observado, o abaixamento da temperatura de ~77K para ~17K não gerou ganho significativo para a resolução do espectro do complexo. Isso indica que o abaixamento da temperatura, a partir de um determinado valor, não contribui para barrar o efeito não-radiativo.

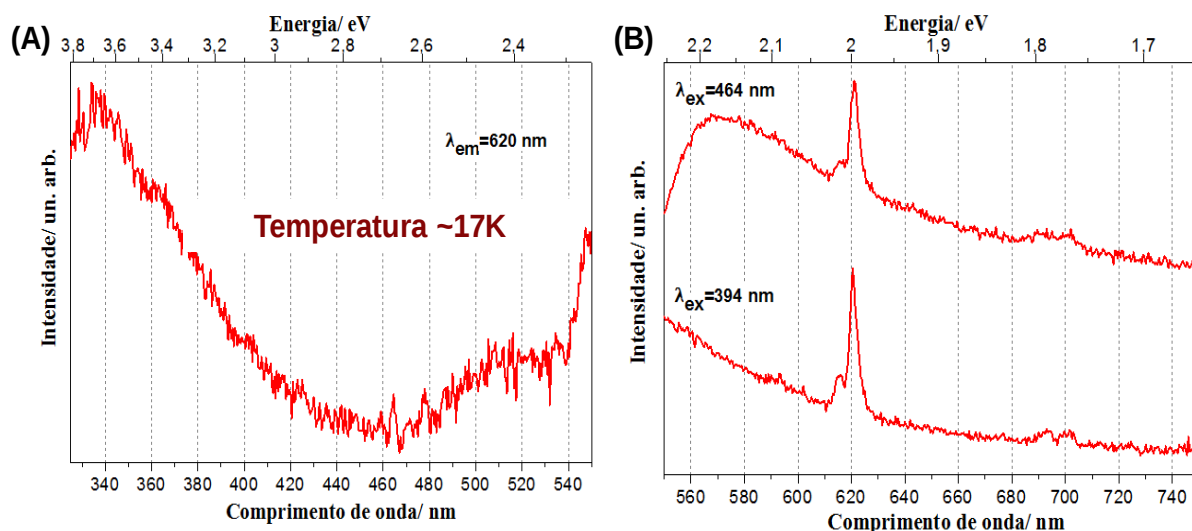


Figura 51. Espectros de fotoluminescência da amostra CI. (A) espectro de excitação com $\lambda_{em}=620$ nm com fenda de emissão 12 nm e fenda de excitação 1 nm. (B) espectro de emissão com $\lambda_{ex}=370$; 394 e 464 nm com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 12 nm.

Fonte: Obra do autor.

Por fim, faltou verificar a suposição da supressão da luminescência por concentração. Isso foi feito a partir de compostos de ácido gálico e gadolínio misturados com 1% (amostra HI) e 5% (amostra iI) de európio. Os espectros de infravermelho das amostras HI e iI e do ligante estão na Figura 52. Na Figura 53 apresenta-se os índices de cor.

Da mesma forma que ocorreu com as demais amostras, a complexação pode ser inferida pelo deslocamento do estiramento da ligação C=O das amostras quando comparadas com o ligante (Figura 52B) e o aparecimento do estiramento oxigênio-metal (Figura 52C).

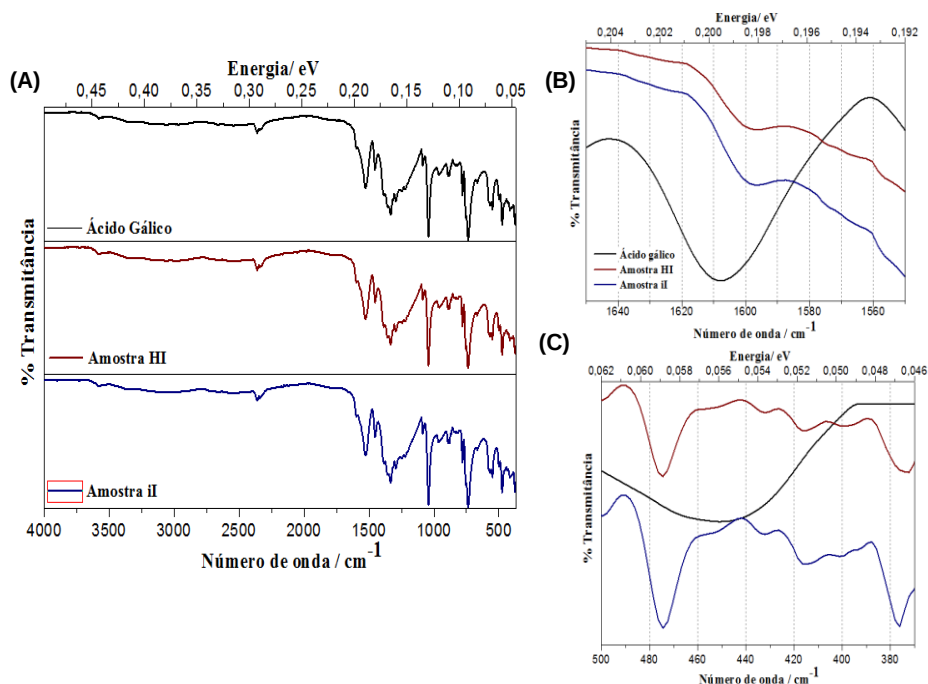


Figura 52. (A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante ácido gálico e das amostras HI e iI. (B) e (C) Região ampliada referente aos estiramentos das ligações C=O e M-O, respectivamente.

Fonte: Obra do autor.

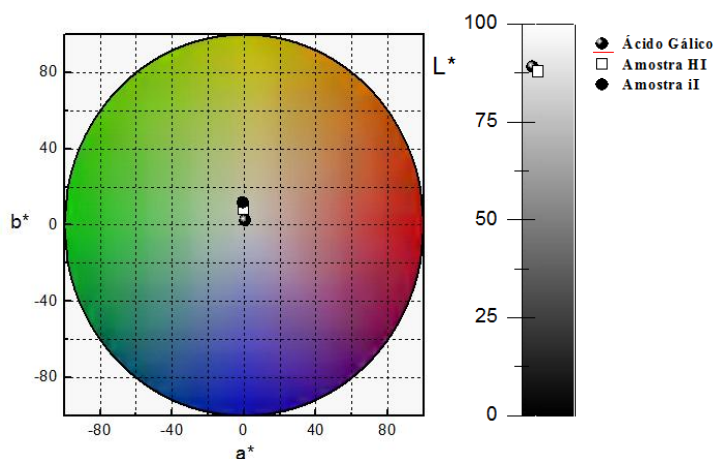


Figura 53. Índice de cor do ácido gálico e das amostras HI e iI.

Fonte: Obra do autor.

Os índices de cor das amostras (Figura 53) sugerem que não ocorreu a degradação do ligante, pois as amostras apresentaram um pequeno deslocamento para o amarelo em relação a coordenada b^* do ligante.

Os espectros de reflectância difusa (Figura 54A) das amostras apresentaram deslocamentos da borda de absorção para menor energia quando comparado ao espectro do ligante. Esse deslocamento é um indício da complexação do ligante com os centros metálicos. Os espectros de absorção também apresentaram deslocamento das absorções dos desdobramentos referentes a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (Figura 54B).

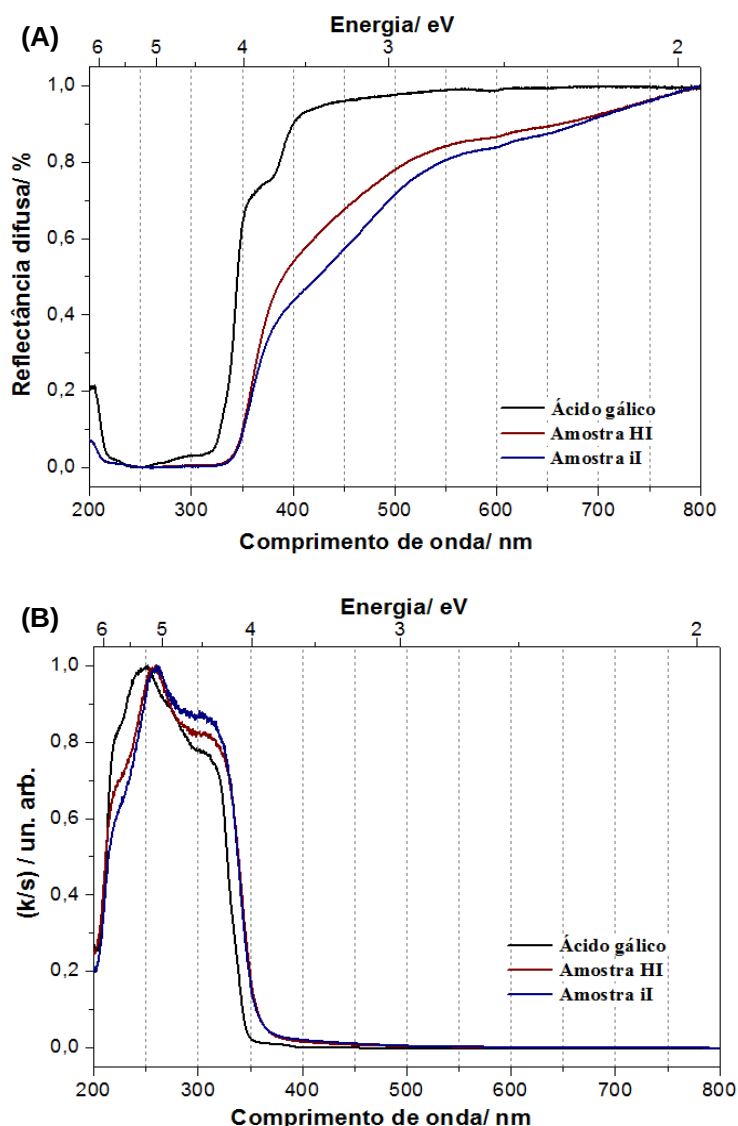


Figura 54. (A) Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.

Fonte: Obra do autor.

Confirmando a suposição do self-quenching, o composto de coordenação misturado com 1% de európio apresentou linhas de emissão características do lantanídeo, mesmo o

espectro de emissão sendo realizado a temperatura ambiente (Figura 55). O espectro de emissão com $\lambda_{\text{ex}}=320$ nm, aponta a presença de íons európio(III) em sítios de baixa simetria sem centro de inversão, uma vez que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ apresenta menor intensidade do que a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

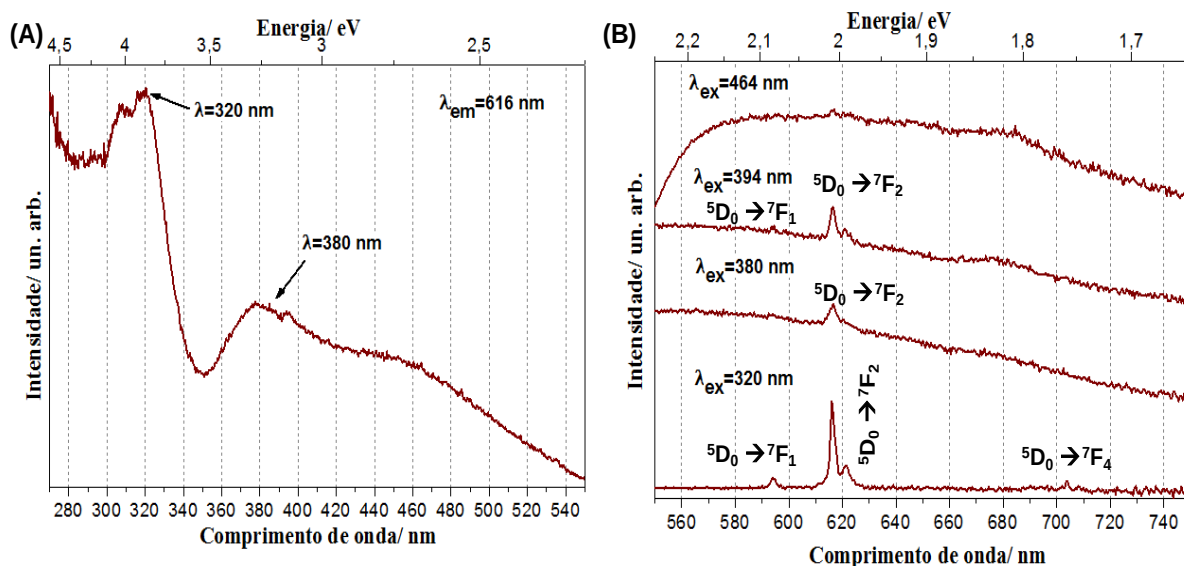


Figura 55. Espectros de fotoluminescência da amostra HI. (A) espectro de excitação com $\lambda_{\text{em}}=616$ nm com fenda de emissão 12 nm e fenda de excitação 1 nm. (B) espectro de emissão com $\lambda_{\text{ex}}=320$; 380; 394 e 464 nm com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 12 nm.

Fonte: Obra do autor.

A perda de luminescência devido a presença de íons európio(III) próximos no composto de coordenação pode ser visto novamente para a mistura de 5% de Eu^{3+} , já que não pode ser observada a emissão do európio(III) (Figura 56).

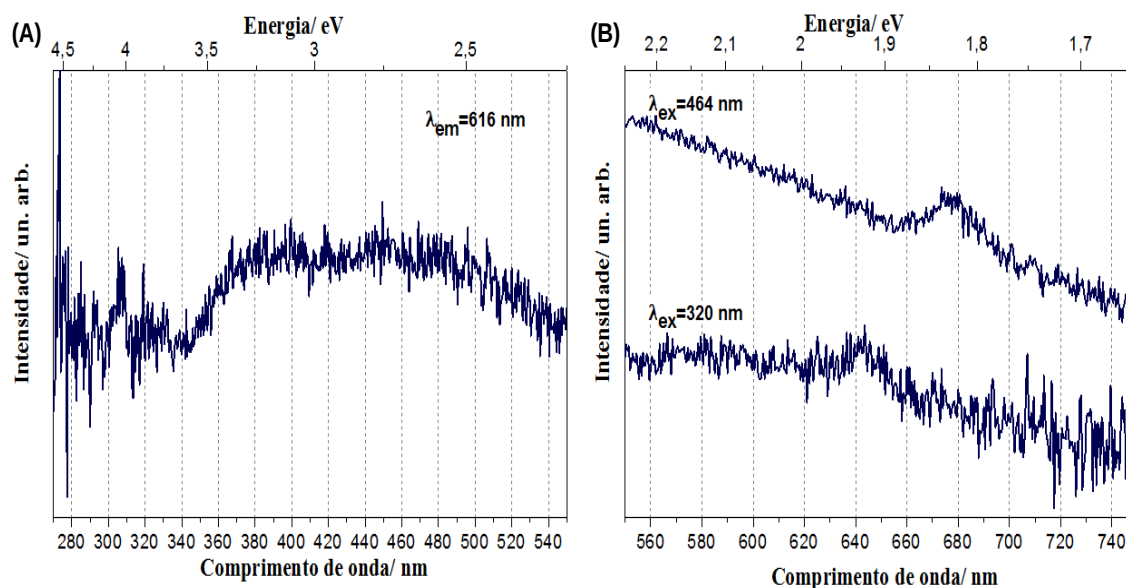


Figura 56. Espectros de fotoluminescência da amostra iL. (A) espectro de excitação com $\lambda_{em}=616$ nm com fenda de emissão 12 nm e fenda de excitação 1 nm. (B) espectro de emissão com $\lambda_{ex}=320$ e 464 nm com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 12 nm.

Fonte: Obra do autor.

Portanto, pode se concluir que a falta do fenômeno de luminescência dos íons európio(III) no composto de coordenação com ácido gálico, deve-se aos efeitos combinados de transferência de energia não-radiativa devido aos processos multifônon e *self-quenching*. Assim, para estudar melhor a perda de luminescência devido a presença de grupos O-H no ligante, selecionou-se dois ligantes de mesma estrutura que diferem apenas pela presença de um grupo substituinte O-H no anel aromático. Esses ligantes são o ácido cinâmico ($C_9H_8O_2$) e o ácido *p*-cumárico ($C_9H_8O_3$).

4.3 Compostos de coordenação com o ligante ácido *p*-cumárico

Na Figura 14 está representada a molécula de ácido *p*-cumárico com o respectivo ponto de coordenação (em azul). A Figura 57 mostra o espectro vibracional de absorção na região do infravermelho do ligante orgânico em questão e das amostras AII e BII.

Comparando as atribuições do ligante apresentadas na Tabela 10 e os espectros das amostras AII e BII pode-se observar o deslocamento da banda referente ao estiramento da ligação C=O (Figura 57B) para menores valores de energia. Esse deslocamento é indício da complexação do ligante com os metais de transição interna.

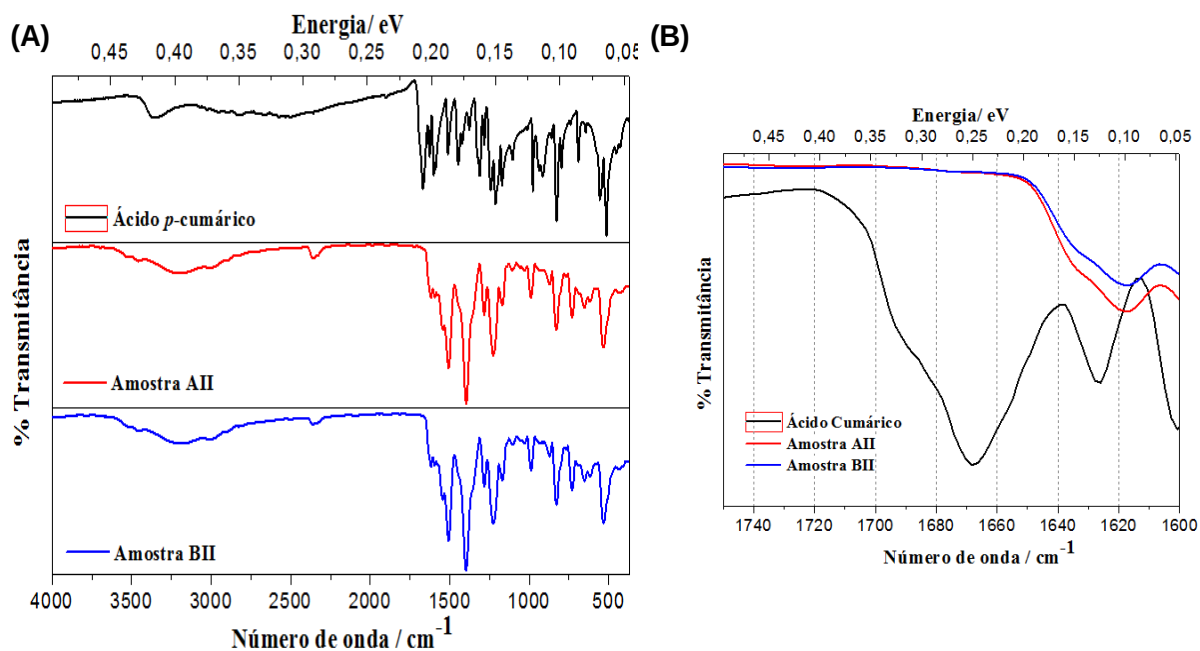


Figura 57. (A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante ácido cinâmico e das amostras AII e BII. (B) Região ampliada referente aos estiramentos das ligações C=O. Fonte: Obra do autor.

Tabela 10. Atribuição das principais bandas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para o ligante ácido p-cumárico.

TIPO DE VIBRAÇÃO	FREQUÊNCIA (cm ⁻¹)	
v O-H (ligação de hidrogênio)	3700-3300	
v C=O	1656	
v C=C	1602	1515
v C-OH	1364	
v C-O-C	1257	

Fonte: Obra do autor.

Na Figura 58 está o índice de cor do ligante e das amostras AII e BII. Como pode ser observado não ocorreu diferença significativa do índice de cor em relação ao ligante, demonstrando assim, que a possível complexação do ligante não alterou sua cor pigmento.

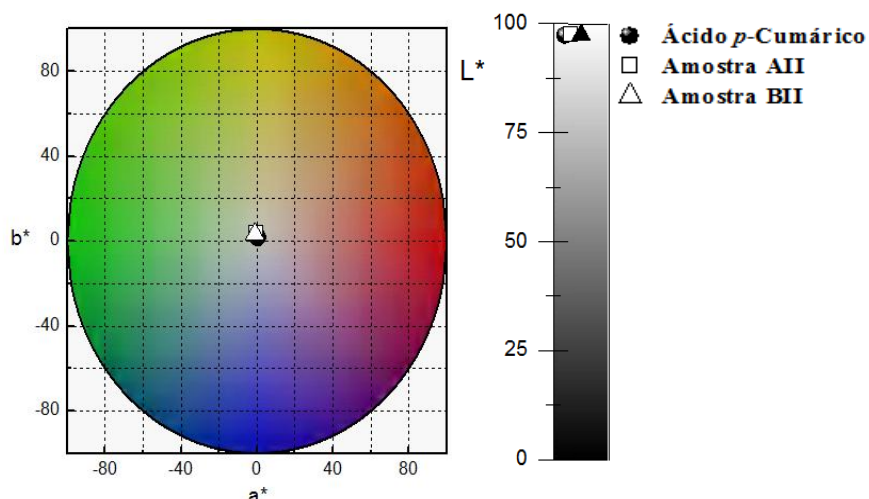


Figura 58. Índice de cor do ácido *p*-cumárico e das amostras AII e BII.
Fonte: Obra do autor.

Os espectros de reflectância difusa das amostras AII e BII (Figura 59A) indicam a ocorrência da coordenação do ligante, pois pode-se observar deslocamento da borda de absorção do ligante para menores valores de energia. Além disso, na amostra AII pode-se observar linhas de absorção referentes a transições intraconfiguracionais 4f do íon európio(III). As absorções em 526 e 536 nm são referentes a absorção da transição $^5D_0 \leftarrow ^7F_{0,1}$ e a banda em 464 nm se deve a transição $^5L_6 \leftarrow ^7F_{0,1}$.

Além disso, a banda com máximo em 255 nm no espectro de absorção do ligante (Figura 59B) se sobrepôs a outras ou desapareceu nos espectros das amostras dando outra indicação da coordenação. As três bandas observadas na absorção são referentes a transições $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel benzênico.

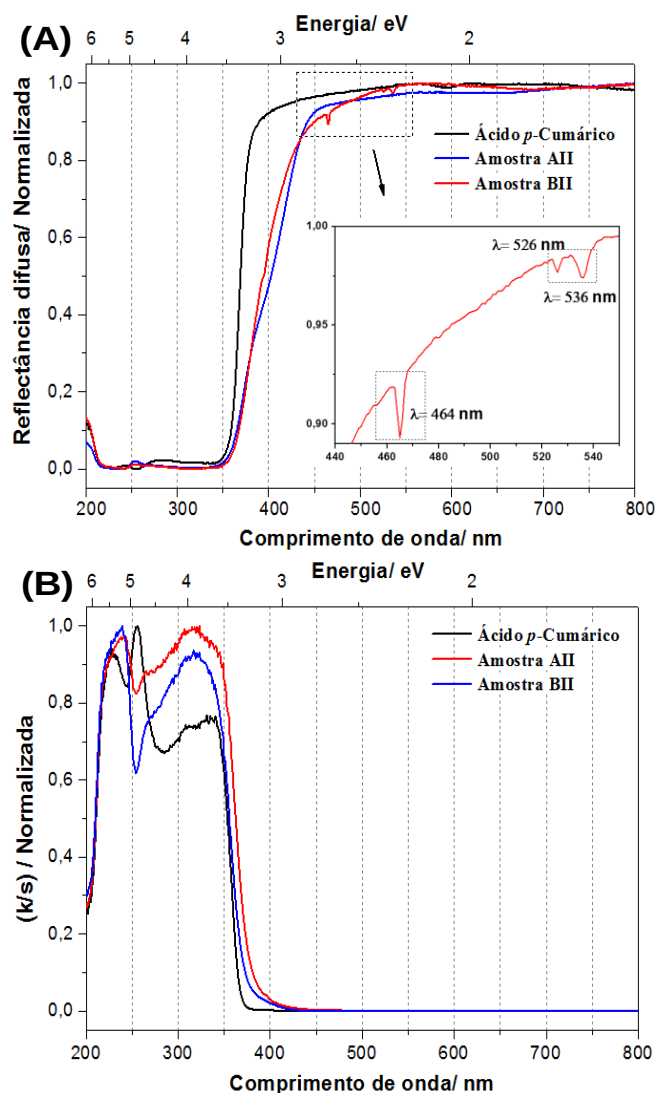


Figura 59. (A) Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis do ácido cumárico e das amostras AII e BII. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis do ligante e das amostras.

Fonte: Obra do autor.

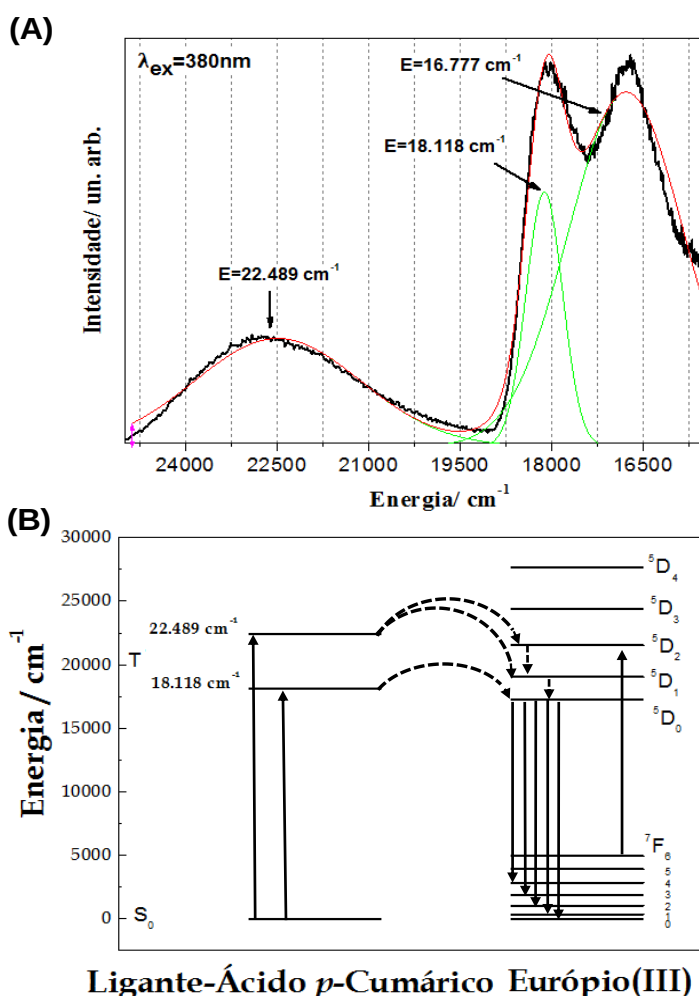
As estequiometrias dos complexos foram inferidas a partir de medidas de análise elementar de carbono e hidrogênio (Tabela 11). Esses dados permitem estabelecer a seguinte estequiometria para os compostos de coordenação: $[\text{Ln}_2(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_4]$ onde $\text{Ln} = \text{Eu}^{3+}$ ou Gd^{3+} .

Tabela 11. Porcentagens de carbono e hidrogênio determinadas segundo a análise elementar.

Amostra	Estequiometria proposta	%C		%H	
		Calculada	Experimental	Calculada	Experimental
AII	[Eu ₂ (C ₉ H ₇ O ₃) ₄ (H ₂ O) ₄]	42,04	42,81	3,528	3,700
BII	[Gd ₂ (C ₉ H ₇ O ₃) ₄ (H ₂ O) ₄]	41,61	42,41	3,492	3,620

Fonte: Obra do autor.

Assim como foi realizado para o ácido gálico, espectros de emissão do composto de gadolínio (Amostra BII) foi obtido a temperatura de aproximadamente 77K, para análise dos níveis tripleto do ligante. As manipulações matemáticas realizadas sobre o espectro de emissão (Figura 60A) demonstraram que os níveis tripleto do ligante apresentam energia suficiente para que ocorra o efeito antena com o európio(III), assim como pode ser observado no esquema da Figura 60B.

**Figura 60.** (A) Espectro de emissão da amostra BII ($T \approx 77K$), utilizando $\lambda_{ex} = 380$ nm, fenda de excitação 2 nm e fenda de emissão 1 nm. (B) Esquema dos níveis tripleto.

Fonte: Obra do autor.

Para amostra AII (complexo com Eu^{3+}) foram realizadas medidas de fotoluminescência a baixa temperatura (Figura 61). Os espectros apresentam indícios de cátions Eu^{3+} em sítios de baixa simetria sem centro de inversão, uma vez que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ apresenta maior intensidade quando comparada com a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$.

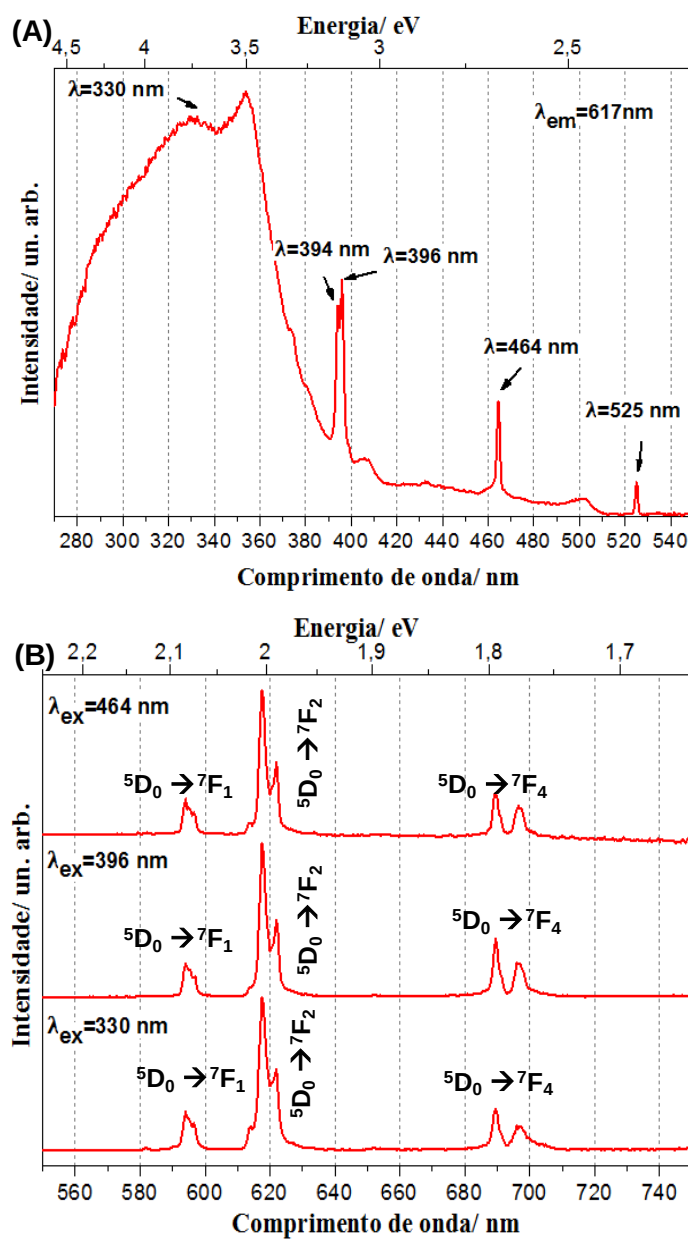


Figura 61. Espectros de fotoluminescência ($T=77\text{K}$) da amostra AII. (A) espectro de excitação com $\lambda_{\text{em}}=617 \text{ nm}$ com fenda de emissão 2 nm e fenda de excitação 1 nm. (B) espectro de emissão com $\lambda_{\text{ex}}=330; 394 \text{ e } 464 \text{ nm}$ com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 2 nm.

Fonte: Obra do autor.

Os espectros de fotoluminescência da amostra AII também foi obtida na temperatura de 17K em criostato de hélio (Figura 62). Quando comparado com o espectro obtido em temperatura próxima de 77K, o espectro em temperatura de 17K apresenta maior resolução,

sendo possível observar todos os desdobramentos das transições características do Eu^{3+} . É possível observar no espectro do complexo o aparecimento da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, isso indica a presença do európio(III) em pelo menos um sítio não centrossimétrico.

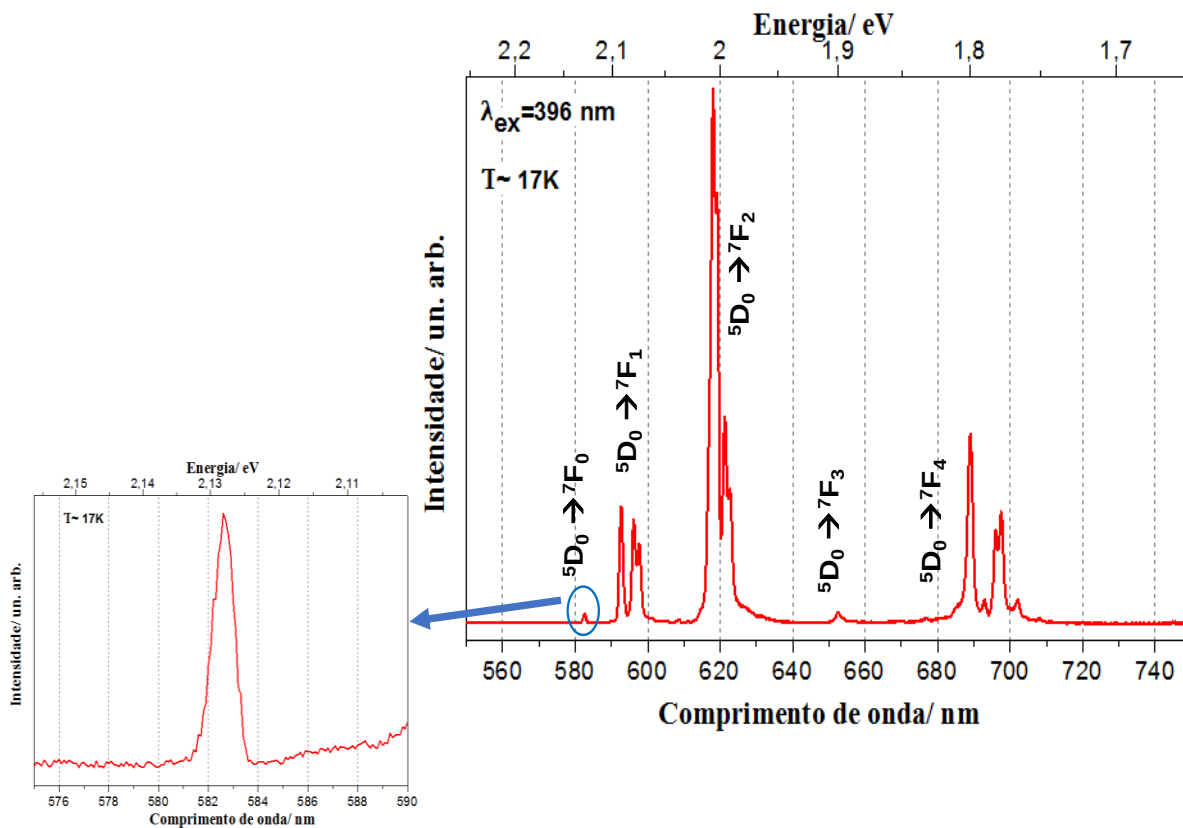


Figura 62. . Espectros de fotoluminescência ($T=17\text{K}$) da amostra AII. (A) espectro de excitação com $\lambda_{\text{em}}=617\text{ nm}$ com fenda de emissão 2 nm e fenda de excitação 1 nm. (B) espectro de emissão com $\lambda_{\text{ex}}=330; 394\text{ e }464\text{ nm}$ com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 2 nm.

Fonte: Obra do autor.

As transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ obtidas a temperatura de aproximadamente 17K então ampliadas na Figura 63. A partir da contagem do número de linhas de cada transição e do auxílio do fluxograma da Figura 64, pode-se obter o sítio de simetria ocupado pelo íon európio(III). A análise do espectro permitiu identificar a presença do európio(III) em sítio de simetria C_{2v} .

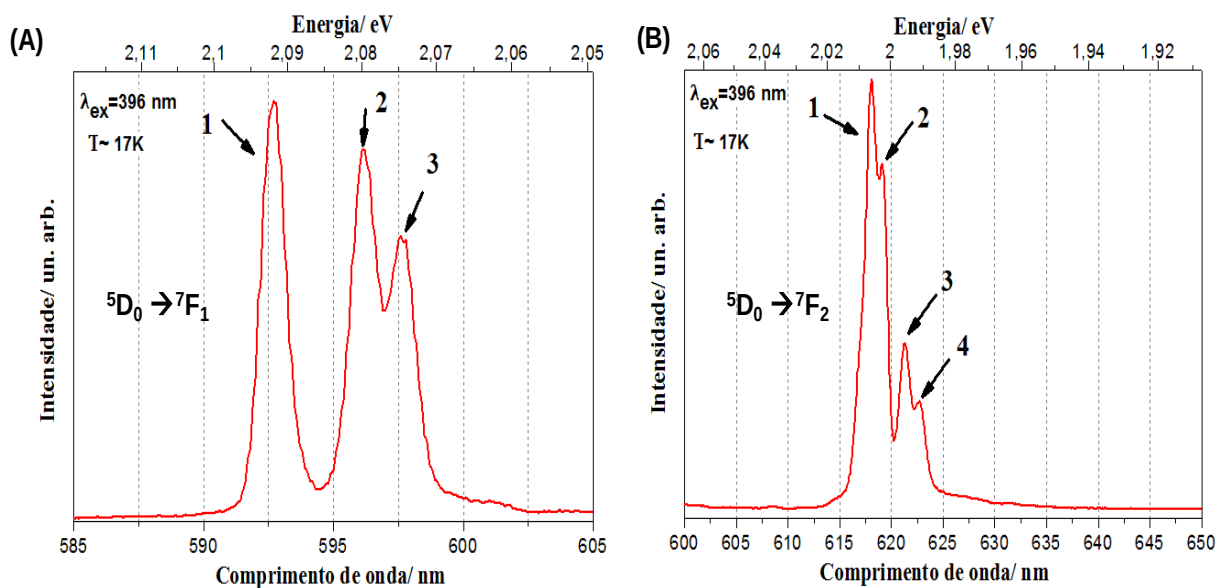


Figura 63. Ampliação das transições (A) $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ e (B) $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do espectro de fotoluminescência, a temperatura de aproximadamente 17K, da amostra AII.

Fonte: Obra do autor.

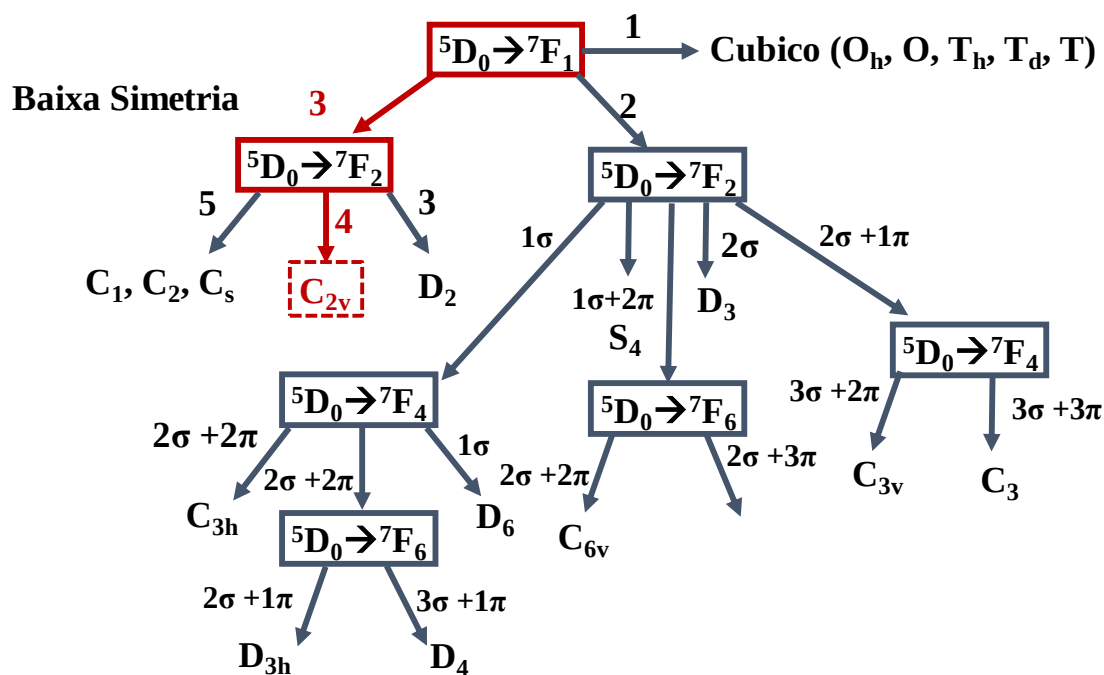


Figura 64. Fluxograma para encontrar o sítio de simetria do Eu^{3+} a partir do número de componentes de cada transição.

Fonte: Adaptado de Binnemans; Görller-Walrand (p.177, 1996).

Para a amostra AII, obteve-se ainda a curva de decaimento da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em temperatura de aproximadamente 17K (Figura 65). Essa curva de decaimento deve ser ajustada

a uma função exponencial de primeira ordem (Equação 14). Em uma escala logarítmica neperiana, este gráfico deve ser linear caso só tenha európio(III) em sítios que apresenta mesmo tempo de vida de estado excitado no material (BLASSE; GRABMAIER, 1994). O tempo de vida encontrado para o complexo foi de 0,705 ms.

$$I = I_0 e^{(-t/\tau_{\text{rad}})} \quad (\text{Equação 14})$$

Onde: I é intensidade de emissão no tempo t ; I_0 é a intensidade de emissão em $t=0$; t é o tempo decorrido quando a excitação é desligada e τ_{rad} é o tempo de vida.

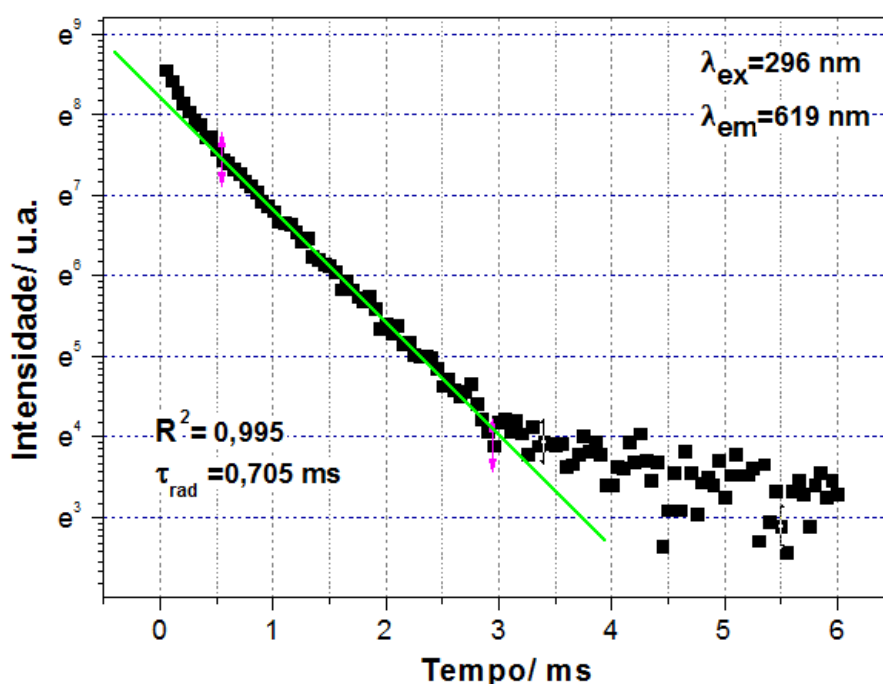


Figura 65. Curva de decaimento da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com $\lambda_{\text{ex}}=296$ nm e $\lambda_{\text{em}}=619$ nm.
Fonte: Obra do autor.

4.4 Compostos de coordenação com o ligante ácido cinâmico

Na Figura 14C está representada a molécula do ligante orgânico ácido (E)-3-fenil-2-propenóico (ácido cinâmico), com o respectivo ponto de coordenação na forma de quelato (destacado em azul), gerado pelo grupo ácido carboxílico. Na Tabela 12 estão as atribuições das principais bandas de absorção na região do infravermelho do ácido cinâmico.

Na Figura 66A estão os espectros de infravermelho do ligante e das amostras AIII, BIII e CIII. Como pode ser observado, na região ampliada (Figura 66B), a banda referente ao estiramento da ligação C=O do ligante, não aparece no espectro das amostras. Isso indica um enfraquecimento desta ligação sugerindo a ocorrência da complexação do ligante com o metal.

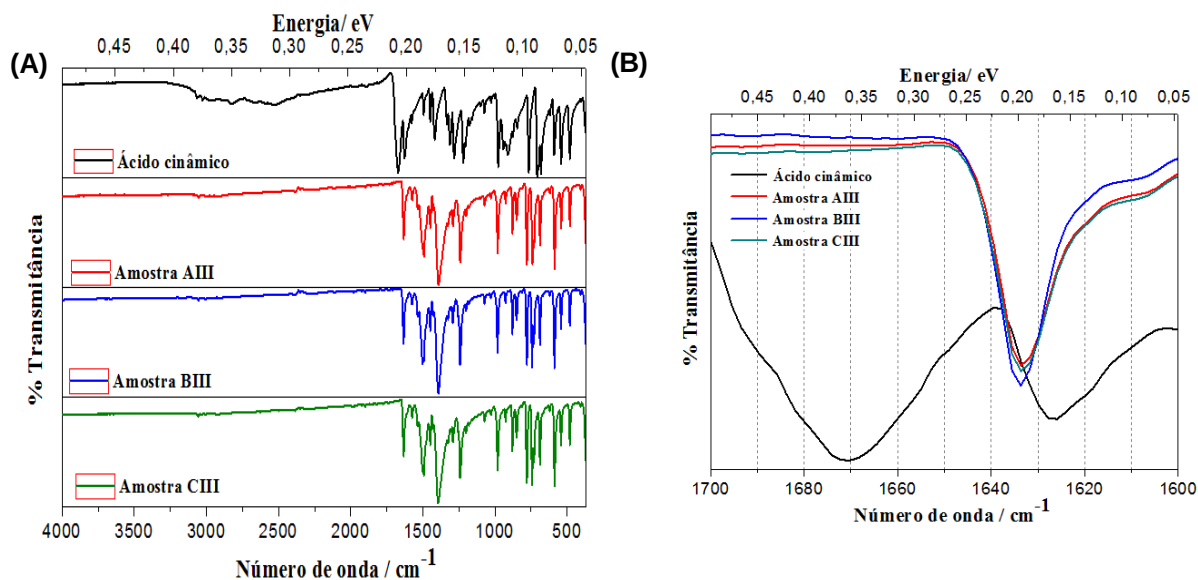


Figura 66. (A) Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho do ligante ácido cinâmico e das amostras AIII, BIII e CIII. (B) Região ampliada referente aos estiramentos das ligações C=O.

Fonte: Obra do autor.

Tabela 12. Atribuição das principais bandas no espectro vibracional de absorção na região do infravermelho para o ligante ácido cinâmico.

Tipo de vibração	Frequência (cm^{-1})
ν OH	3250-2000
ν C=O	1670
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1625
$\nu(\text{C}=\text{C})_{\text{anel aromático}}$	1598

Fonte: Kalinowska; Świsłoka; Lewandowski, 2007.

Como pode ser constatado no índice de cor do ligante e das amostras (Figura 67), não há diferença significativas na cor do ligante antes e depois da complexação, uma vez que não se pode observar deslocamento nas coordenadas a^* e b^* .

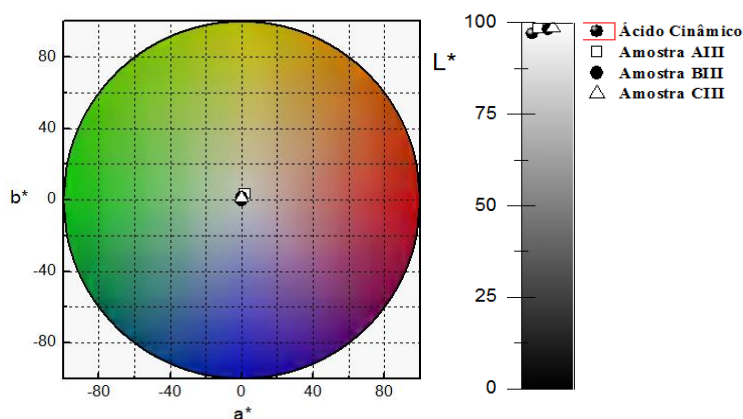


Figura 67. Índice de cor do ácido cinâmico e os complexos AIII e BIII.

Fonte: Obra do autor.

Outra evidência da complexação pode ser encontrada no espectro eletrônico de reflectância difusa (Figura 68A). A borda de absorção do ligante nas amostras está deslocada para menor energia quando comparada com o ligante livre, isso indica uma interação entre o ligante e o metal. Ademais, nos espectros de reflectância das amostras de európio(III) e térbio(III) pode se encontrar linhas de absorção (ampliadas na reflectância) referentes as transições intraconfiguracionais 4f dos lantanídeos. As atribuições dessas transições estão na Tabela 13. É importante destacar que na região referente as absorções 394; 417 e 464 há 3 possíveis transições para o íon európio(III): $^5L_6 \leftarrow ^7F_{0,1}$; $^5G_{2-6} \leftarrow ^7F_{0,1}$; $^5D_4 \leftarrow ^7F_{0,1}$. Porém, atribui-se as transições como sendo $^5L_6 \leftarrow ^7F_{0,1}$ devido a esta ser a mais intensa.

Outra indicação de que houve a coordenação dos metais ao ligantes pode ser encontrado nos espectros de absorção (Figura 68B) pois a banda do ligante com máximo em 240 nm é deslocada para menor energia nas amostras. Em especial na amostra AIII essa banda de absorção para se somar a banda mais próxima de menor energia.

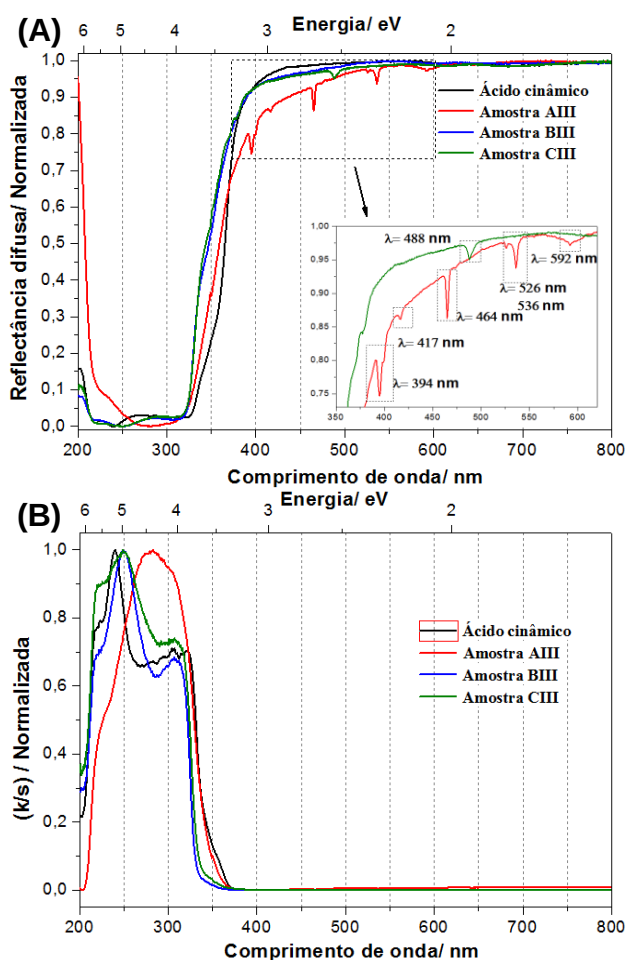


Figura 68. (A) Espectros eletrônicos de reflectância difusa na região do UV-Vis. (B) Espectros eletrônicos de absorção na região do UV-Vis.

Fonte: Obra do autor.

Tabela 13. Atribuições das linhas finas presentes nos espectros eletrônicos de reflectância difusa das amostras AIII e CIII.

Metal	Comprimento de onda/ nm	Atribuição
Eu ³⁺	394; 417; 464	⁵ L ₆ ← ⁷ F _{0,1}
	526; 536	⁵ D ₀ ← ⁷ F _{0,1}
	592	⁵ D ₁ ← ⁷ F _{0,1}
Tb ³⁺	488	⁵ D ₄ ← ⁷ F ₆

Fonte: Obra do autor.

As estequiometrias dos complexos foram inferidas a partir de medidas de análise elementar de carbono e hidrogênio (Tabela 14). Esses dados permitem estabelecer a seguinte estequiometria para os compostos de coordenação: [Ln(C₉H₇O₂)₃(H₂O)₂] onde Ln= Eu³⁺, Gd³⁺ ou Tb³⁺.

Tabela 14. Porcentagens de carbono e hidrogênio determinadas segundo a análise elementar.

Amostra	Estequiometria proposta	%C		%H	
		Calculada	Experimental	Calculada	Experimental
AIII	[Eu(C ₉ H ₇ O ₂) ₃ (H ₂ O) ₂]	56,63	55,03	3,969	3,520
BIII	[Gd(C ₉ H ₇ O ₂) ₃ (H ₂ O) ₂]	56,24	55,2	3,671	3,600
CIII	[Tb(C ₉ H ₇ O ₂) ₃ (H ₂ O) ₂]	56,12	54,95	3,663	3,540

Fonte: Obra do autor.

A análise da principal banda do espectro de emissão (Figura 69), a baixa temperatura (~77K), do composto de gadolínio (amostra BIII), mostra que os níveis tripleto do ácido cinâmico apresenta energia compatível para que ocorra transferência para os níveis ⁵D₂, ⁵D₁ e ⁵D₀ do Eu³⁺, como pode ser observado na Figura 70. Ademais, no espectro de emissão do gadolínio pode-se observar linhas referentes as transições do íon európio(III), isso se atribui ao difícil processo de separação dessas terra raras.

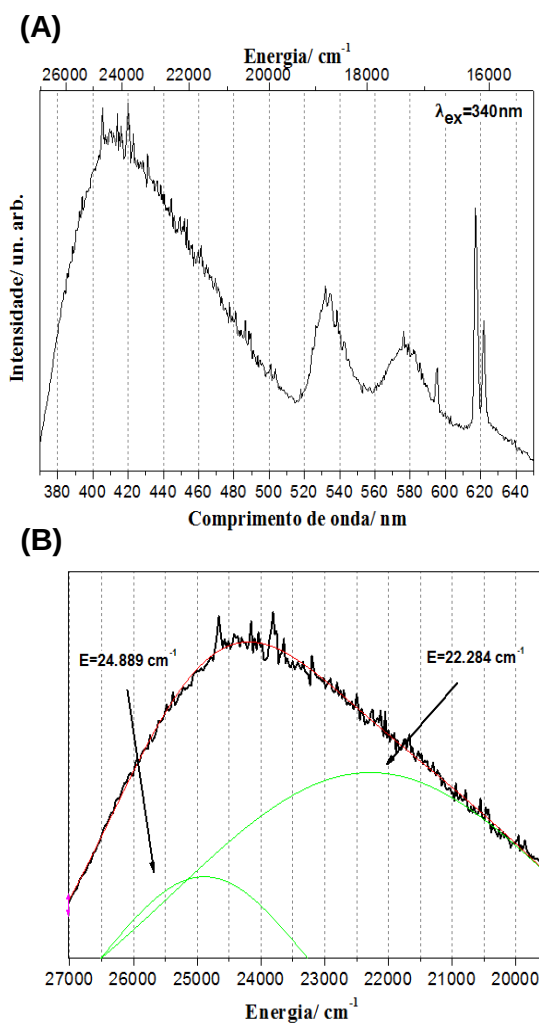


Figura 69. Espectro de emissão da amostra BIII, utilizando $\lambda_{\text{ex}} = 340 \text{ nm}$, fenda de excitação 2 nm e fenda de emissão 1 nm.
Fonte: Obra do autor.

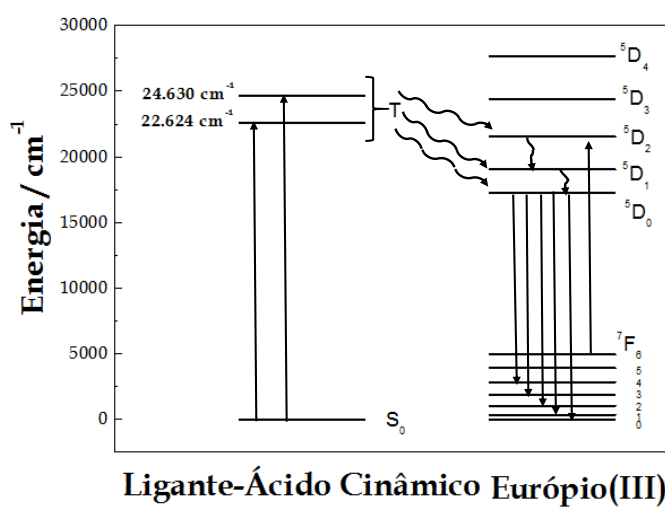


Figura 70. Esquema que representa a energia dos níveis tripleto do ligante compara aos níveis de energia do Eu^{3+} .
Fonte: Obra do autor.

Na Figura 71 estão os espectros de excitação e emissão da amostra AIII (complexo com Eu^{3+}). O espectro de emissão indica a ocorrência de íons európio(III) em sítios de baixa simetria sem centro de inversão, uma vez que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ tem menor intensidade do que a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$.

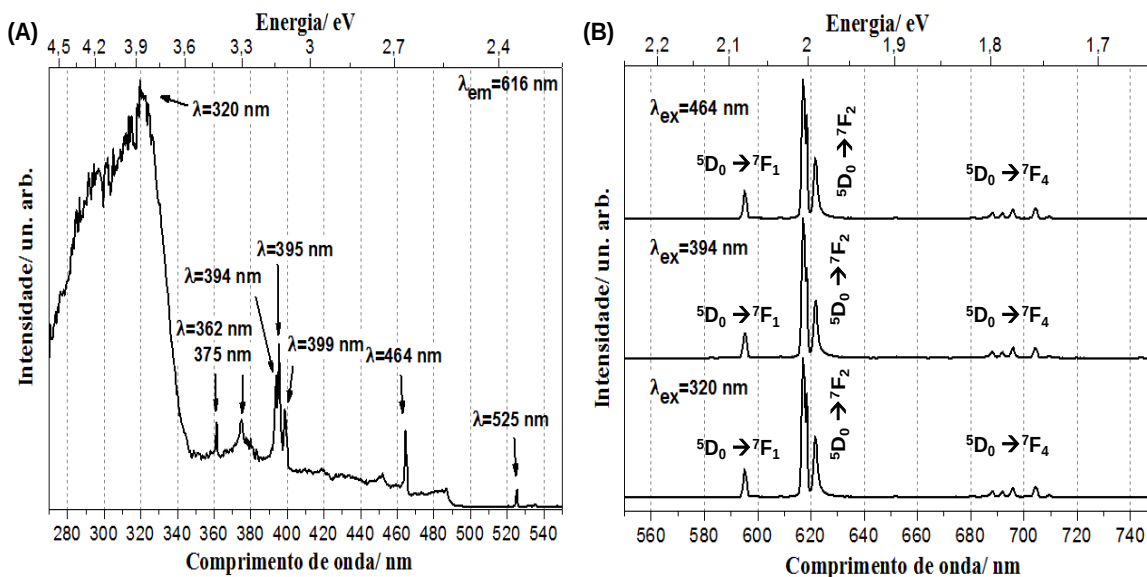


Figura 71. Espectros de fotoluminescência da amostra AIII. (A) espectro de excitação com $\lambda_{em} = 616$ nm com fenda de emissão 2 nm e fenda de excitação 1 nm. (B) espectro de emissão com $\lambda_{ex} = 320$; 394 e 464 nm com fenda de emissão 1 nm e fenda de excitação 2 nm.

Fonte: Obra do autor.

Apesar dos complexos de európio(III) com os ligantes ácido *p*-cumárico e ácido cinâmico apresentarem emissão preferencialmente na região do vermelho do espectro eletromagnético, em medidas de fotoluminescência, pode-se observar a partir da foto apresentada na Figura 72 que o complexo de ácido cinâmico apresenta maior intensidade de emissão quando comparado ao complexo de ácido *p*-cumárico. Essa informação é de extrema importância para embasar a suspeita levanta a partir do ligante ácido gálico, de que grupos hidroxilas do ligante que não são utilizados para a coordenação com o metal influenciam diretamente na supressão da luminescência de cátions európio(III).

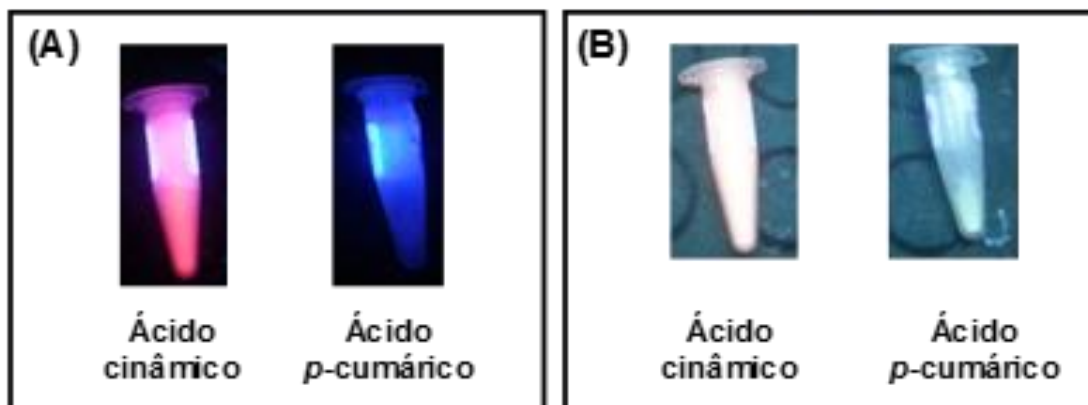


Figura 72. Foto dos complexos de ácido cinâmico e p-cumárico excitados com: (A) $\lambda_{ex}=365 \text{ nm}$. (B) $\lambda_{ex}=254 \text{ nm}$.

Fonte: Obra do autor.

4.5 Aplicação dos complexos como filtros solares e cintiladores

Os complexos obtidos foram testados para avaliar as potencialidades para serem utilizados como cintiladores e filtros solares.

4.5.1 Compostos de coordenação como filtros solares

Para avaliar o potencial uso dos complexos obtidos com filtros solares foi calculado, a partir do espectro de reflectância difusa, a área integrada do espectro referente a região do UVA e UVB, assim como a razão UVA/UVB.

Como pode ser visto na Figura 73 os complexos de ácido gálico (amostras CI, DI, EI e FI) se apresentaram mais eficientes para utilização como filtros solares do que o ligante isolado, uma vez que, os complexos apresentam a razão UVA/UVB na região de proteção superior, enquanto o ligante apresenta essa razão na região de proteção moderada. Além disso, pode-se observar que os complexos com os cátions Eu^{3+} e Ce^{3+} são os mais eficientes para serem utilizados como filtros solares.

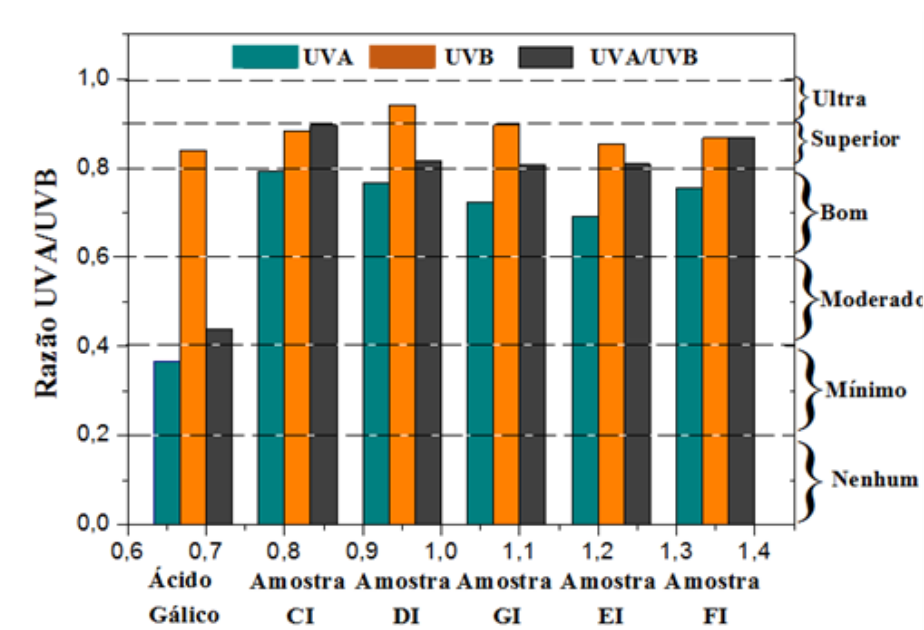


Figura 73. Área integrada do espectro na região do UVA, UVB e razão UVA/UVB das amostras e do ligante ácido gálico.
Fonte: Obra do autor.

Os complexos de ácido gálico com 1% e 5% de Eu^{3+} também foram avaliados para serem utilizados como filtros solares por meio da razão UVA/UVB (Figura 74). Da mesma forma que observado para os demais compostos, a complexação potencializa a utilização do ligante como filtro solar, uma vez que, os complexos apresentam razão UVA/UVB na região do superior. Outro ponto importante a se destacar é que o aumento da quantidade de dopante (Eu^{3+}) aumenta a razão UVA/UVB otimizando a eficiência do filtro.

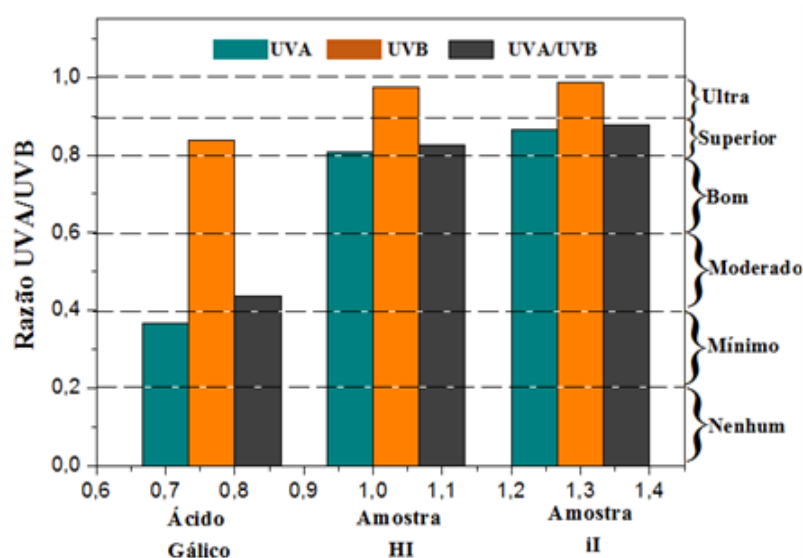


Figura 74. Área integrada do espectro na região do UVA, UVB e razão UVA/UVB das amostras e do ligante ácido gálico.
Fonte: Obra do autor.

As possíveis utilizações dos complexos de ácido *p*-cumárico como filtros solares também foram analisadas por meio da razão UVA/UVB (Figura 75). Da mesma forma que observado para os demais compostos, a complexação potencializa a utilização do ligante como filtro solar, uma vez que, os complexos apresentam razão UVA/UVB na região do superior, enquanto o ligante isolado apresenta a razão na região do bom.

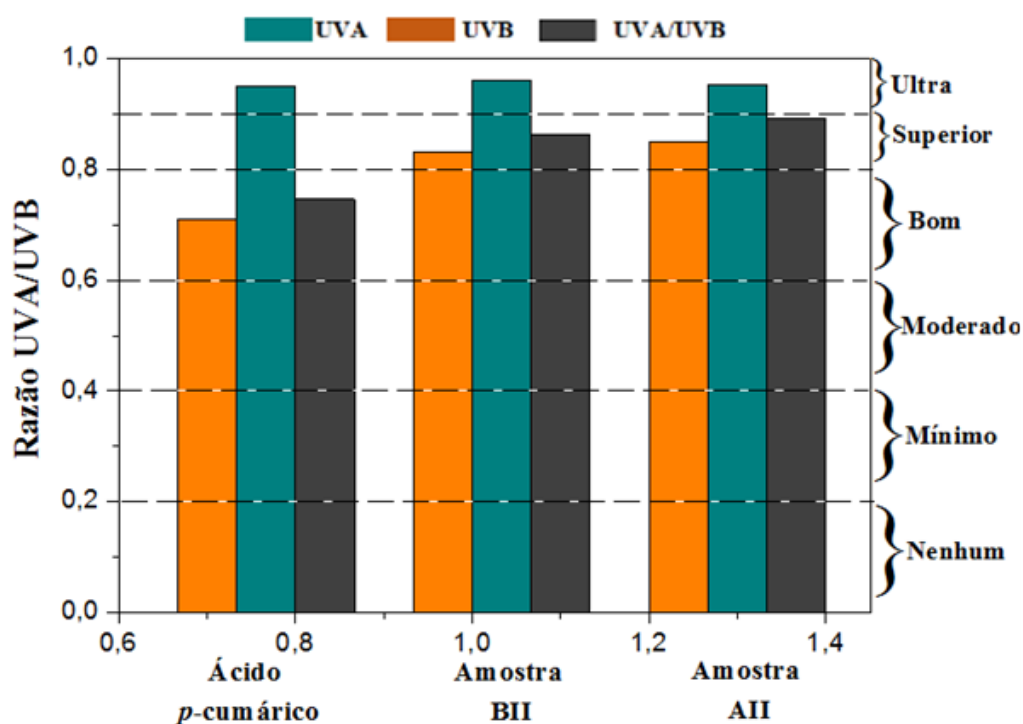


Figura 75. Área integrada do espectro na região do UVA, UVB e razão UVA/UVB das amostras e do ligante ácido *p*-cumárico.

Fonte: Obra do autor.

A razão UVA/UVB para os complexos com ácido cinâmico apresentou comportamento diferente do encontrado para os demais complexos (Figura 76). A complexação deste ligante não potencializa a utilização deste como filtro solar, uma vez que, os complexos apresentam razão UVA/UVB na região do mínimo ou moderado. Assim, esses complexos não podem ser usados como filtros solares.

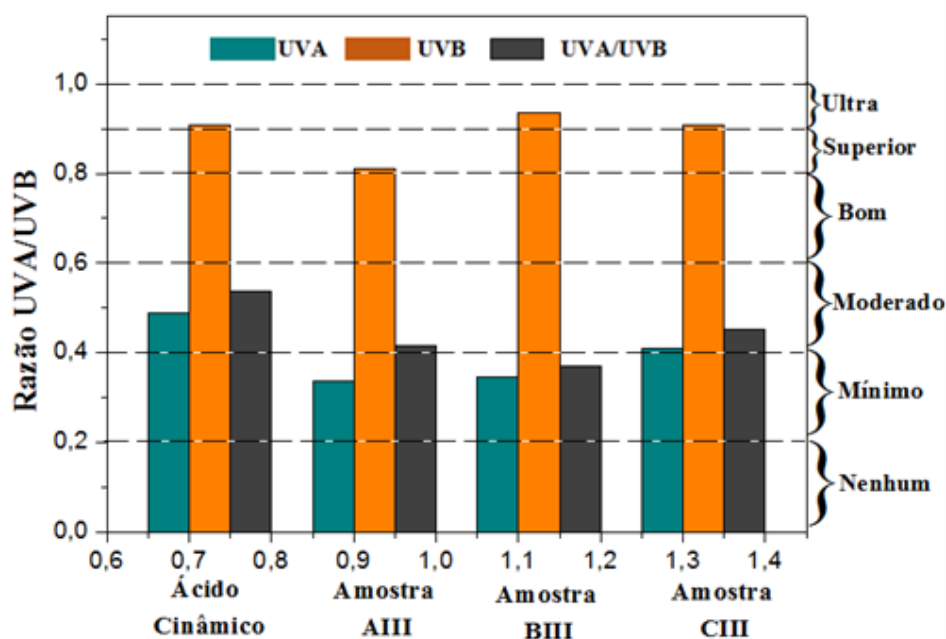


Figura 76. Área integrada do espectro na região do UVA, UVB e razão UVA/UVB das amostras e do ligante ácido cinâmico.

Fonte: Obra do autor.

Pode-se concluir, portanto, que os complexos com os ácidos gálico e *p*-cumárico se mostraram promissores para serem utilizados como filtros em formulações de protetores solares. Já o complexo com ácido cinâmico, não se mostrou promissor para esse fim.

4.5.2 Compostos de coordenação como cintiladores

Os espectros de luminescência dos complexos de ácido gálico com Eu^{3+} (amostras CI e HI), quando excitados com raios X (XEOL) obtidos a temperatura ambiente, estão na Figura 77. Não se pode observar claramente as transições características do íon Eu^{3+} nos espectros das amostras CI e HI, isso indica que estes compostos não são bons materiais para ser aplicados como cintiladores. É importante ressaltar também que mesmo a amostra HI, que apresentou emissão quando excitado com UV a temperatura ambiente, não apresentou emissão quando excitado com raios X.

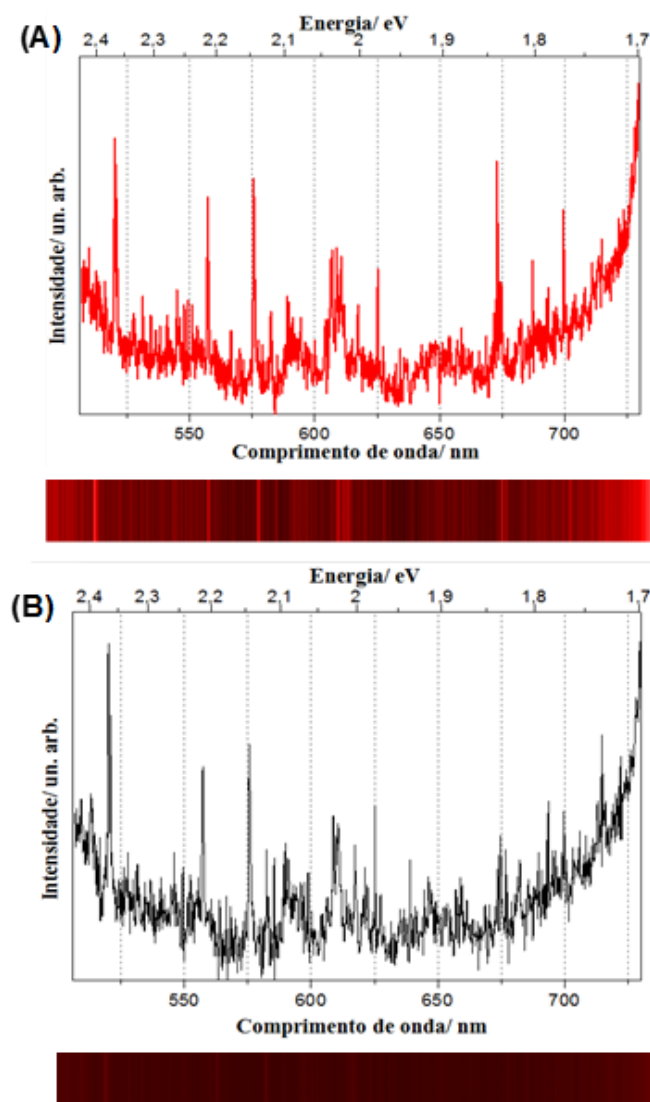


Figura 77. Espectros XEOL ($K\alpha$ Cu – 8,1 keV; potencia = 800 W; voltagem = 40 kV; corrente = 20 mA) das amostras: (A) CI; (B) HI.

Fonte: Obra do autor.

O espectro de luminescência das amostras AII (composto de coordenação e Eu^{3+} com ácido *p*-cumárico), quando excitados com raios X (XEOL) obtidos a temperatura ambiente, estão na Figura 78. Não se pode observar claramente as transições características do íon Eu^{3+} no espectro desse complexo, isso indica que este composto não é um bom material para ser aplicado como cintilador.

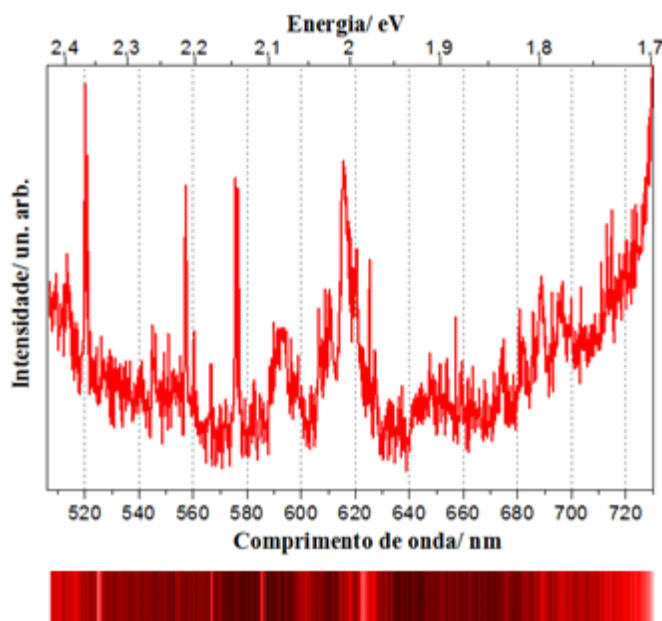


Figura 78. Espectros XEOL ($K\alpha$ Cu – 8,1 keV; potencia=800 W; voltagem= 40 kV; corrente= 20 mA) da amostra AII.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A luminescência da amostra AIII, quando excitados com raios X (XEOL) obtida a temperatura ambiente, está na Figura 79. Diferentemente dos demais complexos de európio, no espectro do complexo com ácido cinâmico pode-se observar as transições $5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ características do íon Eu^{3+} . Isso sugere potencialidade para ser utilizado como um material cintilador.

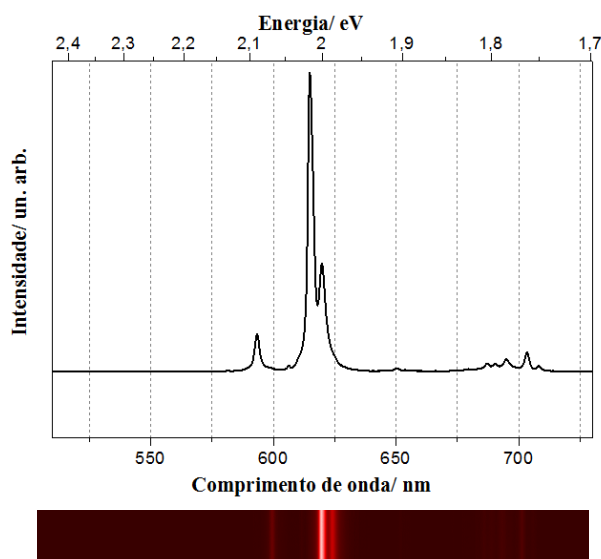


Figura 79. Espectros XEOL ($K\alpha$ Cu – 8,1 keV; potencia=800 W; voltagem= 40 kV; corrente= 20 mA) da amostra AIII.

Fonte: Obra do autor.

Se repararmos novamente na estrutura dos ligantes ácidos cinâmico e *p*-cumárico, podemos observar que a única diferença de estrutura consiste na presença de um grupo -OH na

posição *para* do anel benzênico. Aparentemente, a presença desse grupo não coordenável na estrutura do ligante tem efeitos ainda mais devastadores para a luminescência com excitação de raios X, uma vez que, o complexo de ácido *p*-cumárico quase não apresenta emissão quando excitado com raios X, já o complexo com ácido cinâmico apresenta luminescência intensa na região do vermelho. Corroborando com esta hipótese, os complexos de ácido gálico (que apresenta três grupos hidroxilas no anel benzênico), também não apresenta emissão considerável quando excitado com raios X.

Devido a potencialidade de utilização do complexo AIII com um cintilador, foi realizado medidas de dano por radiação deste composto Figura 80. No eixo y está a intensidade integrada da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, e no eixo x o tempo de exposição do composto aos raios X.

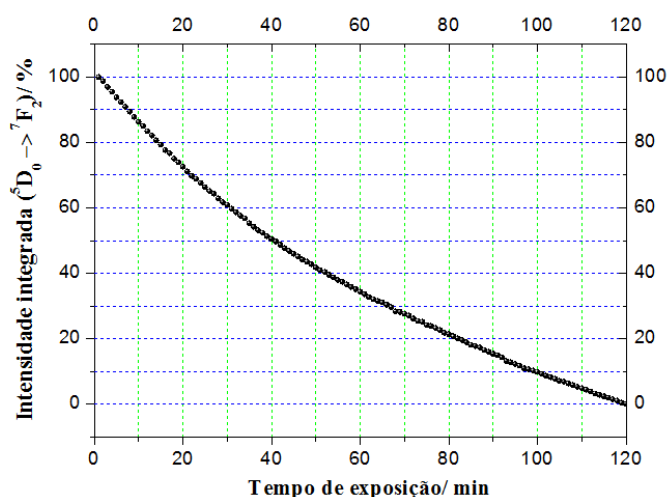


Figura 80. Curva de dano por radiação da amostra AIII, excitada por raios X.
Fonte: Obra do autor.

O complexo apresentou uma perda lenta de emissão com o tempo, sendo que esta pode ser atribuída a formação de defeitos no complexo devido a exposição aos raios X. Na Figura 81 pode-se observar como a emissão do complexo diminui com o passar do tempo.

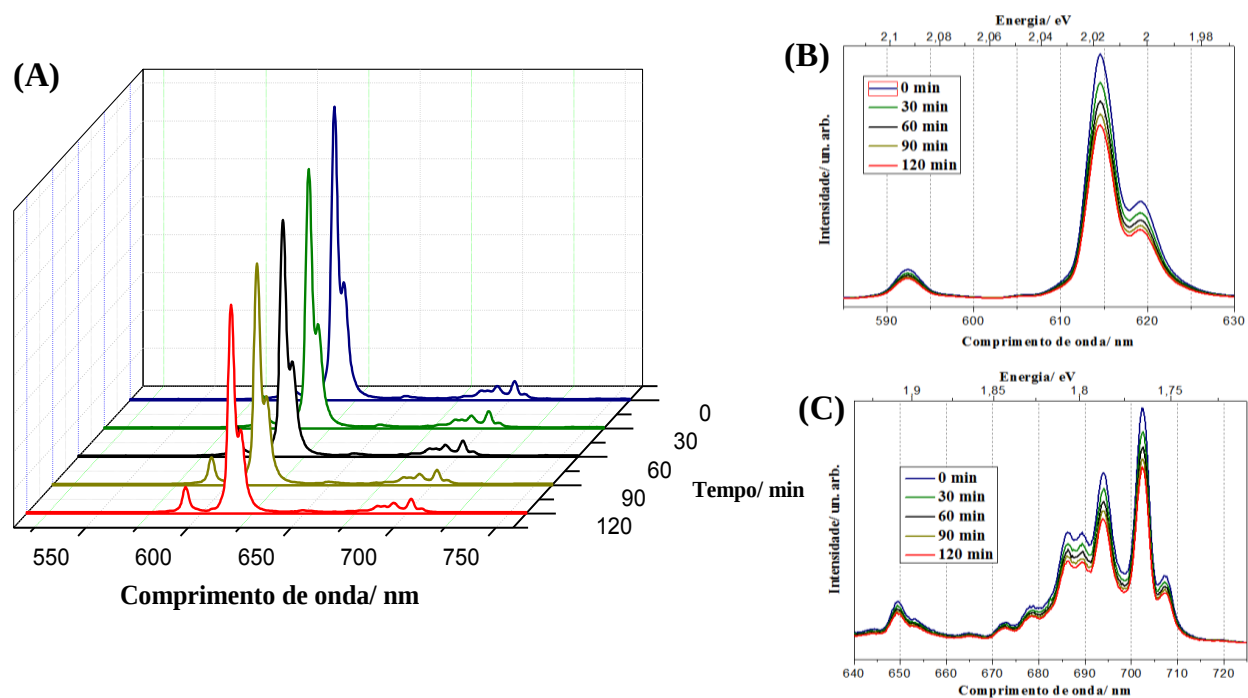


Figura 81. Espectros de emissão do complexo AIII em diferentes tempos de exposição aos raios X.
Fonte: Obra do autor.

5 CONCLUSÕES

As sínteses de compostos de coordenação do ligante quercetina com lantanídeos não apresentaram sucesso, no entanto pode-se obter um composto de coordenação com zinco.

A utilização do ligante ácido gálico para investigar rotas de sínteses mais eficientes que possa ser utilizado com a quercetina apresentou resultados interessantes, uma vez que foi possível constatar que o contra-íon do sal do metal apresenta influência direta na degradação do ligante.

Ademais, os compostos de coordenação de ácido gálico com európio permitiram verificar propriedades estruturais do ligante que geram dois efeitos importantíssimos para a supressão da fotoluminescência dos íons Eu^{3+} (multifônon e *self-quenching*). Tendo sido identificados esses efeitos, foi possível ainda otimizar a fotoluminescência de compostos de coordenação de ácido gálico com európio, por meio de dopagens de complexos de gadolínio, que permitiu emissão na região do vermelho a temperatura ambiente.

Os ligantes ácido cinâmico e *p*-cumárico foram utilizados ainda para investigar, de forma mais apurada, a influência de grupos hidroxilas não coordenados na luminescência do íon európio(III). Apesar dos dois ligantes apresentarem emissão na região do vermelho na medida de luminescência, através da foto apresentada na Figura 72, pode-se verificar que a emissão no visível do composto de európio(III) com ácido cinâmico é mais intensa do que em complexo com ácido *p*-cumárico, provando assim a influência de grupos hidroxilas do ligante, que não é utilizado na coordenação na supressão da luminescência do Eu^{3+} .

Quanto a potencialidade para a utilização como filtros em protetores solares, os complexos de ácido gálico e ácido *p*-cumárico se mostraram bastante promissores.

No que diz respeito a aplicação como cintiladores, apenas o complexo de európio(III) com ácido cinâmico apresentou potencialidade para esta aplicação. Ademais, foi possível verificar que a presença de um grupo hidroxila não coordenável gera efeitos ainda mais devastadores para a luminescência com excitação de raios X, do que na luminescência com excitação ultravioleta.

6 PERSPECTIVAS

- Medidas de análise elementar dos complexos obtidos para provar suas estequiometria;
- Investigação das potencialidade da utilização do complexo de európio(III) com ácido cinâmico como cintilador;
- Medidas de fotoluminescência dos compostos de coordenação: ácido gálico com cério(III) e térbio(III); ácido cinâmico com térbio(III).
- Síntese e caracterização de compostos de coordenação heterobimetálicos com ácido gálico.
- Testes das atividades antioxidantes e antitumorais dos complexos obtidos.

7 A EXPERIÊNCIA DO ESTÁGIO DOCÊNCIA PARA A FORMAÇÃO DO PÓS-GRADUANDO

7.1 Contexto do desenvolvimento do Estágio Docência

Realizou-se o estágio docência durante o terceiro semestre do curso de Mestrado em Química. A disciplina escolhida para estagiar foi Instrumentação para o Ensino de Química ministrada pelo Professor Dr. Amadeu Moura Bego. Esta é uma das disciplinas correspondentes ao primeiro semestre do quinto ano da estrutura curricular do curso noturno de Licenciatura em Química (9º Semestre). A disciplina apresenta uma carga horária total de 60 horas (4 Créditos).

A sala de aula contava com 18 alunos regulares sendo que destes 17 são alunos do curso de Licenciatura em Química e 1 é aluno especial de origem do curso de Bacharelado em Química.

Ao final da disciplina os discentes devem ser capazes de: Avaliar as ideias docentes de “senso comum” sobre o ensino e aprendizagem das Ciências, criticando suas limitações por meio da discussão da importância da pesquisa na formação e na prática dos professores e do reconhecimento da importância do planejamento didático-pedagógico de projetos de ensino e aprendizagem de Química fundamentados teórica e metodologicamente.

Além do objetivo geral, essa disciplina também apresenta objetivos específicos. A seguir estão listados os conteúdos abordados na disciplina, os objetivos de aprendizagem relacionados e as atividades avaliativas:

- **Conteúdo 1:** O papel da pesquisa na formação e na prática dos professores e a fonte de informação para o professor. **Objetivo 1:** Entender a importância da pesquisa na formação e na prática dos professores, explicando as limitações das ideias docentes de senso comum sobre o ensino e aprendizagem de Ciências, as características da pesquisa como princípio educativo e modelo didático do professor e exemplificando as fontes de informação para o professor. **Avaliação 1:** Elaboração individual de resumo acadêmico.
- **Conteúdo 2:** Características, elementos e importância do planejamento didático-pedagógico. **Objetivo 2:** Entender a importância do planejamento didático-pedagógico para a formação e a prática dos professores, interpretando sua função, suas características e componentes e sua relação com a escola. **Avaliação 2:** Resolução individual de questionário dissertativo.

- **Conteúdo 3:** Definição de objetivos de aprendizagem e a articulação de diversas estratégias didáticas. **Objetivo 3:** Aplicar os princípios teóricos da taxonomia de Bloom revisada no planejamento didático-pedagógico, estabelecendo objetivos de aprendizagem para sequências didáticas de Química. **Avaliação 3:** Elaboração de objetivos de aprendizagem para o Ensino de Química.
- **Conteúdo 4:** Estratégias didáticas para o Ensino de Química. **Objetivo 4:** Avaliar as principais estratégias didáticas propostas pelas pesquisas da área de Ensino, checando seus fundamentos teóricos e metodológicos, bem como suas potencialidades e limitações. **Avaliação 4:** Preparação e apresentação de seminário.
- **Conteúdo 5:** Projeto de ensino e aprendizagem: unidades e sequências didáticas. **Objetivo 5:** Avaliar unidades didáticas multiestratégicas propostas para o Ensino de Química, criticando a pertinência didática-pedagógica dos objetivos de aprendizagem definidos, do modo de articulação das estratégias e dos instrumentos de avaliação escolhidos; e checando os elementos característicos de unidades didáticas. **Avaliação 5:** Produção de parecer acadêmico-científico acerca da qualidade de uma unidade didática multiestratégica.

Além das avaliações citadas acima, como fechamento da disciplina os discentes realizam uma autoavaliação e uma avaliação da disciplina.

Como pode ser visto na descrição das atividades avaliativas, esta é bem diversificada e contínua ao longo do semestre. Sendo assim, o processo de recuperação ocorre durante todo o semestre e uma recuperação final é oferecida para os estudantes que atingiram nota final entre 3,0 e 4,9.

Esta recuperação final conta com aula teórica, plantão de dúvidas e a realização de uma avaliação escrita.

7.2 Atividades desenvolvidas durante o período de estágio docência

Durante o período de estágio docência realizou-se 10 horas de acompanhamento das correções das atividades, 2 horas de atendimento aos alunos e 100% de frequência na observação das aulas. Além disso, realizou-se 6 horas de regência de aula com temas, objetivos e atividades de avaliação conforme apresentados na Tabela 15.

Tabela 15. Conteúdos, objetivos e atividades avaliativas das aulas de regência do estagiário docente.

Conteúdo da aula	Objetivo da aula	Atividade avaliativa	Tempo
1- Características, elementos e importância do planejamento didático-pedagógico.	Entender a importância do planejamento didático-pedagógico para a formação e a prática dos professores, interpretando sua função, suas características e componentes e sua relação com a escola.	Resolução individual de questionário dissertativo	4 h
2- Planejamento de uma unidade didática para o Ensino de Química: análise científica.	Entender as características e finalidades de cada um dos componentes de uma unidade didática.	Produção de parecer acadêmico-científico acerca da qualidade de unidade didática multiestratégica.	2 h

Fonte: Obra do autor.

Na primeira regência de aula abordou-se a importância do planejamento didático-pedagógico para execução e avaliação dos objetivos de aprendizagem; os elementos fundamentais do planejamento (objetivos da aprendizagem, princípios norteadores da ação educativa e mecanismos de avaliação do processo); as condicionantes atreladas ao planejamento didático-pedagógico (prescrições legais, estrutura física e recursos materiais da escola e o contexto social); a importância da reflexão no processo de criação e avaliação; a importância de uma construção coletiva e aspectos da provisoriedade do planejamento frente as situações singulares enfrentadas em uma sala de aula (BEGO, 2013).

No segundo momento de regência de aula tratou-se de uma das etapas necessárias para a construção de uma unidade didática segundo Blanco e Pérez (1993), que é a análise científica. Além da análise científica, a criação de uma unidade didática requer análise didática, definição dos objetivos, definição das estratégias didáticas e definição das formas de avaliação (BLANCO; PÉREZ, 1993).

A análise científica tem como objetivos permitir ao professor que adquira e/ou atualize o seu conhecimento científico sobre os conteúdos selecionados, assim como, estruture esses conteúdos. Para o desenvolvimento desta são necessário os seguintes procedimentos: 1-Selecionar o conteúdo; 2-Definir o esquema conceitual; 3-Delimitar os procedimentos científicos; 4-Delimitar as atitudes científicas (BLANCO; PÉREZ, 1993).

O primeiro procedimento da análise científica consiste em selecionar os conteúdos necessários para a identificação, interpretação e aplicação do objeto ou fenômeno de estudo. A definição do esquema conceitual auxilia a escolher os conteúdos, a relacioná-los e encontrar a melhor sequência para serem abordados. Além disso, é neste ponto que são escolhidos os materiais de ensino (BLANCO; DE PRO BUENO; PÉREZ, 1997).

Os dois últimos procedimentos consistem em deliberar quais os conteúdos procedimentais (conhecimentos relacionados a destrezas e habilidades) e atitudinais (valores e posturas) que se pretende desenvolver (BLANCO; DE PRO BUENO; PÉREZ, 1997).

7.3 Fundamentos da escolha por realização do estágio docência em uma disciplina da área pedagógica e as implicações deste para a formação docente do estagiário

As discussões sobre a importância do estágio docência e a escolha de estagiar em uma disciplina da área pedagógica iniciará com algumas reflexões sobre as implicações de se vislumbrar a docência como uma profissão.

Considerar o professor um profissional, com autonomia docente, implica em atribuir a este uma série de saberes específicos para o exercício de suas atividades (CONTRERAS, 2002). Desde o surgimento da concepção de saberes docentes na década de 1980, são vários os autores na literatura especializada que buscaram elencar quais são estes conhecimentos essenciais para a preparação para o trabalho em sala de aula (FERREIRA; KASSEBOEHMER, 2012). Dentre estas diversas visões, pode-se destacar os quatro saberes elencados por Tardif (2010): os curriculares, experienciais, disciplinares e os saberes da formação profissional.

Os saberes disciplinares e da formação profissional são aprendidos pelo professor durante sua formação inicial na universidade. São referidos como saberes disciplinares os saberes sociais, historicamente acumulados e validados que são específicos de cada campo do conhecimento. Já as ideologias pedagógicas e o conhecimento elaborado pelas ciências da educação, constituem os saberes da formação profissional (TARDIF, 2010).

Diferentemente dos demais saberes, os curriculares e experiências são adquiridos durante o exercício da profissão. O primeiro está vinculado ao conhecimento do programa de

ensino da instituição escolar, estando incluso neste o conhecimento dos objetivos, conteúdos e métodos estipulados por determinada instituição de ensino. O dia a dia da profissão docente também permite que o professor adquira alguns saberes práticos articulados ao saber fazer e ao saber ser. Estas habilidades oriundas da prática são definidas como saberes experienciais (TARDIF, 2010).

Conforme referido anteriormente, a proposta de saberes essenciais para a profissão docente destacados acima, não é única encontrada entre os trabalhos acadêmicos. Em seus esforços para catalogar e sumarizar esses vários pontos de vista, Ferreira e Kasseboehmer (2012) destacam um consenso na literatura quanto a importância de três saberes: os de conteúdo, os pedagógicos e os de interface.

Os saberes de conteúdos correspondem aos saberes específicos da disciplina, como por exemplo, o conhecimento de específico de Química. Para o docente de química, Ferreira e Kasseboehmer (2012, p.46) destacam ainda que: “Além de conhecer essa ciência em profundidade, o professor precisa conhecer a epistemologia e a natureza das ciências, o conceito e a formulação de modelos científicos e as estratégias de resolução de problemas em ciências”.

O conhecimento que tem origem na História e Filosofia da Educação, na Didática e os aspectos cognitivos da aprendizagem na ótica da Psicologia, são os chamados saberes pedagógicos (FERREIRA; KASSEBOEHMER, 2012).

Por fim, o saber de interface pode ser considerado o elo responsável pela conexão entre os saberes de conteúdo e os saberes pedagógicos com o propósito de desenvolver o processo específico de aprendizagem em Química (FERREIRA; KASSEBOEHMER, 2012).

Assim, para desempenhar com excelência a sua profissão, o professor deve ser dotado de um saber plural que se estende muito além do que apenas dominar o conteúdo específico de sua área de atuação. Nas palavras de Laburú, Arruda e Nardi (2003, p.256): “ensinar é um empreendimento cognitivo complexo, por isso requer um corpo substancial de conhecimentos e habilidades em várias ciências, assim como, envolve a integração ponderada dos mesmos, por parte do(s) professor(es)”.

Reconhecer a pluralidade de saberes para a docência e autonomia deste profissional, permite abandonar a concepção do professor construído no modelo da racionalidade técnica, onde este é concebido como um simples aplicador de técnicas e procedimentos pré-determinados por pesquisadores especialistas alheios a sala de aula (ROCHA, 2014).

Ademais, é necessário reconhecer que a complexidade do contexto escolar faz com que as situações enfrentadas em sala de aula sejam singulares e, assim sendo, impossíveis de serem previstas. Dessa forma, não se pode pré-estabelecer soluções adequadas para os

problemas encontrados no dia a dia escolar. Nesta perspectiva é necessário pensar o professor no modelo da racionalidade prática em que a sala de aula é considerada um ambiente de pesquisa onde as ações de ensino são guiadas pela prática aliada a teoria (VIANA et. al., 2012).

Além disso, é importante destacar que estes conhecimentos próprios da profissão docente não são inatos e, portanto, estes devem ser adquiridos e aperfeiçoados (VASCONCELOS, 2000).

A partir das discussões realizadas acima sobre os saberes necessários para a atuação docente, pode-se inferir que realização do estágio docência pode contribuir para a aquisição de saberes curriculares, experienciais e de conteúdo.

Os saberes curriculares são adquiridos ao passo que se entra em contato com o conteúdo programático da disciplina. Apesar do foco em conteúdos pedagógicos, estes são associados as teorias da área da Química, o que contribui para a aprofundar os conhecimentos de conteúdo. Além disso, os saberes experienciais são desenvolvidos ao passo que são realizados regências e acompanhamento das aulas.

Em especial a realização de estágio em uma disciplina pedagógica, como é o caso de Instrumentação para o Ensino de Química, também pode contribuir para a aquisição de saberes da formação profissional e de interface. Um exemplo disso é o próprio conceito de saber docente que faz parte do conteúdo programático dessa disciplina.

Ainda sobre os saberes de interface, pode-se citar alguns tópicos sobre conteúdo desenvolvido na disciplina de Instrumentação para o Ensino de Química que podem ajudar a construí-los como as seguintes estratégias didáticas para Ensino de Química: Abordagem da relação ciência-tecnologia-sociedade e meio ambiente; estudo de caso, jogos didáticos; mapas conceituais; história e filosofia da ciência; modelos, analogias e metáforas; uso das tecnologias da informação e comunicação e experimentação.

A utilização de uma vasta gama de estratégias didáticas se justifica ao passo que a sala de aula se constitui de indivíduos singulares que interagem de maneira diferente com o conhecimento, que apresentam formas diferentes de aprendizado e de motivação e que traz consigo uma bagagem cultural e de experiências vividas únicas. (LABURÚ; ARRUDA; NARDI, 2003). Sendo assim, Laburú, Arruda e Nardi (2003, p.257) sugerem que: “... o uso de estratégias de ensino variadas, tende a atingir, por aproximação e, dessa forma, a elevar as ressonâncias individuais em momentos do processo de ensino, o que maximiza a possibilidade de aprendizagem dos diferentes estudantes”.

Em sua discussão sobre o pluralismo metodológico no ensino de ciências naturais Laburú e Carvalho (2001, p. 8) apontam algumas estratégias que podem contribuir para a

melhora do processo de ensino-aprendizagem em uma sala de aula com um público tão diversificado:

Mesmo levando-se em conta as várias dificuldades que permeiam o contexto educacional, dentre as quais as que estão vinculadas à tomada de consciência dos problemas diretamente ligados à qualidade formativa do professor, destacamos algumas estratégias que podem contribuir, de uma forma ou de outra, para a nossa proposta pluralista em sala de aula. Entre elas, por exemplo, podemos citar: favorecer leituras, investigações, questionamentos, gerar conflitos cognitivos, utilizando contradições empíricas e conceituais em nível individual ou, na esfera coletiva, controvérsias entre oposições discrepantes ou antagônicas; incentivar o enfrentamento de problemas, a discussão, os debates de idéias polarizadas e em conjunção com a elaboração de argumentos e justificações de si mesmas; propiciar o levantamento e o teste de hipóteses, a análise e a síntese, fazer uso do recurso de analogias, mapas ou redes conceituais, experimentos mentais, estudo em grupo; estabelecer momentos para que sejam transmitidas informações que precisam ser memorizadas, ordenadas, estruturadas e organizadas através de aulas expositivas, de vídeos, de textos; favorecer atividades manipulativas, de exploração de observação; estar atento ao nível lógico e cognitivo do aprendiz, levando em consideração as suas representações; etc..

Sendo assim, o estágio docência na pós-graduação pode ajudar a qualificar o futuro docente do ensino superior, ao passo que fortalece a formação técnico-científica e, principalmente, a formação pedagógica do estagiário. Por muitas vezes, a formação pedagógica é deixada em segundo plano devido ao interesse em buscar profissionais que apresente titulação mínima de Mestre ou Doutor para atuar no ensino superior que privilegiando, mesmo que indiretamente, a formação técnica-científica. Tentar diminuir a dicotomia entre a formação técnico-científico e a formação pedagógica constitui outra importante contribuição do estágio docência para a futuro docente (ARROIO; RODRIGUES-FILHO; SILVA, 2006).

Ainda sobre a importância da formação pedagógica para a prática docente Arroio; Rodrigues-Filho e Silva (2006, p.1388) destacam que:

...a vivência com a prática docente no âmbito universitário, ao ocorrer de maneira informal sem a devida apropriação de saberes didático-pedagógicos, pode se revelar difícil e problemática, levando à insatisfação em relação à própria prática pedagógica, receio de avaliações negativas do trabalho realizado (tanto por parte da instituição como do corpo discente), insegurança

em relação ao melhor caminho a adotar com uma determinada turma e/ou aluno, sentimento de estar perdido e sozinho sem saber por onde começar, nem tampouco onde chegar (aquela impressão desagradável de que os alunos “não estão nem aí” para os conteúdos da disciplina). Essa experiência negativa tende a suscitar um sentimento de fracasso e desânimo frente às inúmeras situações e desafios vivenciados no cotidiano da sala de aula.

Outra contribuição desta atividade de estágio para a formação do futuro docente está relacionada ao processo de educação informal. Pode-se considerar como educação formal um processo que ocorre de forma sistemática e intencional, contemplando objetivos, os meios para alcançar esses objetivos e os conteúdos referentes ao processo educacional em questão. Entretanto, a educação informal não contempla um processo intencional e sistemático. Este tipo de educação está ligado as influências resultantes do convívio social que todos estão sujeitos (PILETTI, 1989).

Sobre os processos de educação formal e informal, Piletti (1989, p.9) lembra ainda que: “Não podemos esquecer, entretanto, que ambos os processos- a educação formal e informal-ocorrem simultaneamente, na maioria das situações educacionais. ”

Sendo assim, durante o estágio pode-se aprender, na perspectiva da educação informal, alguns conhecimentos práticos como: formas de condução de uma aula; técnicas de oratória; formas de conduzir e lidar com situações adversas de uma sala de aula com indivíduos singulares; meios de organizar e elaborar materiais de ensino e atividades; maneiras de utilizar os diferentes recursos disponíveis em sala de aula; organização do espaço na sala de aula, entre outros.

Por fim, sendo o estágio docência um meio importante para a preparação do profissional docente para atuação no ensino superior, a realização deste durante o curso de mestrado ou doutorado se justifica ao passo que a Lei Federal 9394 de 20 de dezembro de 1996 estipula que: “Art. 66. A preparação para o exercício do magistério superior far-se-á em nível de pós-graduação, prioritariamente em programas de mestrado e doutorado”.

7.4 Análise da disciplina de Instrumentação para o Ensino de Química.

Retomando um pouco a discussão sobre os saberes necessários para o desenvolvimento da profissão docente, pode-se destacar que os conteúdos abordados na

disciplina de Instrumentação para o Ensino de Química podem contribuir para aquisição de saberes curriculares, de conteúdo, de interface e saberes da formação profissional.

Um ponto importante a se destacar sobre a condução da disciplina é a explicitação, no início de cada aula, dos objetivos de aprendizagem e da forma de avaliação desses objetivos. A explicitação dos objetivos de aprendizagem se faz importante ao passo que estes refletem as expectativas do professor no processo avaliativo. Além disso, fica mais fácil para os alunos atingir os objetivos pré-traçados quando estes sabem aonde devem chegar (FERRAZ; BELHOT, 2010).

Sobre a importância da definição dos objetivos de aprendizagem Ferraz e Belhot (2010, p.422) destaca ainda que:

A definição clara e estruturada dos objetivos instrucionais, considerando a aquisição de conhecimento e de competência adequados ao perfil profissional a ser formado direcionará o processo de ensino para a escolha adequada de estratégias, métodos, delimitação do conteúdo específico, instrumentos de avaliação e, conseqüentemente, para uma aprendizagem efetiva e duradoura.

Além disso, como aprender a definir objetivo de aprendizagem e reconhecer a importância destes para o processo de ensino-aprendizagem é um dos conteúdos programados para a disciplina, a definição dos objetivos no começo das aulas contribui para aquisição do conteúdo por meio do processo de educação informal.

Ainda na perspectiva da educação informal, a disciplina é toda estruturada encima de uma unidade didática multiestratégica que é outro conteúdo programático.

Ademais, a disciplina apresenta um método avaliativo constante e diversificado ao longo do processo de ensino-aprendizagem sendo que esta busca produzir *feedbacks* para guiar a aprendizagem dos discentes. Esse tipo de avaliação pode ser classificado como formativa e processual

A avaliação formativa e processual, consiste em um processo constante e diversificado de avaliação. O principal objetivo desta é produzir *feedbacks* para facilitar a aprendizagem dos alunos e para auxiliar o trabalho do professor. A avaliação deixa, portanto, de servir apenas como critério para a atribuição de notas (SILVA; MORADILLO, 2002).

Na avaliação formativa e processual não existe um modelo de resposta pré-estabelecido utilizado para a correção. Este tipo de processo avaliativo busca atender as diferentes formas de aprendizagem dos alunos e o ritmo individual de aprendizagem de cada um (SILVA; MORADILLO, 2002).

REFERÊNCIAS

- ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/CNPq, 1994. 212 p. (Série tecnologia mineral, 66).
- ALMEIDA, W. B. de; SANTOS, H. F. dos. Modelos teóricos para a compreensão da estrutura da matéria. **Cadernos Temáticos de Química Nova na Escola**, n. 4, p. 6-13, 2001.
- ANDRADE, A. V. M. et al. Uma metodologia para o projeto teórico de conversores moleculares de luz. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 51-59, jan./feb. 1998.
- ARAÚJO, T. S.; SOUZA, S. O. de. Protetores solares e os efeitos da radiação ultravioleta. **Scientia Plena**, v. 4, n. 11, p. 1-7, Nov. 2008.
- ARROIO, A.; RODRIGUES-FILHO, U.P.; SILVA, A. B. F. da. A formação do pós-graduando em química para a docência em nível superior. **Química Nova**, v. 29, n. 6, p. 1387-1392, ago. 2006.
- ATKINS, P. et al. **Shriver & Atkins inorganic chemistry**. 5. ed. Oxford: Oxford University Press, 2010. 824 p.
- BARBOSA, L. C. A. Instrumentação e preparo de amostras. In:_____. **Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. Viçosa: Ed. UFV, 2007. Cap. 2, p. 25-45.
- BEGO, A. M. **Sistemas apostilados de ensino e trabalho docente**: estudo de caso com professores de ciências e gestores de uma rede escolar pública municipal. 2013. 334 f. Tese (Doutorado em Educação para Ciências) - Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista, Bauru, 2013.
- BEHLING, E. B. et al. Flavonóide quercetina: aspectos gerais e ações biológicas. **Alimentos e Nutrição**, v. 15, n. 3, p. 285-292, 2004.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, July 2015.
- BINNEMANS, K; GÖRLLER-WALRAND, C. Application of the Eu^{3+} ion for site symmetry determination. **Journal of Rare Earths**, v. 14, n. 3, p. 173-180, Jan. 1996.
- BIZARI, M. **Desenvolvimento de filtros solares a partir de complexos metálicos de Zn^{2+} e/ou Ce^{3+} com produto natural para protetores solares**. 2013. 132 f. Dissertação (Mestrado em Química Inorgânica) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2013.
- BLANCO, G. S.; PÉREZ, M. V. V. Diseño de unidades didácticas en el área de ciencias experimentales. **Enseñanza de las Ciencias**. v. 11, n. 1, p. 33-44, 1993.
- BLANCO, G. S.; DE PRO BUENO, A.; PÉREZ, M. A. V. V. La utilización de un modelo de planificación de unidades didácticas: el estudio de las disoluciones en la educación secundaria. **Enseñanza de las Ciencias**, v. 15, n. 1, p. 35-50, marzo1997.

BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C. Radiative return to the ground state: emission. In: _____. **Luminescent materials**. New York: Springer-Verlag Telos, 1994. v. 1, chap. 3, p. 33-70.

BRASIL. Lei nº 9.394, de 20 de dezembro de 1996. Estabelece as diretrizes e bases da educação nacional. **Diário Oficial da União**, Brasília, DF, 23 dez. 1996. v. 134, n. 248, Seção I, p. 27834-27841.

BÜNZLI, J. C. G.; PIGUET, C. Taking advantage of luminescent lanthanide ions. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 12, p. 1048-1077, 2005.

CAHILL, C. L.; DE LILL, D. T.; FRICH, M. Homo- and heterometallic coordination polymers from the f elements. **CrystEngComm**, v. 9, p. 15-26, Feb. 2007.

CEBIM, M. A. et al. Sistema para realização de medidas de luminescência com excitação por raios X. **Química Nova**, v. 34, n. 6, p. 1057-1062, feb. 2011.

CONNELLY, N. G. et al. **Nomenclature of inorganic chemistry**: IUPAC recommendations 2005. Cambridge: Royal Society Chemistry/IUPAC, 2005. p. 1-377.

CONTRERAS, J. **A autonomia de professores**. São Paulo: Cortez, 2002. 296 p.

COTTON, S. **Lanthanide and actinide chemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 2006. 88 p.

DEAN, P. B.; DEAN, K. I. Sir Johan Gadolin of Turku: the grandfather of Gadolinium. **Academic Radiology**, v. 3, p. S165 -S169, Aug. 1996.

DERENZO, S. E. et al. The quest for ideal inorganic scintillators. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A**, v. 505, n. 1/2, p. 111-117, June 2003.

FERREIRA, L. H.; KASSEBOEHMER, A. C. **Formação inicial de professores de química: a instituição formadora (re)pensando sua função social**. São Carlos: Pedro & João, 2012. 174 p.

FIGUEIREDO, M. C. H. Introdução à geoquímica dos elementos terras raras. **Boletim IG-USP: Série Científica**, v. 16, p. 15-31, 1985.

FLOR, J.; DAVOLOS, M. R.; CORREA, M. A. Protetores solares. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 153-158, jan./fev. 2007.

FONTES, A. P. S.; ALMEIDA, S. G. de; NADER, L. A. Compostos de platina em quimioterapia do câncer. **Química Nova**, v. 20, n. 4, p. 398-406, jul./ago. 1997.

FONTES, A. P. S.; CÉSAR, E. T.; BERALDO, H. A química inorgânica na terapia do câncer. **Química Nova na Escola**, n. 6, p. 13-18, jul. 2005.

GOUVÊA, M. M. et al. Aplicação da radiação ultravioleta como forma de contribuição para a química verde e construção de um reator fotoquímico alternativo e de baixo custo, para pré-tratamento de amostras. **Química Nova**, v. 37, n. 2, p. 337-343, fev. 2014.

GUPTA, C. K.; KRISHNAMURTHY, N. **Extractive metallurgy of rare earths**. Boca Raton; London: CRC Press, 2005. 521 p.

HARRIS, D. C.; BERTOLUCCI, M. D. **Symmetry and spectroscopy**: an introduction to vibrational and electronic spectroscopy. New York: Oxford University Press, 1978. 550 p.

HASSIG, A. et al. Flavonoids and tannins: plant-based antioxidants with vitamin character. **Medical Hypotheses**, v. 52, n. 5, p. 479-481, May 1999.

HAVSTEEN, B. N. The biochemistry and medical significance of the flavonoids. **Pharmacology Therapeutics**, v. 96, n. 2/3, p.67-202, Nov./Dec. 2002.

HAYNES, W. M (Ed.). **CRC handbook of chemistry and physics**. 96th ed. Boca Raton: CRC Press, 2015. 2677 p.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A.G. **Química inorgânica**. 4. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013. v. 2. 471 p.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. **Câncer**. Rio de Janeiro, 2016. Disponível em: <http://www1.inca.gov.br/conteudo_view.asp?id=322>. Acesso em: 05 jan. 2017.

INSTITUTO NACIONAL DE CÂNCER. **Estimativas 2016**: incidência de câncer no Brasil. Rio de Janeiro, 2015.

INUE, M. et al. Selective induction of cell death in cancer cells by gallic acid. **Biological Pharmaceutical Bulletin**, v. 18, n. 11, p. 1526-1530, Feb. 1995.

JONES, C. J. **A química dos elementos dos blocos d e f**. Porto Alegre: Bookman, 2002. 184 p.

KALINOWSKA, M.; ŚWISŁOKA, R.; LEWANDOWSKI, W. The spectroscopic (FT-IR, FT-Raman and ¹H, ¹³C NMR) and theoretical studies of cinnamic acid an alkali metal cinnamates. **Journal of Molecular Structure**, v. 834/836, p. 572-580, May 2007.

KULA, A. Thermal decomposition of lanthanide(III) and Y(III) 3,4,5-trihydroxybenzoates: preparation, properties. **Journal of Thermal Analysis and Colorimetry**, v. 75, p. 79-86, Nov. 2004.

LABURÚ, C. E.; CARVALHO, M. Controvérsias construtivistas e pluralismo metodológico no ensino de ciências naturais. **Revista Brasileira de Pesquisa em Educação em Ciências**, São Paulo, v. 1, n. 1, p. 1-11, 2001.

LABURÚ, C. E.; ARRUDA, S. M.; NARDI, R. Pluralismo metodológico no ensino de ciências. **Ciência & Educação**, v. 9, n. 2, p. 247-260, 2003.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. 5. ed. São Paulo: Edgar Blücher, 1999. 527 p.

LIU, L. et al. Cinnamic acid: a natural product with potential use in cancer intervention. **International Journal of Cancer**, v. 62, p. 345-350, July 1995.

MARTINS, R. F. et al. Estudos fotoluminescentes em compostos de íons terras raras coordenados por um derivado carbazólico. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2118-2123, 2010.

MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, jan/feb. 2005.

MOSES, W. W. Scintillator requirements for medical imaging. In: INTERNATIONAL CONFERENCE ON INORGANIC SCINTILLATORS AND THEIR APPLICATIONS, 5th, 1999, Moscow. **Proceedings**... Berkeley: Lawrence Berkeley National Laboratory, 1999. Disponível em: <<http://escholarship.org/uc/item/5pc245ds>>. Acesso em: 08 dez. 2016.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; ROBERTO, I. C. Ferulic and p-coumaric acids extraction by alkaline hydrolysis of brewer's spent grain. **Industrial Crops and Products**, v. 25, p. 231-237, Feb. 2007.

NAIJAR, R. Complexos metálicos com atividade anticancerígena. **Química Nova**, v. 15, n. 4, p. 324-327, out. 1992.

NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds**. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1986. 484 p.

NIJVELDT, R. J. et al. Flavonoids: a review of probable mechanisms of action and potential applications. **The American Journal of Clinical Nutrition**, v. 74, n. 4, p. 418-425, Oct. 2001.

OLIVEIRA, H. H. S. **Propriedades luminescentes de polioxometalato contendo európio(III) correlacionadas à sua conformação em sólido estendido e em filmes auto-organizados de Langmuir e Langmuir-Blodgett**. 2016. 182 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2016.

PEARSON, R. G. Hard and soft acids and bases. **Journal of the American Chemical Society**, v. 85, n. 22, p. 3533-3539, Nov. 1963.

PERUZZO, J. **Armas nucleares**: origem, estrutura, funcionamento, evolução e controle. Florianópolis: Irani, 2012. 222 p.

PILETTI, N. **História da educação no Brasil**. 7. ed. São Paulo: Ática, 1989. 184 p.

RAMESOVÁ, S. et al. On the stability of the bioactive flavonoids quercetin and luteolin under oxygen-free conditions. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, n. 2, p. 975-982, Jan. 2012.

RAYNER-CANHAM, G.; OVERTON, T. **Descriptive inorganic chemistry**. 5th ed. New York: W. H. Freeman and Company, 2010. 662 p.

ROCHA, T. L. Da racionalidade técnica ao professor reflexivo. **Cadernos da Fucamp**, v. 13, n. 18, p. 119-127, 2014.

SAEZ, R.; CARO, P. A. **Rare earths**. Madrid: Editorial Complutense, 1998. 332 p. Cursos de verano de el escorial.

SILVA, E. H. S.; HOLANDA, A. K. M.; LOPES, L. G. F. Compostos de coordenação em medicina. In: FARIAS, R. F. de (Org.). **Química de coordenação**: fundamentos e atualidades. 2. ed. Campinas: Átomo, 2009. Cap. 13, p. 393- 413.

SILVA, J. L. P. B.; MORADILLO, E. F. Avaliação, ensino e aprendizagem de ciências. **Ensaio**, v. 4, n. 1, p. 1-12, jul. 2002.

SOCRATES, G. **Infrared characteristic group frequencies**: tables and charts. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 2001. 347 p.

SOUZA, E. R.; SIGOLI, F. A. Princípios fundamentais de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, v. 35, n. 9, p. 1841-1847, out. 2012.

SOUZA FILHO, P. C. de; SERRA, O. A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, maio 2014.

TAHA, M.; KHAN, I.; COUTINHO, J. A. P. Complexation and molecular modeling studies of europium(III)-gallic acid-amino acid complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 157, p. 25-33, Apr. 2016.

TARDIF, M. **Saberes docentes e formação profissional**. 13. ed. Petrópolis: Vozes, 2012. 325 p.

TOMA, H. E. et al. **Nomenclatura básica de química inorgânica**: adaptação simplificada, atualizada e comentada das regras da IUPAC para a língua portuguesa (Brasil). São Paulo: Blucher, 2014. 120 p.

TRUDU, F. et al. Coordination compounds in cancer: past, present and perspectives. **Journal of Applied Biomedicine**, v. 13, n. 2, p. 79-103, May 2015.

VAN EIJK, C. W. E. Inorganic-scintillator development. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment**, v. 460, n. 1, p. 1-14, Mar. 2001.

VASCONCELOS, M. L. M. C. **A formação do professor do ensino superior**. 2. ed. São Paulo: Pioneira, 2000. 104 p.

VELASCO, M. V. R. et al. Broad spectrum bioactive sunscreens. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 363, p. 50-57, 2008.

VIANA, G. M. et al. Relações entre teoria e prática na formação de professores: investigando práticas sociais em disciplina acadêmica de um curso de ciências biológicas. **Educação em Revista**, v. 28, n. 4, p. 17-49, dez. 2012.

WYBOURNE, B. G.; SMENTEK, L. **Optical spectroscopy of lanthanides**: magnetic and hyperfine interactions. Boca Raton: CRC Press, 2007. 334 p.

ZHOU, J. et al. Synthesis, characterization, antioxidative and antitumor activities of solid quercetin rare earth(III) complexes. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 83, n. 1, p. 41-48, June 2001a.

ZHOU, J. et al. Antioxidative and anti-tumour activities of solid quercetin metal(II) complexes. **Transition Metal Chemistry**, v. 26, n. 1/2, p. 57-63, Feb. 2001b.