

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO MULTICÊNTRICO EM
QUÍMICA

Jorge Fernandes Zacharias Netto

Estudo catalítico de fibras poliméricas incorporadas com complexos
fotocrômicos de lantanídeos

Jorge Fernandes Zacharias Netto

Estudo catalítico de fibras poliméricas incorporadas com complexos
fotocrômicos de lantanídeos

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-
graduação Multicêntrico em Química de Minas
Gerais como requisito final para obtenção do grau
de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Frederico Barros de Sousa

Itajubá, 2021

Agradecimentos

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais e a minha família por todo o apoio durante toda essa jornada e em todas as decisões que tenho tomado. Nada do que eu sonhei e sonho seria possível sem vocês.

Agradeço ao meu orientador Fred por todos os incontáveis ensinamentos, que foram muito além do mundo acadêmico, pela confiança e paciência. Muito obrigado por sempre ter acreditado em mim.

Agradeço a minha namorada Ana por todo amor, carinho e por sonhar junto comigo.

Aos amigos que eu fiz em Itajubá: Ana Laura, Diego, Flávio e Thiago.

Além disso, agradeço aos meus amigos de infância por me mostrarem que apesar da distância presente e dos caminhos escolhidos, a amizade e companheirismo sempre irão estar presentes. Vocês são mais que amigos, são irmãos que a vida me deu.

Aos colegas do grupo de pesquisa LSPS por todo o apoio, explicações e contribuições no meu trabalho.

Ao professor Hernane Barud e a Biosmart Nanotechnology pela aquisição das análises de MEV. Ao professor Thiago Braga da UFMG pela realização dos experimentos de espectrometria de massas. Ao professor Tiago Brandão da UFMG e a sua aluna Samara pela disponibilidade e por todo o auxílio prestado nos experimentos e pelas contribuições nas interpretações deles.

E à CAPES, CNPq e a FAPEMIG pelo fomento à pesquisa e ao CNPq pela bolsa recebida durante o mestrado.

Resumo

Neste trabalho é reportada a síntese e caracterização de complexos de coordenação dos Lantanídeos: La, Ce, Eu, Er, Yb e Nd, utilizando como ligante a molécula fotocrômica espiropirano (SPCOOH). Os complexos obtidos foram caracterizados por espectroscopia eletrônica de absorção na região do UV-vis e espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), os resultados dão indícios que a coordenação ocorre via fenolato do isômero merocianina e carbonila do agrupamento ácido carboxílico. Realizou-se um estudo cinético de estabilidade para todos os complexos sintetizados utilizando o solvente acetonitrila. Além disso, foi feito um estudo solvatocrômico dos mesmos em diferentes solventes orgânicos, nos quais o isômero merocianina apresentou diferentes absorções na região do visível. Por meio da técnica de eletrofiação foram obtidas fibras uniaxiais, nas quais imobilizou-se os complexos EuMC ou ErMC no polímero policaprolactona (PCL). Ambas as fibras foram caracterizadas pelas técnicas de: FTIR, espectroscopia eletrônica de emissão, microscopia eletrônica de varredura (MEV), medidas de ângulo de contato da água com a superfície do material e análises térmicas. Os resultados indicam que foram obtidas microfibras de caráter hidrofóbico e que há a presença dos complexos em ambas. As fibras de PCL-EuMC foram utilizadas como catalisador no processo de hidrólise do organofosforado bis-2,4 dinitrofenilfosfato, sendo que a reação foi monitorada por UV-vis e como resultado o material gerou um aumento de 3 vezes na velocidade inicial em comparação com o branco da reação. Foram obtidas fibras coaxiais utilizando o polímero polimetilmetacrilato (PMMA) na parte externa e PCL-EuMC na parte interna e a mesma fibra sem o complexo. As fibras foram caracterizadas por medidas de ângulo de contato, em que a fibra contendo o complexo apresentou caráter hidrofílico e sem o complexo caráter hidrofóbico, além disso foi comprovado a formação das fibras pelo MEV. Por fim as fibras monoaxiais e coaxiais foram submetidas a testes de lixiviação, em que se observou que na fibra coaxial o complexo não lixiviou para a solução tampão.

Palavras-chaves: espiropirano, lantanídeos, fibras poliméricas, organofosforados, hidrólise.

Abstract

In this study, the synthesis and characterization of coordination complexes of Lanthanides: La, Ce, Eu, Er, Yb and Nd are reported, using the photochromic molecule spiropyran (SPCOOH) as a ligand. The complexes obtained were characterized by absorption spectroscopy in the UV-vis region and vibrational spectroscopy in the infrared region (FTIR), the results indicate that coordination occurs via the merocyanine and carbonyl isomer phenolate of the carboxylic acid group. A kinetic stability study of the merocyanine isomer was performed for all complexes with the acetonitrile solvent. Also, a solvatochromic study of them was carried out in different organic solvents, in which the merocyanine isomer showed different absorptions in the visible region. Through the electrospinning technique, uniaxial fibers were obtained, in which EuMC or ErMC complexes were immobilized on the polycaprolactone (PCL). Both fibers were characterized by the techniques of FTIR, emission electronic spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), measurements of the contact angle of the water with the material surface, and thermal analysis. The results indicate that hydrophobic microfibers were obtained and that the complexes are present in both. The PCL-EuMC fibers were used as a catalyst in the hydrolysis process of the organophosphate bis-2,4 dinitrophenylphosphate, the reaction was monitored by UV-vis and as a result the material achieved a 3-fold increase in the initial speed compared with the uncatalyzed process. Coaxial fibers were obtained using the polymer polymethylmethacrylate (PMMA) on the outside and PCL-EuMC on the inside and the same fiber without the complex. The fibers were characterized by contact angle measurements, in which the fiber-containing complex had a hydrophilic character and without the complex hydrophobic character, beside that the formation of fibers was proved with SEM images. Finally, monoaxial and coaxial fibers were subjected to leaching tests, in which it was observed that in the coaxial fiber the complex did not leach into a buffer solution.

Keywords: Spiropyran, lanthanides, polymeric fibers, organophosphates, hydrolysis.

Lista de Figuras

Figura 1.1: Representação estrutural do ácido fosfórico e seus derivados.	2
Figura 1.2: Exemplos de agroquímicos utilizados e suas respectivas fórmulas estruturais a base de fosfoésteres.	3
Figura 1.3: Representações estruturais das moléculas de atropina e de oxima.	3
Figura 1.4: Exemplos de armas químicas e suas respectivas fórmulas estruturais a base de fosfoésteres.	4
Figura 1.5: Diagrama dos tipos de reações de substituições nucleofílicas em ésteres de fosfato (ALLEN; DUNAWAY-MARIANO, 2004; LASSILA; ZALATAN; HERSCHLAG, 2011).	6
Figura 1.6: Reação dos ésteres de fosfato com a oxima Ox1.	7
Figura 1.7 Catálise da ligação P-O da molécula de bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato.	8
Figura 1.8: Representação estrutural do complexo de Európio sintetizado.	10
Figura 1.9: Reação de formação do complexo de lantanídeo (III) com espiropirano.	11
Figura 1.10: Espectro de absorção de uma molécula de espiropirano (SP) e seu isômero (MC) em THF.	12
Figura 1.11: Equilíbrio presente entre algumas formas isoméricas dos espiropiranos.	12
Figura 1.12: Representação estrutural do espiropirano SPCOOH na forma espiro (SP).	14
Figura 2.1. Esquema do processo de síntese dos complexos de Lantanídeos.	17
Figura 2.2: Representação de um equipamento de eletrofição	21
Figura 2.3: Representação da fórmula estrutural da policaprolactona.	21
Figura 2.4: Representação da fórmula estrutural do polimetilmetacrilato.	22
Figura 2.5: Sistema em fluxo utilizado no acompanhamento da reação de degradação do BDNPP.	25
Figura 3.1: Espectros de absorção na região do infravermelho do SPCOOH (curva preta) e EuMC (curva azul).	28

Figura 3.2: Espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos de lantanídeos com ligantes espiropirano.....	31
Figura 3.3: Representação da proposta do modo de coordenação para um ligante merocianina em um complexo geral LnMC.....	32
Figura 3.4: Espectros de absorção do complexo EuMC, dos isômeros da espiro e do sal de európio utilizado solubilizados em THF.....	33
Figura 3.5: Espectros de absorção do complexo NdMC, dos isômeros da espiro e do sal de neodímio utilizado solubilizados em THF.....	34
Figura 3.6: Espectros de absorção do complexo LaMC, dos isômeros da espiro e do sal de lantânio utilizado solubilizados em THF.....	35
Figura 3.7: Espectros de absorção do complexo YbMC, dos isômeros da espiro e do sal de itérbio utilizado solubilizados em THF.....	35
Figura 3.8: Espectros de absorção do complexo ErMC, dos isômeros da espiro e do sal de érbio utilizado solubilizados em THF.....	36
Figura 3.9: Espectros de absorção do complexo CeMC, dos isômeros da espiro e do sal de cério utilizado solubilizados em DMF.....	36
Figura 3.10: Espectro de massas do complexo EuMC.....	38
Figura 3.11: Espectro de massas do complexo CeMC.....	38
Figura 3.12: Espectro de massas do complexo ErMC.....	39
Figura 3.13: Espectro de massas do complexo NdMC.....	39
Figura 3.14: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo LaMC utilizando solventes diferentes.....	41
Figura 3.15: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo EuMC utilizando solventes diferentes.....	41
Figura 3.16: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CeMC utilizando solventes diferentes.....	42
Figura 3.17: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo ErMC utilizando solventes diferentes.....	42

Figura 3.18: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo NdMC utilizando solventes diferentes.....	43
Figura 3.19: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo YbMC utilizando solventes diferentes.....	43
Figura 3.20: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo EuMC em acetonitrila e b) gráfico de absorbância máxima em 410 nm em função do tempo, assim como o ajuste exponencial dos pontos.....	45
Figura 3.21: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo ErMC em acetonitrila e b) gráfico de absorbância máxima em 400 nm em função do tempo, assim como o ajuste exponencial dos pontos.....	46
Figura 3.22: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CeMC em acetonitrila e b) gráfico de absorbância máxima em 477 nm em função do tempo, assim como o ajuste exponencial dos pontos.....	46
Figura 3.23: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo LaMC em acetonitrila e b) gráfico de absorbância máxima em 465 nm em função do tempo, assim como o ajuste exponencial dos pontos.....	47
Figura 3.24: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo NdMC em acetonitrila e b) gráfico de absorbância máxima em 486 nm em função do tempo, assim como o ajuste exponencial dos pontos.....	47
Figura 3.25: Fibra de PCL-EuMC exposta a radiação ultravioleta.	50
Figura 3.26: Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL-EuMC com aproximação de a) 2.500 X b) 1.000 X.	50
Figura 3.27: Micrografias obtidas pela técnica Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL-ErMC com aproximação de a) 2.500 X b) 1.000 X.....	51
Figura 3.28: Ângulo de contato entre água (10uL) e a superfície das membranas de: a) PCL – ErMC(1 %) e b) PCL-EuMC (3 %)......	52
Figura 3.29: Espectro de FTIR-ATR das fibras de: PCL 40 % (m/v) e PCL-EuMC.....	53
Figura 3.30 Espectro de FTIR-ATR das fibras de: PCL 40 % (m/v) e PCL-ErMC.....	55

Figura 3.31: Análise de TG, DTG e DTA para as fibras de EuMC-PCL.....	56
Figura 3.32: Análise de TG, DTG e DTA para as fibras de ErMC-PCL.	57
Figura 3.33: Espectro de emissão no estado sólido para as fibras de EuMC-PCL.....	58
Figura 3.34: Espectro de emissão no estado sólido para as fibras de ErMC-PCL.	59
Figura 3.35: Reação de hidrólise do BDNPP em meio básico.	60
Figura 3.36: Espectros de absorção na região do UV-vis referentes ao processo de degradação do BDNPP na presença do catalisador.....	61
Figura 3.37: Espectros de absorção na região do UV-vis referentes ao processo de degradação do BDNPP sem a presença do catalisador.	61
Figura 3.38: Curvas referentes aos máximos de absorção em função do tempo, para as bandas referentes ao fenolato nas análises com e sem catalisador e para o complexo lixiviado.....	63
Figura 3.39: Absorbância em função do tempo para a hidrólise do BDNPP na presença do tampão HEPES.....	64
Figura 3.40: Absorbância em função do tempo para a hidrólise do BDNPP na presença do catalisador.	64
Figura 3.41: Representação de um sistema core-shell de obtenção de fibras (figura adaptada de (ALGHORAIBI; ALOMARI, 2019))	66
Figura 3.42: Ângulo de contato entre água (10uL) e a superfície das membranas de: a) PMMA_PCL-EuMC e b) PMMA_PCL.	67
Figura 3.43: Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PMMA_PCL com aproximação de a) 2.500 X b) 1.000 X.	68
Figura 3.44: Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PMMA_PCL-EuMC com aproximação de a) 2.500 X b) 1.000 X.	68
Figura 3.45: Espectros de absorção na região do UV-vis referente ao teste de lixiviação do complexo EuMC presente na fibra de PCL, em HEPES.	69
Figura 3.46: Espectros de absorção na região do UV-vis referente ao teste de lixiviação do complexo EuMC presente na fibra de PMMA_PCL, em HEPES.....	70

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Concentrações em mol L ⁻¹ referentes aos solventes utilizados no estudo de solvatocromismo para os complexos.	20
Tabela 2.2: Parâmetros utilizadas na eletrofição para os complexos ErMC e EuMC utilizando como polímero a policaprolactona.....	22
Tabela 2.3: Parâmetros utilizadas na obtenção da fibra coaxial	23
Tabela 3.1: Lantanídeos utilizados, seus respectivos íons, abreviatura dos complexos, a fórmula molecular utilizada no cálculo de rendimento e os rendimentos obtidos.....	27
Tabela 3.2: Valores de número de onda em cm ⁻¹ referente as bandas dos complexos e do ligante.....	30
Tabela 3.3: Valores dos máximos em nm referente as bandas do ligante MC e dos complexos no visível.....	37
Tabela 3.4: Valores dos picos de íon molecular encontrados para os complexos EuMC, CeMC, ErMC e NdMC.....	37
Tabela 3.5: Valores dos comprimentos de onda em nm na região do visível referente aos complexos sintetizados nos solventes previamente citados.....	44
Tabela 3.6: Valores do comprimento de onda, da absorbância final, da variação da absorbância e da % de complexo dissociado.	48
Tabela 3.7: Medida dos ângulos de contato das fibras de PCL com complexos (média de dez valores e desvio padrão).....	52
Tabela 3.8: Atribuições referentes as bandas da fibra de PCL funcionalizadas com o complexo EuMC, ErMC e PCL puro.	54
Tabela 3.9. Dados referentes as análises térmicas para as fibras obtidas.	56
Tabela 3.10: Parâmetros cinéticas obtidos no processo de catálise da hidrólise do BDNPP. 65	
Tabela 3.11: Medida dos ângulos de contato das fibras de PMMA-PCL com e sem o complexo de EuMC (média de dez valores e desvio padrão).....	67

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	2
1.1.	Organofosforados.....	2
1.2.	Catálise.....	5
1.3.	Lantanídeos	8
1.4.	Espiropiranos	11
1.5.	Objetivos.....	14
1.5.1.	Objetivos Gerais	14
1.5.2.	Objetivos Específicos	14
2.	MATERIAIS E MÉTODOS	17
2.1.	Obtenção dos sais de lantanídeos.....	17
2.2.	Síntese dos complexos de Lantanídeos.....	17
2.3.	Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do ultravioleta-visível	18
2.4.	Espectroscopia vibracional na região infravermelho (FTIR-ATR)	18
2.5.	Espectrometria de Massas.....	19
2.6.	Propriedades dos complexos.....	19
2.6.1.	Cinética de dissociação.....	19
2.6.2.	Estudo solvatocrômico	19
2.7.	Análise de fluorescência	20
2.8.	Obtenção das fibras poliméricas monoaxiais.....	20
2.9.	Obtenção das fibras poliméricas coaxiais.....	22
2.10.	Caracterização das fibras obtidas.....	23
2.10.1.	Microscopia eletrônica de varredura	23

2.10.2.	Análise Termogravimétrica	23
2.10.3.	Análise de ângulo de contato.....	24
2.10.4.	Teste de lixiviação	24
2.11.	Estudo da degradação do bis-(2,4-dinitrofenilfosfato)	24
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
3.1.	Síntese dos complexos	27
3.1.1.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	28
3.1.2.	Espectroscopia de absorção na região do UV-vis	32
3.1.3.	Espectrometria de Massas	37
3.2.	Propriedades dos complexos.....	40
3.2.1.	Estudo solvatocrômico	40
3.2.2.	Cinética de dissociação dos complexos em acetonitrila.....	45
3.3.	Formação das fibras poliméricas uniaxiais	48
3.3.1.	Microscopia eletrônica de Varredura	50
3.3.2.	Ângulo de contato.....	51
3.3.3.	Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	53
3.3.4.	Análise termogravimétrica	55
3.3.5.	Análise de fluorescência.....	57
3.4.	Estudo cinético da degradação do bis-(2,4 dinitrofenil)fosfato (BDNPP) utilizando as fibras de EuMC-PCL como catalisador	59
3.5.	Formação das fibras poliméricas coaxiais	65
3.5.1.	Ângulo de contato.....	66
3.5.2.	Microscopia eletrônica de varredura	67
3.5.3.	Estudo de lixiviação do complexo EuMC para a solução tampão HEPES	69
4.	CONCLUSÕES.....	72

5.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
----	---------------------------------	----

CAPÍTULO 1
INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Organofosforados

O Fósforo é um elemento encontrado em várias formas de vida, sendo este fundamental para o funcionamento do organismo em mamíferos. Ele é absorvido no intestino delgado através da ingestão de fosfatos orgânicos e inorgânicos, obtido por meio da dieta (BIBER; HERNANDO; FORSTER, 2013). Ésteres de fosfato são uma classe de moléculas provenientes do ácido fosfórico, e podem ser classificados de acordo com o grau de substituição, em mono, di e triésteres, onde os hidrogênios das hidroxilas são substituídos por agrupamentos alquil ou aril (Figura 1.1). Monoésteres e diésteres de fosfato são encontrados em sistemas biológicos, como por exemplo: adenosina trifosfato (ATP) e ácido desoxirribonucleico (DNA) respectivamente, sendo no DNA as desoxirriboses ligadas por meio de um grupo fosfodiéster, a fim de se manter o seu esqueleto unido (LASSILA; ZALATAN; HERSCHLAG, 2011).

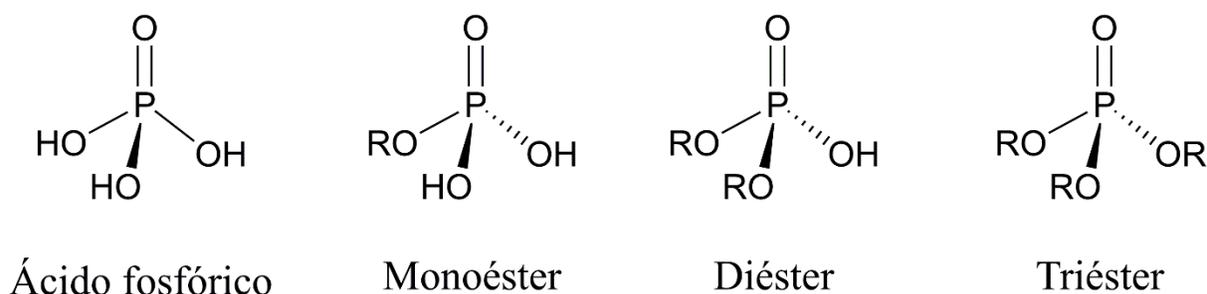


Figura 1.1: Representação estrutural do ácido fosfórico e seus derivados.

Na busca pelo desenvolvimento de substâncias capazes de auxiliar o controle de pragas na agricultura, o ser humano desenvolveu uma classe de moléculas a base de derivados do ácido fosfórico, os organofosforados, que podem ser utilizados como inseticidas, herbicidas e reguladores do crescimento de plantas, como por exemplo os agroquímicos, cuja as fórmulas estruturais estão representados na Figura 1.2 (SOARES et al., 2018). A sua toxicidade se dá devido ao fato destes compostos serem responsáveis por inibir a enzima acetilcolinesterase, essa enzima hidrolisa o neurotransmissor acetilcolina, e este por sua vez acaba por ser liberado quando um impulso nervoso alcança às terminações nervosas, gerando uma resposta no sistema nervoso

central (SNC) e nos músculos (OCHOA; RODRIGUEZ; ZULUAGA, 2016; PUNDIR; CHAUHAN, 2012).

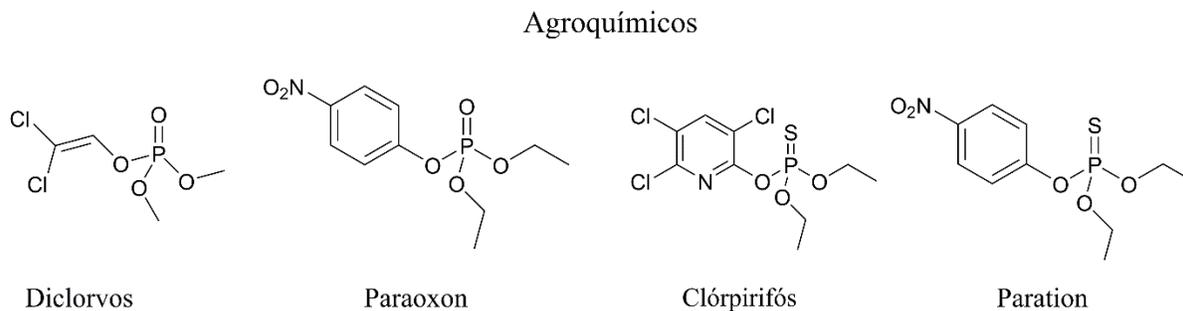


Figura 1.2: Exemplos de agroquímicos utilizados e suas respectivas fórmulas estruturais a base de fosfoésteres.

A acetilcolina hidrolisada é depositada nas fendas sinápticas, e este acúmulo interfere no funcionamento do SNC e conseqüentemente da musculatura, causando então paralisia e falência de órgãos. O tratamento em casos de intoxicação procede com a administração de um antídoto sintomático chamado de atropina e em outros casos de oxima, que são antídotos específicos que vão reativar as colinesterases através da remoção do grupo fosfato, e suas fórmulas estruturais estão representados na Figura 1.3 abaixo (BARTH; BIAZON, 2010; DRIANT et al., 2017; PUNDIR; CHAUHAN, 2012).

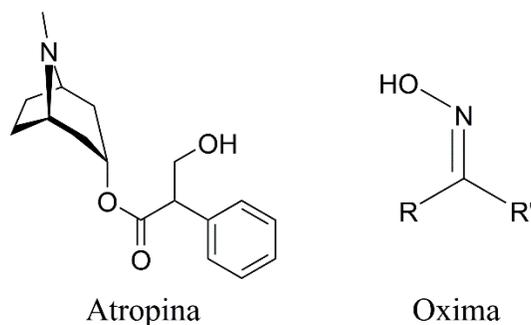


Figura 1.3: Representações estruturais das moléculas de atropina e de oxima.

Desde a década de 70 os organofosforados passaram a ser uma das classes de agroquímicos mais utilizadas no mundo, assim como houve um aumento no número de casos de intoxicação

decorrentes da exposição aos mesmos (BARTH; BIAZON, 2010). De acordo com o relatório de 2017 desenvolvido pelo Programa de Análise de Resíduos de Agrotóxicos em Alimentos (PARA) no que diz respeito à presença dessa classe de compostos em alimentos, foi possível observar que das 7681 detecções irregulares de agroquímicos 924 foram referentes aos organofosforados. Dentre as moléculas analisadas o clorpirifós e o acefato foram os que apresentaram os maiores números de detecções irregulares nos alimentos analisados, sendo a utilização destes em alimentos como beterraba, pimentão e cenoura é proibida (AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, 2019).

Devido a sua alta toxicidade para os mamíferos, armas químicas a base de organofosforados passaram a ser desenvolvidas, sendo estas passíveis de absorção pelas vias cutânea, respiratória e digestiva. Esses mecanismos de absorção são possíveis devido a lipossolubilidade dessas moléculas. O primeiro relato da utilização de organofosforados como armas químicas é datado em 1930, na Alemanha, onde os compostos tabun e sarin (Figura 1.4) foram desenvolvidos por cientistas que tentavam sintetizar e caracterizar novos e mais potentes inseticidas capazes de agir diretamente no sistema nervoso dos insetos (MARRS; MAYNARD; SIDELL, 2007).

Estima-se que ao final da segunda guerra mundial aproximadamente 40 mil toneladas de munição tenham sido depositadas em containers no mar Báltico, sendo que 13 mil destas foram de armas químicas, o que ainda hoje representa um risco ao meio ambiente (CLIMENT et al., 2017). Apesar de ser proibida a produção, desenvolvimento e estocagem de armas químicas pela Convenção de Armas Químicas de 1993, ainda há relatos da utilização desses agentes em conflitos bélicos, como por exemplo: a utilização do gás tabun pelo Iraque e do gás sarin na guerra civil na Síria (MANFREDI et al., 2016; MARRS; MAYNARD; SIDELL, 2007).

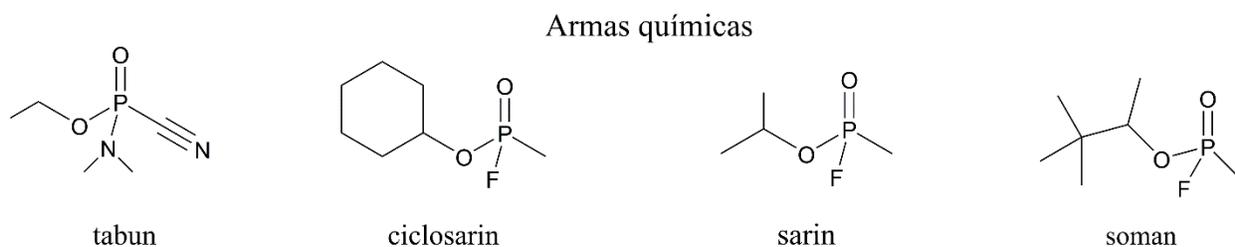


Figura 1.4: Exemplos de armas químicas e suas respectivas fórmulas estruturais a base de fosfoésteres.

Levando em conta os inúmeros malefícios que os organofosforados acarretam a saúde pública (contaminação de alimentos e armas químicas) e por terem uma alta estabilidade no meio ambiente, é necessário o desenvolvimento de métodos para realizar a detecção e degradação destes compostos (CHAGAS et al., 2018).

1.2. Catálise

A degradação de ésteres de fosfato é realizada mais comumente pelo processo de hidrólise, que ocorre de forma espontânea e que demanda tempo. Logo, é necessário o desenvolvimento de processos alternativos que visem promover essa hidrólise/degradação de uma maneira mais rápida, e dentre esses processos pode se destacar a catálise (DOMINGOS et al., 2003).

O processo de catálise ocorre quando é gerado uma diminuição da energia de ativação de uma reação química, fazendo com que haja um menor gasto energético para a obtenção de um produto. O catalisador é responsável por aumentar a velocidade de processos químicos à medida que acarreta a formação de novos caminhos de reação com menores energias de ativação. Alguns fatores devem ser levados em conta ao se escolher um catalisador, tais quais concentração do catalisador (quantidade necessária para a catálise), seletividade (se o catalisador irá funcionar para a reação específica), número de *turnover* (é responsável por mostrar quantas moléculas de produto uma molécula de catalisador consegue formar) e frequência de *turnover* catalítico (representa o número de moléculas formadas por unidade de tempo) (HOUSECROFT; SHARPE, 2012; SHRIVER et al., 2008).

O mecanismo de hidrólise dos ésteres de fosfato se assemelha aos mecanismos de substituição nucleofílica do tipo SN_1 e SN_2 que ocorrem em carbonos, podendo ser estes associativo, dissociativo ou concertado (Figura 1.5), no qual há em (a) um processo dissociativo seguido de um processo associativo ($Dn + An$) originando um intermediário metafosfato, em (b) há um processo associativo, seguido por um dissociativo ($An + Dn$), levando ao intermediário fosforano e em (c) há o processo concertado do tipo ($AnDn$), no qual o processo de associação e dissociação ocorrem simultaneamente (ALLEN; DUNAWAY-MARIANO, 2004; LASSILA; ZALATAN; HERSCHLAG, 2011). Além disso, fatores como a variação de pH e de substituintes presentes nos organofosforados podem afetar a maneira com que esta hidrólise irá ocorrer (KIRBY; MORA; NOME, 2013).

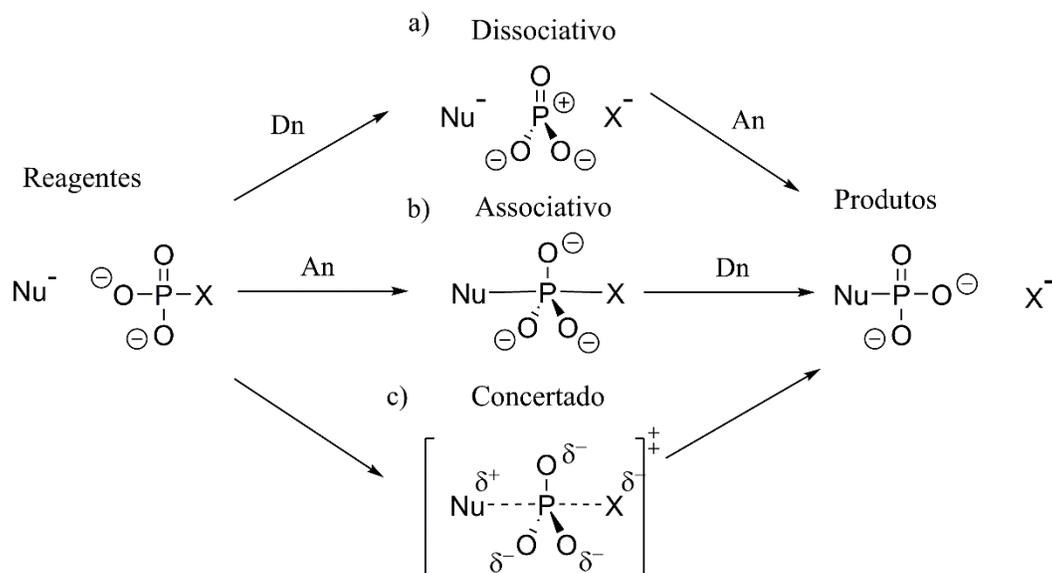


Figura 1.5: Diagrama dos tipos de reações de substituições nucleofílicas em ésteres de fosfato (ALLEN; DUNAWAY-MARIANO, 2004; LASSILA; ZALATAN; HERSCHLAG, 2011).

Há um crescente interesse em catálise heterogênea, uma vez que nesta há a possibilidade do catalisador ser recuperado e reutilizado, pois o mesmo se encontra em fase diferente da dos reagentes, o que acarreta uma economia financeira e uma diminuição na quantidade de resíduos gerados. Ao contrário da catálise homogênea, em que o catalisador se encontra na mesma fase dos reagentes, e a sua recuperação é um processo que demanda um alto custo (ANTUNES; VELOSO; HENRIQUES, 2008). Tem sido relatado a utilização de catalisadores funcionalizados com metais do bloco *d* (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+}), suportados em matrizes sólidas, tais como sílicas e polímeros. Em 2005, Hanafy e colaboradores, reportaram a síntese de um complexo de Cu^{2+} ligado a um copolímero de 4vinilpiridina e acrilamida, e a realização de um teste deste no processo de catálise da hidrólise do *bis*(para-nitrofenil)fosfato (BNPP) em diferentes valores de pH. O catalisador foi capaz de ser reutilizado oito vezes apresentando resultados significativos e em comparação a hidrólise não catalisada o complexo apresentou uma capacidade catalítica 75.000 vezes superior (HANAFY et al., 2005; HUSSAIN et al., 2016).

Em 2016, Manfredi e colaboradores demonstraram a degradação dos ésteres de fosfato dietil-2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) e o dimetil-4-nitrofenil fosfato (metil paraoxon) promovido pela oxima: 2-(hidroxiamino) -N-fenil-acetamida (Ox 1) (Figura 1.6). O processo de

degradação destes em fenolato e fosfato foi acompanhado utilizando espectrofotômetro de UV-VIS com temperatura controlada (MANFREDI et al., 2016).

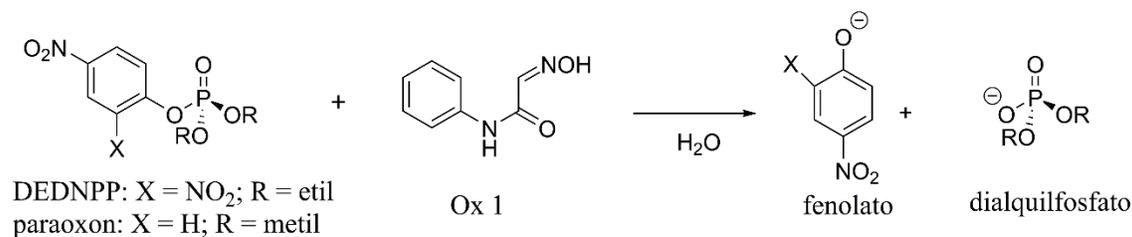


Figura 1.6: Reação dos ésteres de fosfato com a oxima Ox1.

O interesse no desenvolvimento de catalisadores sintéticos a base de metais se dá principalmente pelo fato do pKa das águas de coordenação diminuírem, uma vez que o centro metálico passa a agir como um ácido de Lewis no processo de catálise, então o grupo hidroxila, ligado ao metal se torna um bom nucleófilo para o processo de clivagem da ligação P-O em pH neutro, algo que é similar ao encontrado nas enzimas metalohidralases. Com o intuito de mimetizar enzimas como fosforilases e fosfatases, que catalisam a hidrólise de fosfoésteres, Piovezan e colaboradores (2010) sintetizaram um complexo binuclear de Fe³⁺ e Zn²⁺ em um material silicato funcionalizado com agrupamento amino. Além disso foi demonstrado que a atividade catalítica da hidrolase sintética imobilizada é comparada ao processo homogêneo e o catalisador heterogêneo pode ser reutilizado na hidrólise (PIOVEZAN et al., 2010).

Ugochukwu e colaboradores em 2018 descreveram a síntese de complexos de Zn(II), Cu(II) e Ni(II) com ligante Salpea e caracterizam estes pelas técnicas de CHN, RMN de ¹H, FTIR e cristalografia de raios-X. Além disso, foi realizado um estudo sobre as propriedades catalíticas destes para hidrólise do fosfoéster 4-nitrofenilfosfato (4NPP), em que variou-se a concentração dos complexos e o pH do meio, a reação foi acompanhada por UV-VIS (OKEKE et al., 2018).

Além de metais de bloco *d* há relatos da síntese de catalisadores a base de Lantanídeos, que podem ser utilizados na hidrólise de ésteres de fosfato (DOMINGOS et al., 2003; LONGHINOTTI et al., 2005; MUXEL et al., 2014; SOUZA et al., 2009). A eficiência catalítica deles é atribuída a alta densidade eletrônica e ao seu alto número de sítios de coordenação, o que atrai espécies aniônicas altamente reativas, facilitando assim o acúmulo delas na esfera de coordenação do metal, o que aumenta a concentração dos íons OH⁻, e faz com que ocorra a catálise. Em 2018, Vargas e colaboradores demonstraram a utilização de moléculas de Lantânio afim de se catalisar a clivagem

da ligação P-O de uma molécula de bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato em meio básico. Um material poroso a base de sílica foi funcionalizado com agrupamento NH₂ e coordenado a íons de Lantânio, assim ele foi testado como catalisador e se mostrou cerca de 38 vezes mais rápido se comparada com o processo sem a presença do catalisador, para o processo em branco na sua primeira utilização. Além disso o catalisador foi reutilizado 5 vezes para o mesmo processo e se mostrou de 612 a 215 vezes mais rápido que o processo em branco, todas as reações foram acompanhadas pela técnica de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta visível. (Figura 1.7) (AMAYA VARGAS et al., 2018).

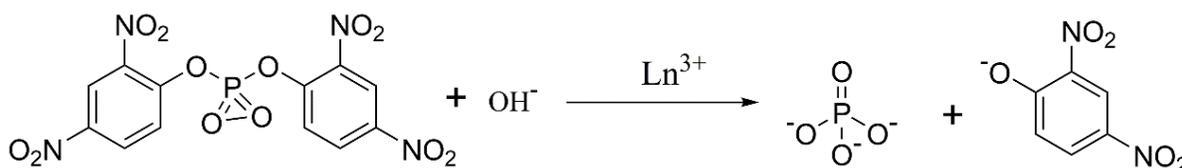


Figura 1.7 Catálise da ligação P-O da molécula de bis-(2,4-dinitrofenil)fosfato.

1.3. Lantanídeos

Também denominados pelo termo terras raras, os Lantanídeos, são os elementos que ocupam o 6 ° período da Tabela Periódica e abrangem do Cério ao Lutécio, incluindo o Lantânio. Este por sua vez, é incluído entre os Lantanídeos devido a semelhança de suas propriedades físico-químicas com os outros elementos da série. Juntamente com os Actinídeos, eles são caracterizados por possuírem seus orbitais *f* preenchidos ou semipreenchidos. A utilização do termo terras raras se deve ao fato deles serem encontrados em sua maioria na forma de óxidos. Essa denominação não tem relação com a sua abundância, tendo em vista que alguns estão entre os metais mais encontrados na natureza, como por exemplo: o Cério é o 26 ° elemento mais abundante na Terra. A sua comercialização se dá através de minerais, como por exemplo: a Monozita (LnPO₄) e a Bastnaesita (LnCO₃F), onde são encontrados Cério, Lantânio, Neodímio e Praseodímio (KALTSOYANNIS; SCOTT, 1999).

Os Lantanídeos estão presentes na maioria dos casos em estado de oxidação +3, Ln (III), uma vez que a quarta energia de ionização é muito maior que a terceira, como por exemplo, o Gadolínio em que a soma das três primeiras energias é 3750 e a quarta é 4250 kJ mol⁻¹. Entretanto, elementos como o Cério e o Európio podem ser oxidados/reduzidos a outros estados, Ce (IV) e Eu

(II). Isso é algo que dificulta o processo de separação destes, dentre as técnicas de separação, podem-se citar: a separação líquido-líquido em larga escala, cromatografia de troca iônica e a eletrólise, o que acaba encarecendo o produto. Apesar de normalmente possuírem a densidade comparáveis à dos metais ($3d$), tem-se que os Lantanídeos são fracos condutores de calor e de eletricidade (KALTSOYANNIS; SCOTT, 1999; SHRIVER et al., 2008).

Devido ao fato de não estarem na parte mais externa da região de densidade eletrônica, os elétrons dos orbitais $4f$, parcialmente ocupados, sofrem um efeito de blindagem pelos elétrons dos orbitais $5s$ e $5p$. Logo, o ambiente gerado pelo ligante e pelo campo cristalino possui uma baixa influência sobre a região da nuvem eletrônica dos íons de Lantanídeos, até mesmo em materiais sólidos. O efeito de blindagem é responsável ainda por tornar as transições eletrônicas presentes nos elétrons dos orbitais $4f$ mais acentuadas e semelhantes ao encontrado no íon livre (CHEN; LIU; TU, 2014).

Dentre algumas características dos Lantanídeos, pode-se citar o fato do raio iônico desses decair de maneira uniforme à medida que o número atômico aumenta, do Lantânio ao Lutécio. Esse decaimento é chamado de contração lantanídica e ocorre devido a fraca capacidade que os elétrons dos orbitais f tem de blindarem os elétrons mais externos dos orbitais $5s$ e $5p$ da carga atrativa exercida pelo núcleo. Assim a medida que há um aumento do número atômico a carga nuclear efetiva sofrida por esses elétrons mais externos sofre um leve aumento e a contração ocorre (KALTSOYANNIS; SCOTT, 1999).

Compostos a base de Lantanídeos possuem uma vasta gama de aplicações, que em sua maioria dependem das propriedades luminescentes deles, que são alcançadas por causa das transições eletrônicas entre os elétrons dos orbitais f . Uma das primeiras utilizações destes foi em uma liga metálica, em que foi incluído um composto a base de Cério chamado *mischmetal*, que é usado para remover impurezas da liga do aço. Outras aplicações incluem lasers moduláveis, diodos de emissão de luz, amplificadores para comunicação e armazenamento ótico. Os óxidos e ortovanadato de Európio são responsáveis por dar a coloração avermelhada aos tubos de raios catódicos, já os elementos: Neodímio, Samário e Hólmio são utilizados nos lasers de estado sólido (ROCHA et al., 2011; SHRIVER et al., 2008).

Em 2019, Li e colaboradores demonstraram a síntese de complexos de coordenação, utilizando um sal de Európio, com ligantes NTA e L (Figura 1.8), em seguida, o complexo reagiu com acetato de polivinila (PVA), e a partir do polímero modificado fibras poliméricas foram

obtidas a partir da técnica de eletrofição. Para as fibras foram feitas caracterizações por microscopia eletrônica de varredura (MEV), análise termogravimétrica (TGA) e espectroscopia de eletrônica de emissão (fluorescência), além disso foi comprovado a utilização delas como sensores para a detecção de HCl gasoso (LI et al., 2019).

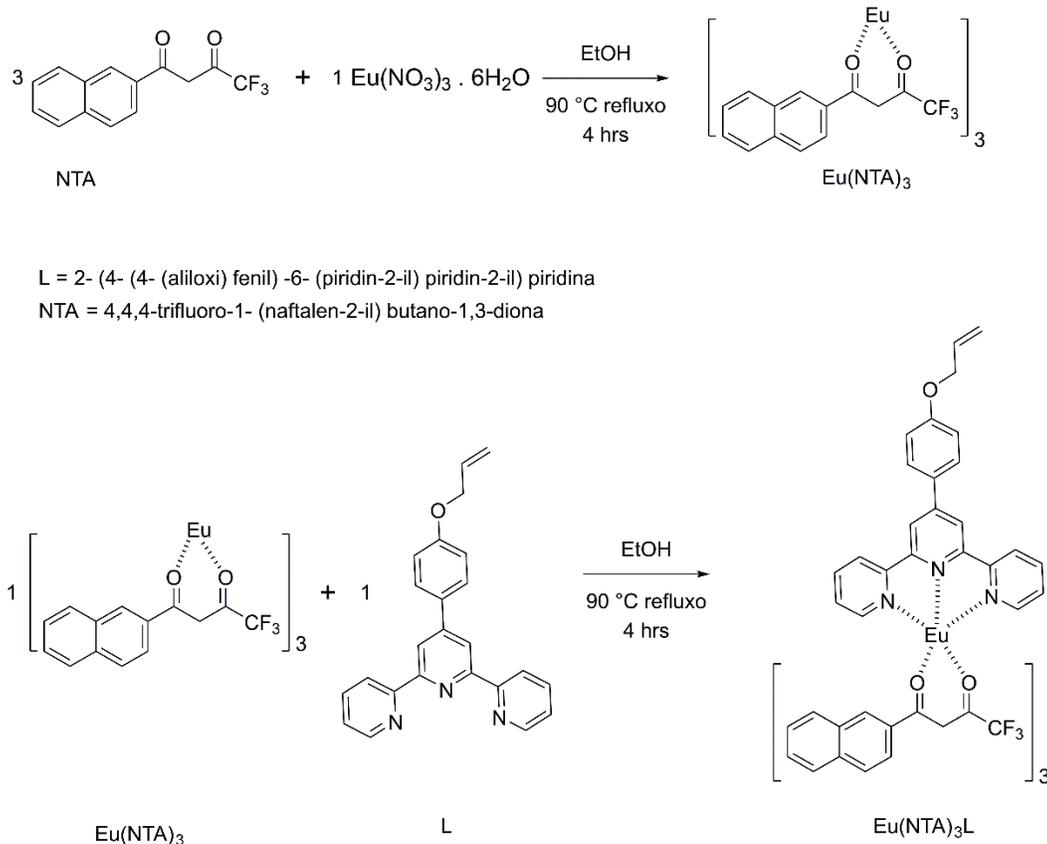


Figura 1.8: Representação estrutural do complexo de Európio sintetizado.

Abdel-Mottaleb e colaboradores (2018) demonstraram a síntese de complexos de coordenação utilizando sais de lantanídeos com ligantes espiroiranos em quantidades equimolares, aos quais foram submetidos a análises de espectroscopia de absorção e fluorescência, cinética e de solvatocromismo em diferentes solventes. Foram adicionados os íons Sm^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} solubilizados em 1,4-dioxano a uma solução incolor da molécula de espiroirano na forma espiro (SP), em que a mesma se tornou vermelha, indicando a formação de complexo entre os íons e a forma merocianina (MC) que pode ser utilizada como um ligante bidentado (Figura 1.9). Isso é possível pela presença de um grupo metoxi na posição *orto* em relação ao oxigênio do fenolato. Além disso, os autores estudaram, a utilização do polimetilmetacrilato com espiroiranos como

sensores ópticos para a identificação de solventes, de acordo com a polaridade (ABDEL-MOTTALEB et al., 2018).

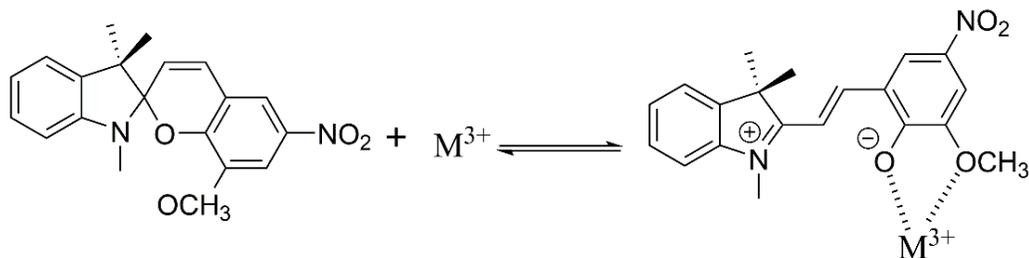


Figura 1.9: Reação de formação do complexo de lantanídeo (III) com espiropirano.

1.4. Espiropiranos

Dentre os ligantes que podem ser usados coordenados aos Lantanídeos destacam-se os espiropiranos, que por definição são: uma classe de moléculas orgânicas que possuem dois ciclos interligados por um átomo, geralmente um carbono quaternário. Tem-se que, quando expostos a radiação ultravioleta ou a aumento de temperatura, estes compostos isomerizam-se entre as formas merocianina (MC), que possui o anel aberto e coloração, e espiro (SP) de anel fechado e incolor (Figura 1.10). Essa isomerização ocorre pela clivagem da ligação C-O presente no anel seguido por uma rotação intramolecular tornando a MC uma molécula plana, em que há a formação de novas ligações duplas, aumentando assim a conjugação do sistema. Além disso, o isômero merocianina pode apresentar diferentes formas, sendo algumas delas a quinoidal (*cis* e *trans*) e a zwitteriônica (*cis* e *trans*) (Figura 1.11). Os isômeros *trans* são mais estáveis, uma vez que há uma menor repulsão intramolecular por parte dos elétrons, além disso há uma maior tendência de que ocorra uma ligação nesta, pois o fenolato se encontra com um menor impedimento espacial (ERCOLE; DAVIS; EVANS, 2010; KLAJN, 2014; SCARMAGNANI et al., 2008).

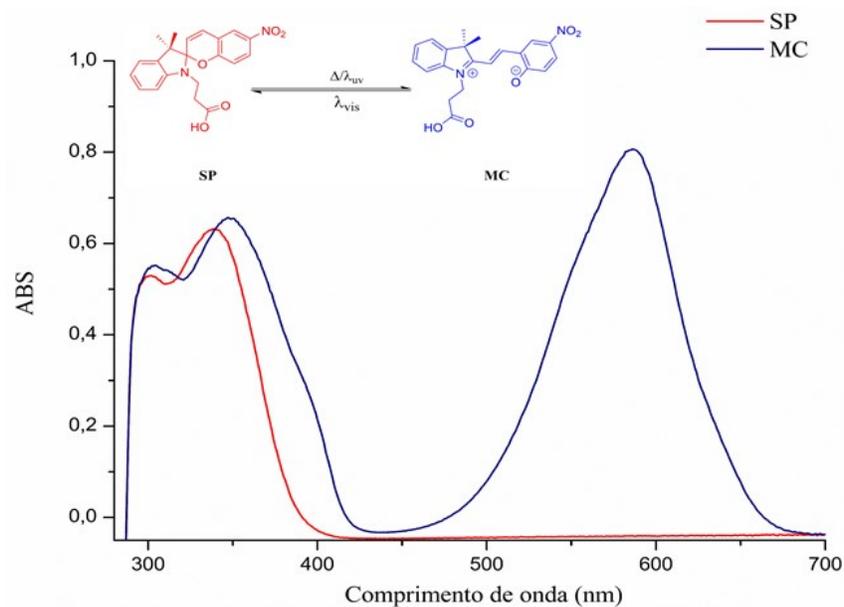


Figura 1.10: Espectro de absorção de uma molécula de espiropirano (SP) e seu isômero (MC) em THF.

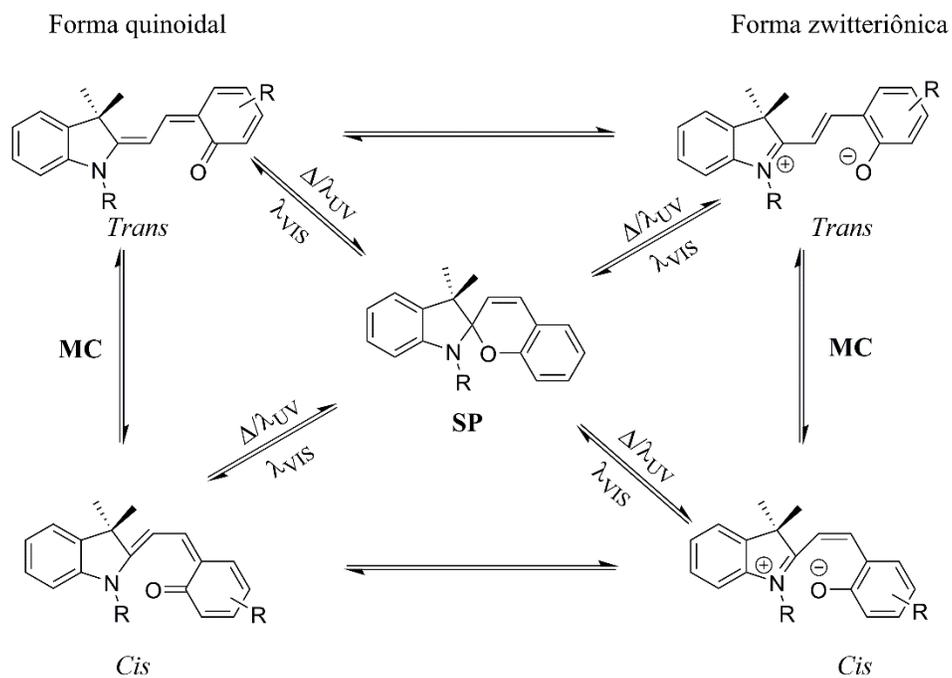


Figura 1.11: Equilíbrio presente entre algumas formas isoméricas dos espiropiranos.

O isômero MC possui uma banda característica na região do espectro visível com valores de $\lambda_{\text{máx}}$ entre 550 e 600 nm majoritariamente em solventes não polares. Essa banda pode ser explicada pela contribuição das formas zwitteriônica e quinoidal do isômero merocianina. Em meio apolar, tem-se que a forma quinoidal é preferencialmente estabilizada, diminuindo a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental resultando assim no efeito batocrômico (KLAJN, 2014). Por serem moléculas solvatocrômicas, os espiropiranos respondem de maneira diferente de acordo com o solvente utilizado, como foi comprovado por Tian e colaboradores em 2014. Nesse estudo foi realizada a análise do efeito solvatocrômico utilizando espiropiranos, em que a variação do solvente acarreta um deslocamento do λ máximo da molécula de MC. Com a utilização dos parâmetros de solubilidade de Hansen (que leva em conta a energia das forças intermoleculares, de dispersão e de ligação de hidrogênio), foi demonstrado que os fatores que majoritariamente interferem nesse deslocamento de $\lambda_{\text{máx}}$ são: a polaridade do solvente e as interações do tipo ligação de hidrogênio, já as forças de dispersão possuem uma maior contribuição nas variações de absorvâncias (se aumentam ou diminuem), devido a solvatação do isômero MC (TIAN; TIAN, 2014).

Foi comprovado por Balmond e colaboradores em 2016, que a presença de substituintes tanto no benzopirano quanto no indólio é responsável por alterar a capacidade que a molécula de espiropirano tem de responder a radiação UV. A presença do grupo NO_2 na parte benzopirano da molécula torna a mesma mais sensível a radiação UV, fazendo com que haja um aumento da instabilidade da ligação C-O, acarretando um aumento na resposta da molécula ao UV. (BALMOND et al., 2016). Além disso espiropiranos com substituintes nitro possuem um comportamento de solvatocromismo negativo, para as quais as bandas de absorção apresentam um deslocamento hipsocrômico à medida que a polaridade do solvente utilizado aumenta.

Além de possuírem espectros de absorção distintos (Figura 1.10), a notável diferença estrutural entre as formas isoméricas SP e MC acarreta uma vasta diferença de suas propriedades físico-químicas. Essas diferenças abrangem o aumento do momento de dipolo elétrico da forma MC (LEVITUS et al., 1997), além de outras. A separação de cargas presente no isômero MC é o fator responsável por causar um aumento no dipolo elétrico quando comparado com isômero SP. Esse fenômeno ocorre devido sua natureza zwitteriônica, podendo ser comprovada por cálculos computacionais e medidas de absorção eletro-ópticas de interferometria elétrica. As diferenças

estruturais entre os isômeros são responsáveis por propiciar um aumento do volume ocupado pela MC em comparação com a SP (KLAJN, 2014) Deve-se destacar ainda a capacidade do isômero MC coordenar-se à íons metálicos (BALDRIGHI et al., 2016; NATALI; SOLDI; GIORDANI, 2010), íons H^+ (SEILER et al., 2018), amino-ácidos (SHAO et al., 2010) e DNA (ANDERSSON et al., 2008).

Essas características fazem com que a união de Ln(III) com espiropiranos na formação de complexos de coordenação fotossensíveis, se torne algo promissor, assim como uma potencial aplicação dos mesmos no processo de catálise da hidrólise de organofosforados. Logo este trabalho investiga a formação de complexos metálicos com ligantes espiropiranos e a sua influência no processo de hidrólise de organofosforados.

1.5. Objetivos

1.5.1. Objetivos Gerais

Este trabalho tem como objetivo a síntese e caracterização de complexos de Lantanídeos com ligantes espiropiranos, cujo derivado ácido SPCOOH está representado na Figura 1.12, assim como a obtenção e caracterização de fibras poliméricas a partir de soluções de policaprolactona (PCL) com os mesmos a partir da técnica de eletrofiação.

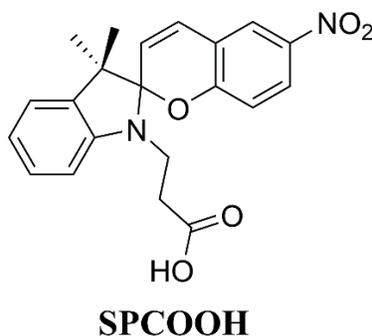


Figura 1.12: Representação estrutural do espiropirano SPCOOH na forma espiro (SP).

1.5.2. Objetivos Específicos

- Realizar a síntese dos cloretos e nitratos dos Lantanídeos: Európio, Érbio, Itérbio, Neodímio, Lantânio e Cério a partir dos seus respectivos óxidos.

- Sintetizar os complexos utilizando o espiropirano (SPCOOH), previamente sintetizado, com os sais dos metais de transição interna: Lantânio ($\text{La}(\text{NO}_3)_3$), Cério (CeCl_3 e $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$), Európio (EuCl_3 e $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$), Érbio (ErCl_3 e $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$), Itérbio (YbCl_3 e $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$) e Neodímio (NdCl_3 e $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$).
- Caracterizar os complexos por espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), espectroscopia eletrônica de absorção na região do ultravioleta e visível (UV-VIS) para todos os complexos e espectrometria de massas.
- Realizar o estudo solvatocrômico dos complexos em diferentes solventes.
- Realizar o estudo cinético de dissociação dos complexos em solução, para a verificação da estabilidade dos mesmos.
- Preparar fibras poliméricas monoaxiais de policaprolactona (PCL) com os complexos: EuMC e ErMC sintetizados.
- Preparar fibras poliméricas coaxiais utilizando o polímero polimetilmetacrilato (PMMA) na parte externa (*shell*) e na parte interna (*core*) uma solução contendo PCL e o complexo EuMC.
- Caracterizar as fibras poliméricas monoaxiais por meio de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura, medidas de ângulo de contato, análises térmicas (TGA, DTA) e espectroscopia eletrônica de emissão do estado sólido.
- Caracterizar as fibras poliméricas coaxiais por meio de medidas de ângulo de contato e MEV.
- Realizar o teste de catálise com a fibras monoaxial contendo o complexo de EuMC obtida.

CAPÍTULO 2
METODOLOGIA

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Todos os reagentes e solventes citados nesse capítulo foram adquiridos comercialmente e utilizados sem purificação prévia, a menos que indicado.

2.1. Obtenção dos sais de lantanídeos

Os Lantanídeos utilizados se encontravam na forma de óxidos (Ln_2O_3) e foram convertidos em sais com o objetivo de aumentar a sua reatividade. Para isso, eles foram suspensos em água destilada e em seguida, adicionou-se a esta suspensão alíquotas de solução de HCl (1 mol L^{-1}) ou HNO_3 (concentrado). Esse sistema foi mantido sob agitação constante a temperatura de $80 \text{ }^\circ\text{C}$ para a total solubilização do óxido do respectivo Lantanídeo e a obtenção de seus respectivos sais em solução aquosa. Por fim, essas soluções foram deixadas no dessecador para obtenção do sólido.

2.2. Síntese dos complexos de Lantanídeos

Para a síntese dos complexos é necessária a utilização de solventes anidros e atmosfera de gás nitrogênio, uma vez que a presença de água no meio reacional é responsável por diminuir o rendimento final. A descrição da reação geral (Figura 2.1) foi realizada de acordo com a literatura (MIGUEZ et al., 2020), utilizando 2 equivalente molares do espiropirano (SPCOOH) e 1 equivalente molar dos respectivos sais de Lantanídeos (descritos no item 1.5.2.) utilizando como solvente o THF, sob incidência de radiação UV (366 nm), agitação constante por uma hora e atmosfera de gás Nitrogênio. O ligante SPCOOH foi previamente solubilizado em THF anidro e deixado sob radiação UV por 15 minutos antes do começo da reação, com o objetivo de isomerizar a molécula da forma SP (mais estável no respectivo solvente) para a forma isomérica MC, mais reativa com os íons metálicos.

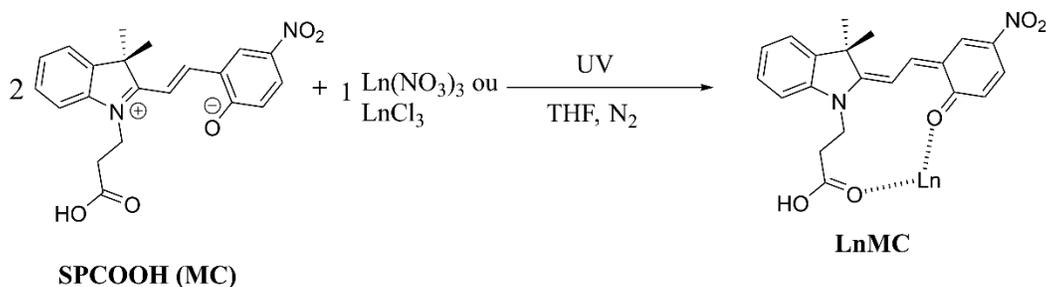


Figura 2.1. Esquema do processo de síntese dos complexos de Lantanídeos.

O processo de precipitação dos complexos foi realizado com a adição de éter etílico anidro gelado sob radiação UV por 15 minutos e centrifugado em seguida. Esse procedimento foi repetido por 3 ou 4 vezes e o sólido foi coletado em um frasco âmbar e armazenado em dessecador, para a obtenção do sólido dos complexos.

2.3. Espectroscopia Eletrônica de Absorção na Região do ultravioleta-visível

Os espectros de absorção na região do ultravioleta-visível dos complexos e do ligante foram obtidos empregando um espectrofotômetro da marca Varian, modelo Cary 50 Scan, com varredura entre 200 e 800 nm e resolução de 1,5 nm. Todas as medidas foram realizadas em solução, na UNIFEI, utilizando uma cubeta de quartzo de 1 mL e caminho ótico de 10 mm. A partir desta técnica foi possível a obtenção de informações a respeito das características eletrônicas dos complexos ao se comparar os máximos referentes as principais bandas de absorção deles com aquelas transições eletrônicas referentes ao ligante.

2.4. Espectroscopia vibracional na região infravermelho (FTIR-ATR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando um espectrofotômetro infravermelho com a técnicas de refletância atenuada total com transformada de Fourier (Perkin Elmer – Spectrum 100) para todos os complexos e para o ligante. Foram feitas 64 varreduras compreendidas entre 4000 e 650 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} e a temperatura ambiente. Todas as medidas foram realizadas na UNIFEI com as amostras no estado sólido, previamente secas.

Com esta técnica foi possível realizar a caracterização dos grupos funcionais presentes nos complexos, assim como o indício da coordenação do ligante aos centros metálicos. Além disso esta técnica foi utilizada para caracterizar as fibras poliméricas obtidas pela técnica de eletrofiação.

2.5. Espectrometria de Massas

As amostras foram solubilizadas, no escuro, em acetonitrila (J. T. Baker) em quantidade suficiente para se formar uma solução de concentração 1mg/mL. Posteriormente, as amostras foram analisadas em um espectrômetro de massa do tipo “*electrospray*” (ESI) triplo quadrupolo (Xevo TQ-S, Waters). O instrumento foi operado em polaridade positiva, no modo “*full scan*” e os seguintes parâmetros foram utilizados: i) fluxo de injeção da amostra = 5µL/min; ii) voltagem do capilar = 3,5 kV; iii) voltagem do cone = 20V; iv) temperatura do gás de dessolvatação = 550° C. Os espectros de massa adquiridos foram visualizados utilizando o software MassLynx (Waters).

2.6. Propriedades dos complexos

2.6.1. Cinética de dissociação

As cinéticas de dissociação dos complexos de Lantanídeos foram realizadas em solução utilizando o solvente orgânico acetonitrila anidro. As análises tiveram duração de 16 horas, período no qual foram realizadas em intervalos de 5 minutos, obtendo um total de 193 espectros por amostra. As cubetas foram mantidas lacradas durante as análises, com a temperatura do ambiente controlada em 22 ± 1 °C e com a ausência de luz externa. Os espectros foram obtidos utilizando o equipamento UV-VIS na UNIFEI (descrito no tópico 2.3).

2.6.2. Estudo solvatocrômico

Realizou-se um estudo da propriedade solvatocrômica dos complexos de coordenação obtidos: Lantânio (LaMC), Cério (CeMC), Itérbio (YbMC), Érbio (ErMC), Neodímio (NdMC) e Európio (EuMC), com os solventes: água, acetonitrila, metanol, etanol, isopropanol, dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), acetona, butanona e tetraidrofurano (THF). Amostras previamente pesadas foram adicionadas a tubos de ensaio contendo os solventes citados anteriormente, logo após a solubilização obtiveram-se os espectros no espectrofotômetro de UV-VIS da UNIFEI, em que as concentrações utilizadas estão representadas na Tabela 2.1 abaixo.

Tabela 2.1: Concentrações em mol L⁻¹ referentes aos solventes utilizados no estudo de solvatocromismo para os complexos.

	EuMC	LaMC	CeMC	ErMC	NdMC	YbMC
água	-	1,49 x 10 ⁻⁴	1,79 x 10 ⁻⁴	2,06 x 10 ⁻⁴	1,89 x 10 ⁻⁴	-
metanol	3,66 x 10 ⁻⁵	6,63 x 10 ⁻⁵	4,76 x 10 ⁻⁵	2,12 x 10 ⁻⁵	5,50 x 10 ⁻⁵	8,19 x 10 ⁻⁵
etanol	1,36 x 10 ⁻⁴	1,21 x 10 ⁻⁴	1,34 x 10 ⁻⁴	5,44 x 10 ⁻⁵	1,41 x 10 ⁻⁴	2,42 x 10 ⁻⁴
isopropanol	1,74 x 10 ⁻⁴	-	-	1,87 x 10 ⁻⁴	1,80 x 10 ⁻⁴	1,90 x 10 ⁻⁴
acetonitrila	5,23 x 10 ⁻⁵	1,31 x 10 ⁻⁴	2,23 x 10 ⁻⁴	6,19 x 10 ⁻⁵	4,45 x 10 ⁻⁵	8,07 x 10 ⁻⁵
DMSO	1,44 x 10 ⁻⁵	2,61 x 10 ⁻⁵	4,76 x 10 ⁻⁵	7,81 x 10 ⁻⁵	2,86 x 10 ⁻⁵	4,42 x 10 ⁻⁵
DMF	2,69 x 10 ⁻⁵	1,34 x 10 ⁻⁵	4,28 x 10 ⁻⁵	1,79 x 10 ⁻⁵	2,16 x 10 ⁻⁵	4,99 x 10 ⁻⁵
acetona	1,81 x 10 ⁻⁴	3,48 x 10 ⁻⁵	1,17 x 10 ⁻⁴	3,70 x 10 ⁻⁵	2,03 x 10 ⁻⁵	7,50 x 10 ⁻⁵
butanona	1,59 x 10 ⁻⁴	1,66 x 10 ⁻⁴	1,74 x 10 ⁻⁴	2,39 x 10 ⁻⁵	5,22 x 10 ⁻⁵	9,29 x 10 ⁻⁵
THF	1,36 x 10 ⁻⁴	1,21 x 10 ⁻⁴	-	4,13 x 10 ⁻⁵	1,91 x 10 ⁻⁴	3,02 x 10 ⁻⁵

2.7. Análise de fluorescência

A técnica de espectroscopia de emissão foi utilizada para verificar a propriedade de fluorescência das fibras obtidas. Os espectros de emissão das fibras incorporadas com complexos foram obtidos utilizando um fluorímetro (Cary Eclipse) localizado no Departamento de Química da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), em que o módulo utilizado para amostras líquidas foi substituído pelo módulo para amostras sólidas. A varredura realizada na obtenção dos espectros compreendeu de 450-700 nm, sendo o λ utilizado na excitação foi de 450 nm. Além disso, foram obtidos espectros antes e após a exposição das fibras a radiação UV.

2.8. Obtenção das fibras poliméricas monoaxiais

As fibras poliméricas foram obtidas pela técnica de eletrofiação, no Laboratório de Sistemas Poliméricos e Supramoleculares (LSPS) da UNIFEI. O equipamento é composto por uma bomba de infusão (Harvard Apparatus PHD 2000 Infusion) e de um gerador de alta tensão (Gamma High Voltage) e acessórios como bico injetor e placa coletora. Sua representação esquemática é apresentada na Figura 2.2.

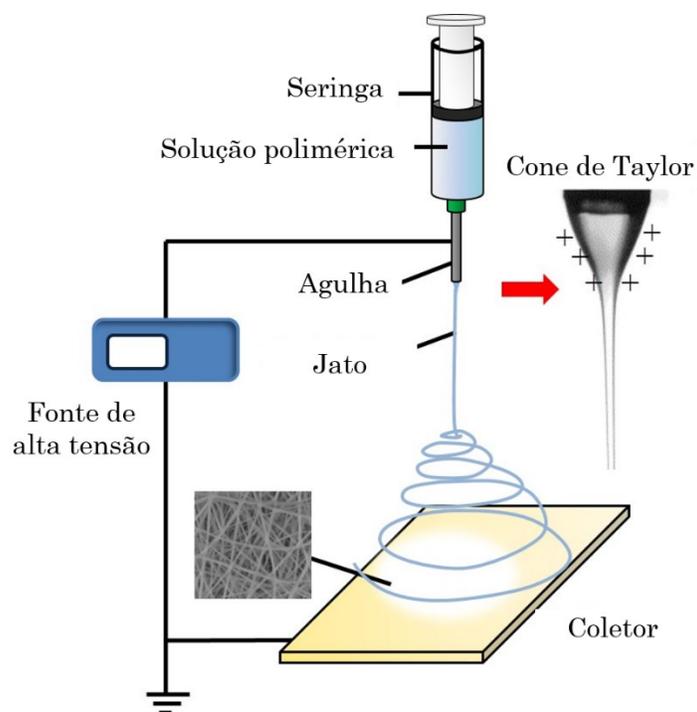


Figura 2.2: Representação de um equipamento de eletrofição (Figura adaptada de www.weistron.com/electrospinning-tech/).

Para a formação das fibras, o polímero policaprolactona (Figura 2.3) foi solubilizado em uma mistura de solventes, utilizando CH_2Cl_2 e DMF na proporção 8,5/1,5, mantendo a concentração do mesmo em 30% (m/v). Em seguida os complexos de EuMC e de ErMC foram adicionados às soluções nas concentrações de 3 e 1 % (m/m), respectivamente. Os parâmetros utilizados na obtenção das fibras estão descritos na Tabela 2.2.

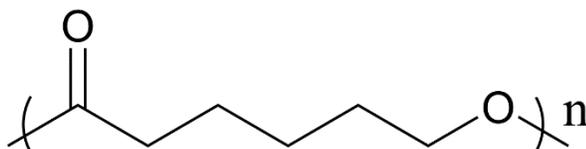


Figura 2.3: Representação da fórmula estrutural da policaprolactona.

Tabela 2.2: Parâmetros utilizadas na eletrofiação para os complexos ErMC e EuMC utilizando como polímero a policaprolactona.

Parâmetros	PCL-ErMC (1 %)	PCL-EuMC (3 %)
Altura / cm	18	20
Fluxo / mL/h	2,0	1,0
Tensão / kV	20	15

2.9. Obtenção das fibras poliméricas coaxiais

As fibras coaxiais, ou *core-shell*, também foram preparadas utilizando o equipamento de eletrofiação descrito no tópico anterior localizado no LSPS, com a utilização de uma bomba de infusão a mais e uma agulha de injeção coaxial, ao invés de uma agulha de injeção monoaxial, como o utilizado anteriormente. Foram preparadas duas soluções para a formação das mesmas: sendo uma de PMMA (Figura 2.4) (100 kDa) 30 % (m/v), utilizando os solventes DMF e THF na proporção 7/3, que foi utilizada para a parte externa (*shell*), e a outra de PCL 30 % (m/v), utilizando os solventes CH₂Cl₂ e DMF na proporção 8,5/1,5 que foi utilizada na parte interna (*core*). Após a completa solubilização do PCL, o complexo de EuMC foi adicionado na concentração de 3 % (m/m) em relação a massa de polímero. Além disso foi obtida uma fibra sem a adição do complexo ao PCL (PMMA_PCL), com o intuito de se ter uma fibra controle para a utilização do teste de catálise. Os parâmetros utilizados estão representados na Tabela 2.3.

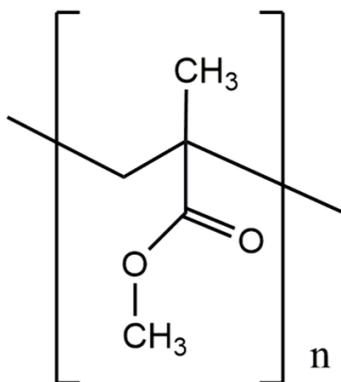


Figura 2.4: Representação da fórmula estrutural do polimetilmetacrilato.

Tabela 2.3: Parâmetros utilizadas na obtenção da fibra coaxial

Parâmetros	PMMA	PCL-EuMC (3%)
Altura / cm	18	18
Fluxo / mL/h	1,0	0,5
Tensão / kV	18	18

2.10. Caracterização das fibras obtidas

2.10.1. Microscopia eletrônica de varredura

A técnica de Microscopia Eletrônica de varredura foi utilizada a fim de se obter imagens em alta resolução para analisar a morfologia das fibras de PCL incorporadas com os complexos de Lantanídeos. As micrografias foram obtidas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG), sendo que a tensão utilizada foi de 10 kV e as amostras foram recobertas com 10 nm de carbono.

Porém, as imagens obtidas para as fibras coaxiais foram obtidas no Laboratório de Microscopia Avançada da Universidade Paulista (UNESP), utilizando um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo frio (FE-SEM; JEOL modelo 7500F) com a tensão utilizada de 2 kV, com corrente de 10 μ A, sonda de corrente de 9, distancia de trabalho de 7,7 mm, modo de imagem de elétron secundário (SE) e ampliação de 100.000x (1 pixel = 0,935 nm) (BARRETO; TITA; ORLANDI, 2019)

2.10.2. Análise Termogravimétrica

A análise termogravimétrica é responsável por analisar a perda de massa de uma determinada amostra em decorrência do aquecimento dela, gerando um gráfico de porcentagem de massa em função da temperatura. Os resultados são obtidos com a utilização de uma balança extremamente sensível, em que qualquer mudança na massa do composto decorrente de uma variação de é detectada na balança.

As análises foram realizadas em um equipamento DTG-60 Shimadzu, localizado no laboratório de análise térmica do Departamento de Química da UFMG, utilizando um cadinho de

alumina, sob atmosfera de ar sintético (50 mL min^{-1}), na faixa de temperatura de 25-600 °C em uma rampa de aquecimento de 5 °C min^{-1} .

2.10.3. Análise de ângulo de contato

A análise do ângulo de contato leva em consideração a medida do ângulo tangente formado entre a gota e a superfície, em que ele varia de acordo com a interação entre a água e o material, fornecendo assim informações a respeito da hidrofobicidade e da hidrofiliabilidade do mesmo. Foram realizadas 10 medidas do ângulo de contato entre a gota da água (volume de $10 \mu\text{L}$) e as superfícies das fibras poliméricas. As análises foram realizadas em um aparelho Krüss GmbH Germany, modelo DO4010 localizado na central analítica da UNIFEI, a partir dos ângulos obtidos, a média e o desvio padrão foram calculados a partir da média dos valores obtidos.

2.10.4. Teste de lixiviação

O teste de lixiviação foi realizado utilizando as duas fibras utilizadas: PMMA_PCL-EuMC, PCL-EuMC e a solução tampão HEPES. Foram medidas massas de 0,005 g de cada uma das fibras e as mesmas foram adicionadas a uma cubeta de quartzo de 3 mL, contendo a solução tampão. As análises tiveram duração de 16 horas, em que foi realizada uma medição a cada 5 minutos, totalizando 193 espectros. As cubetas foram mantidas lacradas e com ausência de luz externa. Os espectros foram obtidos utilizando o equipamento UV-VIS na UNIFEI (descrito no tópico 2.3).

2.11. Estudo da degradação do bis-(2,4-dinitrofenilfosfato)

Com o auxílio de um bisturi cortou-se um pedaço da fibra de PCL-EuMC (3%) de massa 0,1069g e reservou-a. Em seguida foi adicionado 15 mL da solução tampão (HEPES) de concentração 100 mM, na célula de reação a fim de se manter o pH em 8, logo após a fibra foi mantida sob radiação UV por 15 minutos e inserida no sistema, por fim foi acrescentado $50 \mu\text{L}$ do substrato bis-(2,4-dinitrofenilfosfato) (BDNPP). Em outra célula foi adicionado apenas a solução tampão e o substrato, a fim de se realizar o branco, a temperatura do sistema foi mantida a 25 °C e o mesmo foi protegido da radiação de luz externa.

O processo de degradação do BDNPP foi acompanhado através da técnica de espectroscopia de UV. O sistema utilizado consiste em: uma célula de reação (com temperatura controlável) acoplada a uma bomba peristáltica (Gilson Miniplus 3) e a um espectrofotômetro de UV-VIS (Figura 2.5). Todas as análises foram realizadas no Departamento de Química da UFMG.

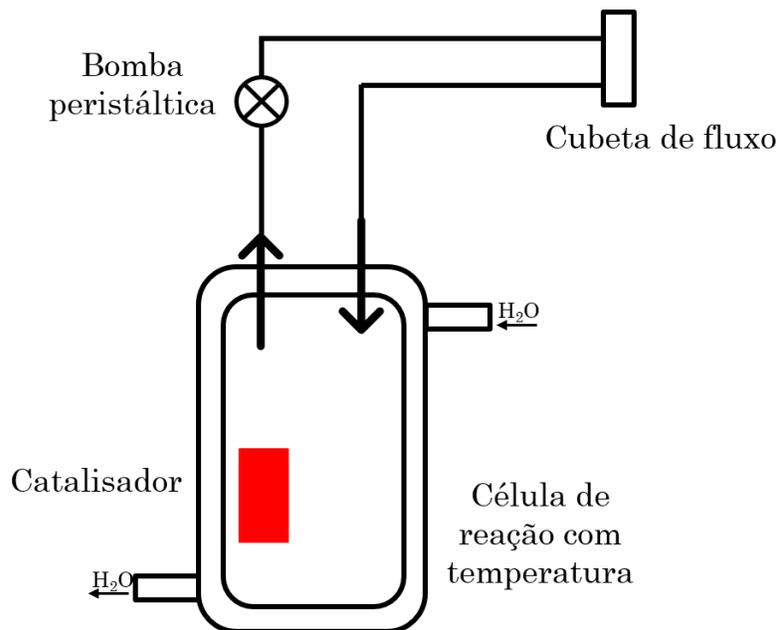


Figura 2.5: Sistema em fluxo utilizado no acompanhamento da reação de degradação do BDNPP.

CAPÍTULO 3
RESULTADOS E DISCUSSÕES

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Síntese dos complexos

A nomenclatura dos complexos se deu através da junção entre a sigla referente ao Lantanídeo utilizado, e a sigla MC referente ao isômero merocianina do espiropirano. A Tabela 3.1 apresenta: todos os Lantanídeos utilizados, seus íons, a abreviatura do complexo, a fórmula molecular utilizada para o cálculo de rendimento e os rendimentos obtidos.

Tabela 3.1: Lantanídeos utilizados, seus respectivos íons, abreviatura dos complexos, a fórmula molecular utilizada no cálculo de rendimento e os rendimentos obtidos.

Lantanídeo	Íon	Complexo	Fórmula molecular	Rendimento (%)	Cor
Cério	Ce ³⁺	CeMC	CeMC ₂	79	Vermelho
Lantânio	La ³⁺	LaMC	LaMC ₂	87	Vermelho
Európio	Eu ³⁺	EuMC	EuMC ₂	29	Vermelho
Neodímio	Nd ³⁺	NdMC	NdMC ₂	81	Vinho
Ítérbio	Yb ³⁺	YbMC	YbMC ₂	67	Laranja
Érbio	Er ³⁺	ErMC	ErMC ₂	37	Vermelho

Primeiramente o ligante SPCOOH foi solubilizado em THF anidro e foi deixado sob radiação UV (365 nm) por aproximadamente 10 minutos, com o intuito de se obter seu isômero MC, que pôde ser evidenciado através da mudança de coloração da solução, de uma solução transparente para uma roxa. Logo após foi realizada a adição do sal do Lantanídeo, também previamente solubilizado em THF anidro e incolor, apenas os sais de Nd e de Er não foram incolores, e foi possível notar a mudança imediata na coloração da solução, de acordo com o sal utilizado (Tabela 3.1). Esta mudança na coloração observada é um indicativo macroscópico da ocorrência de reação química, na qual é esperado que o ligante MC tenha se coordenado ao íon metálico. Cada produto obtido foi adicionado à éter etílico anidro gelado, além disso eles foram submetidos a radiação UV (365 nm), a fim de se induzir o processo de precipitação dos compostos de coordenação (F. REIS et al., 2020; MIGUEZ et al., 2019, 2020). Os sólidos foram centrifugados e o processo foi repetido de 3 a 4 vezes, juntamente com a adição de éter etílico. Estes então, após secos, foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do UV-vis, espectroscopia

de absorção na região do infravermelho (FTIR) utilizando o método de reflectância total atenuada e espectrometria de massas.

3.1.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Esta técnica foi utilizada com o intuito de se verificar as alterações nas bandas referentes ao complexo em comparação com o ligante livre, pelo aparecimento de novas bandas que comprovam a complexação do ligante ao centro metálico ou ainda deslocamento desses modos vibracionais. Os espectros referentes aos espectros do complexo de EuMC e do ligante SPCOOH estão representados na Figura 3.1

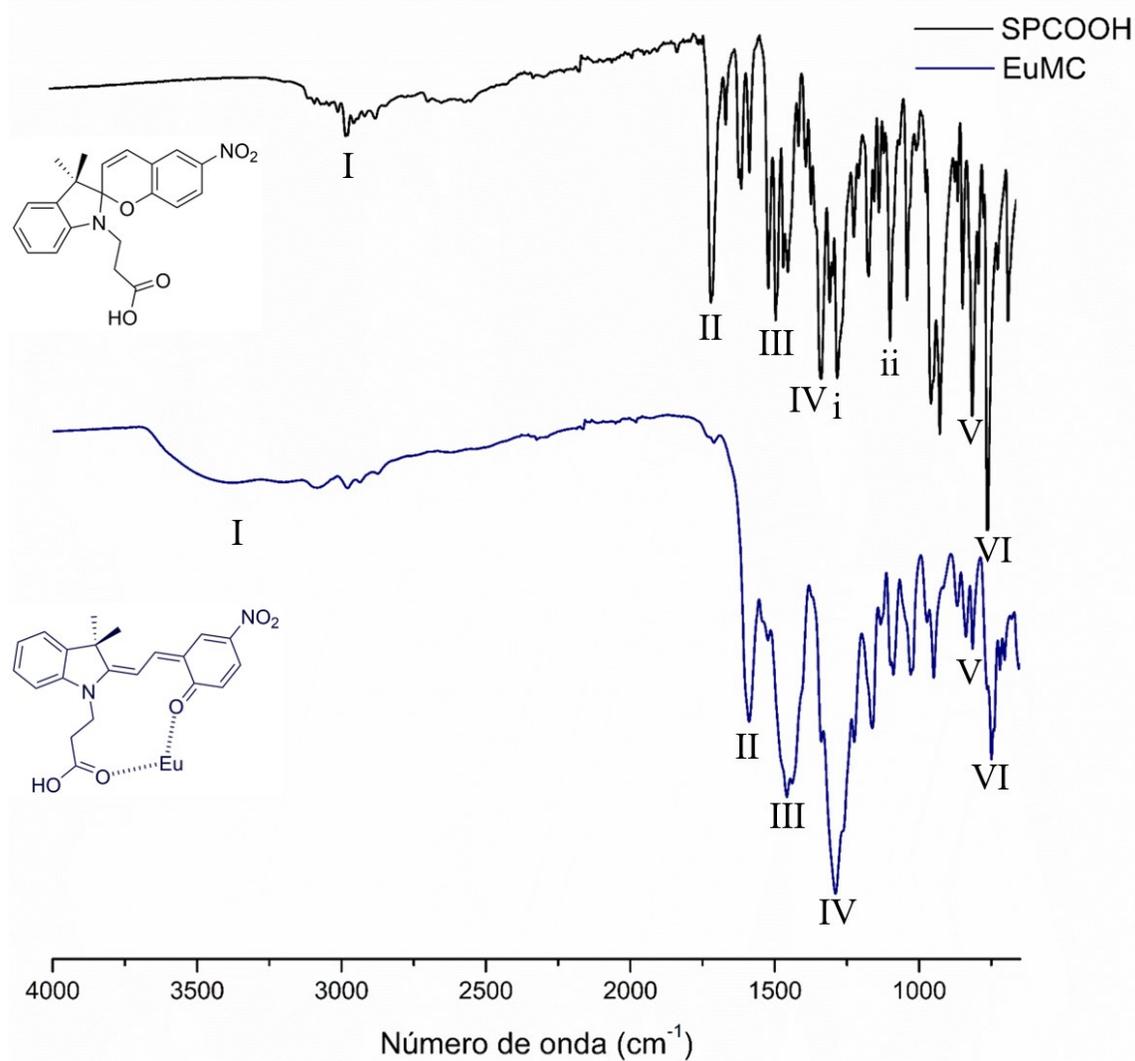


Figura 3.1: Espectros de absorção na região do infravermelho do SPCOOH (curva preta) e EuMC (curva azul)

Na análise do espectro de infravermelho referente ao ligante SPCOOH, observa-se em 3000 cm^{-1} (I) uma banda serrilhada referente ao estiramento (ν) O-H da hidroxila do ácido carboxílico, já a banda em 1710 cm^{-1} (II) pode ser atribuída ao estiramento (ν) C=O da carbonila do ácido carboxílico. As bandas em III e IV (1483 e 1328 cm^{-1}) são referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do agrupamento NO_2 ($\nu\text{NO}_{2\text{ass}}$ e $\nu\text{NO}_{2\text{sim}}$), observam-se também duas bandas em 1234 e 1091 cm^{-1} (i e ii) que são referentes aos estiramentos assimétricos e simétricos da ligação C-O-C de éteres (ν_{ass} e ν_{sim} C-O-C). Já as bandas em 802 e 749 cm^{-1} (V e VI) são referentes aos estiramentos (ν) de dois e quatro hidrogênios adjacentes (C-H) respectivamente, dos dois anéis aromáticos da molécula. Os resultados obtidos estão de acordo com a literatura (DE SOUSA et al., 2010; MIGUEZ et al., 2019).

Já ao se analisar o espectro de infravermelho para o complexo EuMC tem-se que há uma banda na região de 3400 cm^{-1} (I) que pode ser atribuída ao estiramento (ν) referente a ligação O-H do ácido carboxílico ou a presença de água. Em (II) há o estiramento (ν) em 1590 cm^{-1} referente a ligação C=O da carbonila do complexo, dando ênfase que houve um deslocamento batocrômico em relação a banda referente a carbonila no ligante (1710 cm^{-1}). As bandas em III e IV (1465 e 1292 cm^{-1}), são referentes aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo nitro ($\nu\text{NO}_{2\text{ass}}$ e $\nu\text{NO}_{2\text{sim}}$), onde foi possível notar que elas também sofreram um leve deslocamento, quando comparadas com as mesmas bandas do ligante (1483 e 1328 cm^{-1}). Por fim, tem-se que as bandas em V e VI (816 e 750 cm^{-1}) são referentes aos estiramentos (ν C-H) de dois e quatro hidrogênios adjacentes dos dois anéis aromáticos da molécula, e foi possível notar que esses estiramentos não sofreram uma grande variação se comparados com os ligantes (802 e 749 cm^{-1} respectivamente).

Os espectros para os complexos restantes (YbMC, ErMC, NdMC, CeMC e LaMC) estão representados na Figura 3.2, e suas bandas características (assim como os referentes ao EuMC e o SPCOOH) estão assinaladas na Tabela 3.2. É possível notar a similaridade nos deslocamentos observados para os estiramentos $\nu\text{C}=\text{O}$, $\nu\text{NO}_{2\text{ass}}$ e $\nu\text{NO}_{2\text{sim}}$ observados na comparação do ligante com o complexo EuMC. Além disso, tem-se que não há variações significativas entre os espectros da Figura 3.2 e o espectro da Figura 3.1, algo que era esperado, uma vez que há apenas a variação do centro metálico e o ligante é mantido o mesmo.

Tabela 3.2: Valores de número de onda em cm^{-1} referente as bandas dos complexos e do ligante.

Compostos							
Estiramentos	SPCOOH	LaMC	CeMC	EuMC	ErMC	YbMC	NdMC
νOH	3000	3400	3400	3400	3400	3400	3400
$\nu\text{C=O}$	1710	1597	1602	1590	1607	1603	1600
$\nu\text{NO}_{2\text{ass}}$	1483	1444	1460	1465	1471	1457	1454
$\nu\text{NO}_{2\text{sim}}$	1328	1291	1297	1292	1289	1294	1290
$\nu_{\text{ass}}\text{C-O-C (éter)}$	1234						
$\nu_{\text{sim}}\text{C-O-C (éter)}$	1091						
$\nu\text{ 2 H's}$	802	835	838	816	815	838	837
$\nu\text{ 4 H's}$	749	743	746	750	743	748	749

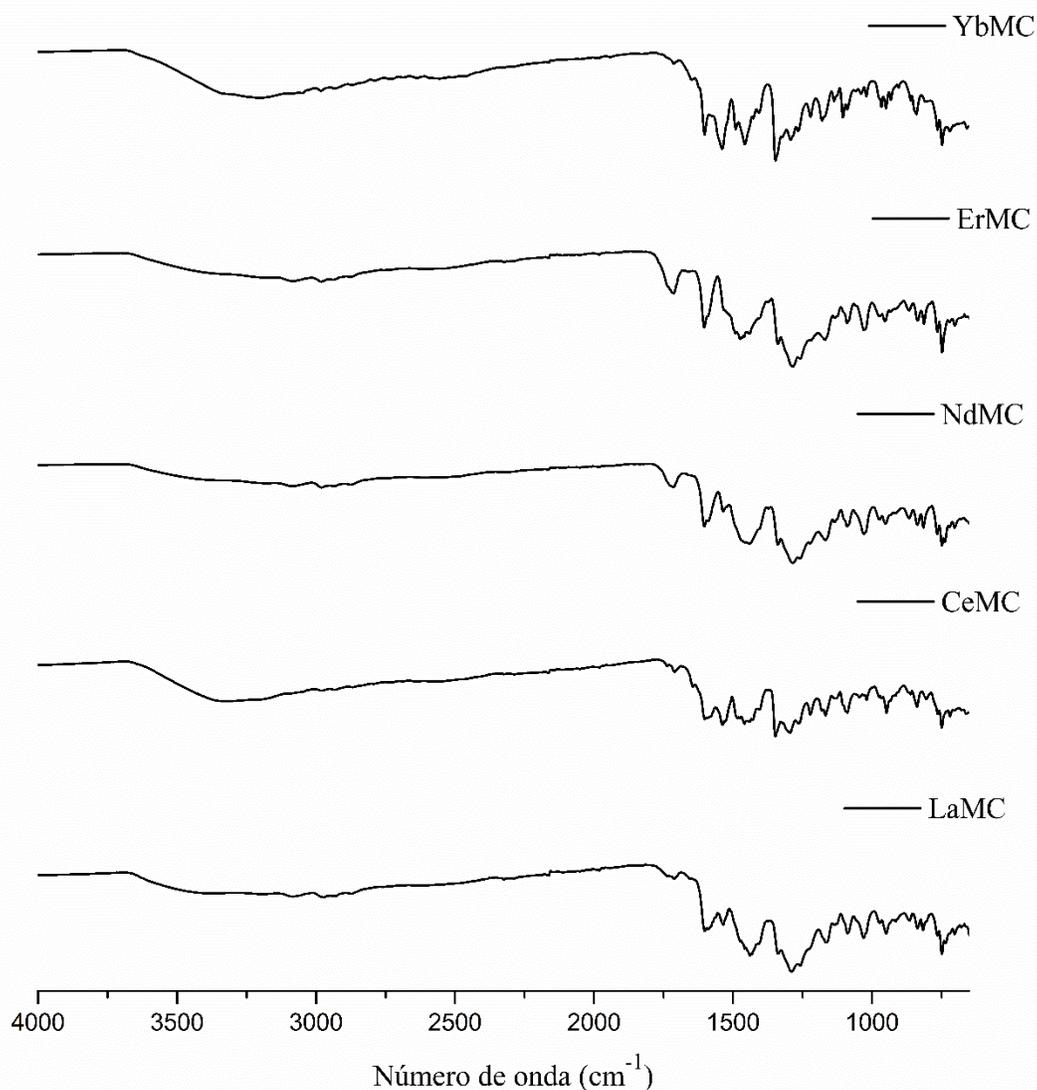


Figura 3.2: Espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos de lantanídeos com ligantes espiropirano.

Tendo em vista o deslocamento batocrômico observado ao se comparar a banda referente a carbonila do ligante com a dos complexos e de acordo com outros trabalhos presentes na literatura (ABDEL-MOTTALEB et al., 2018; CANTO et al., 2012; MIGUEZ et al., 2019), um possível modo de coordenação é apresentado na Figura 3.3.

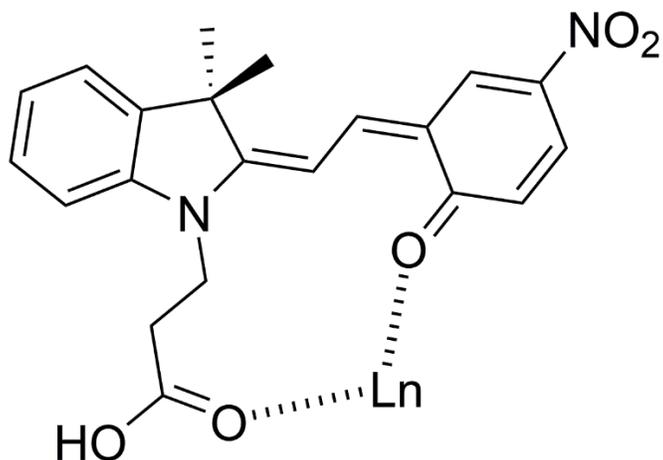


Figura 3.3: Representação da proposta do modo de coordenação para um ligante merocianina em um complexo geral LnMC.

3.1.2. Espectroscopia de absorção na região do UV-vis

A técnica de espectroscopia de absorção na região do UV-vis foi utilizada para fornecer informações a respeito da formação dos complexos de coordenação, assim como os aspectos a respeito da ligação metal-ligante, essas informações são obtidas ao se comparar os máximos das bandas predominantes dos compostos estudados. Dando ênfase no deslocamento observado ao se analisar as bandas de absorção do ligante livre MC em comparação com o complexo. Os espectros de absorção do complexo EuMC, do ligante (forma SP e MC) e do íon Eu^{3+} estão representados na Figura 3.4.

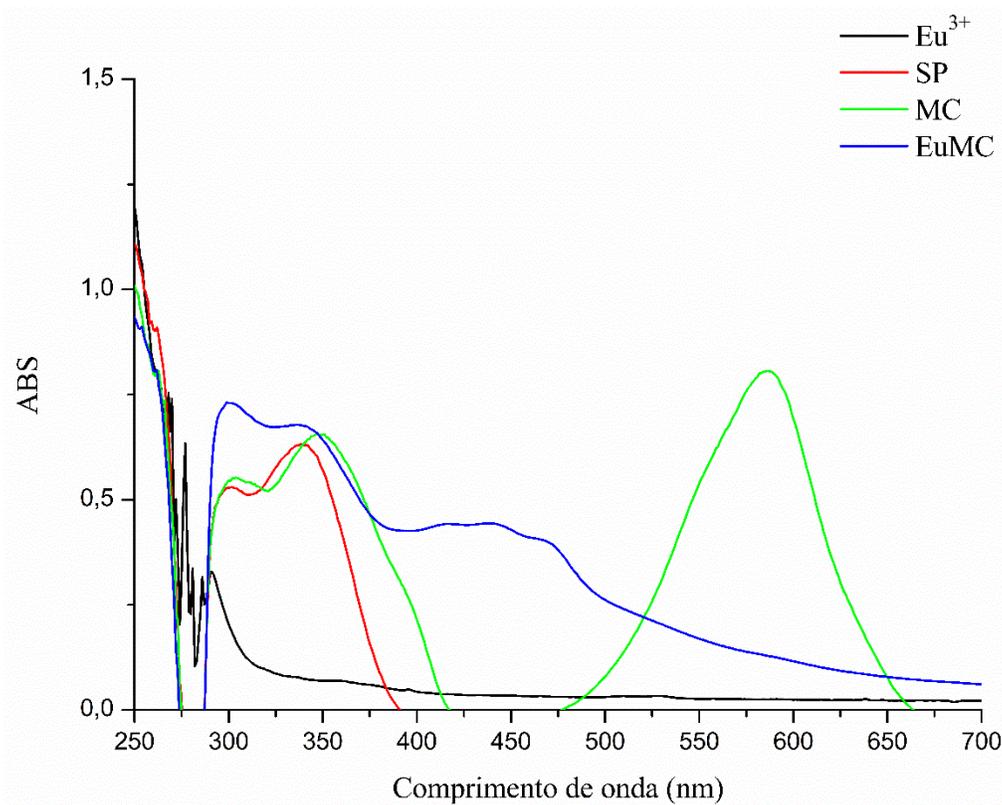


Figura 3.4: Espectros de absorção do complexo EuMC, dos isômeros da espiro e do sal de európio utilizado solubilizados em THF.

Com base na análise dos espectros apresentados acima, tem-se que é possível notar que houve um grande deslocamento ao se comparar as bandas presentes no visível do complexo (curva azul) com a da merocianina (curva verde), há um deslocamento hipsocrômico de 113 nm, algo que corrobora com os deslocamentos observados na análise de infravermelho, indicando que houve a reação de complexação. Ao se analisar a curva vermelha, referente ao ligante na forma SP, nota-se a ausência de bandas na região do visível, e a presença de bandas na região do UV, estas que são comuns a molécula SPCOOH e podem ser observadas no espectro da MC, geralmente essas bandas são referentes ao anel indólico da molécula, que durante o processo de isomerização permanece inalterado.

Ao se analisar os espectros para os outros complexos (Figuras 3.5 a 3.9), tem-se que podem ser feitas as mesmas comparações que as realizadas para o complexo EuMC. Dando ênfase no deslocamento hipsocrômico da banda dos complexos ao ser comparada com a do ligante na forma MC, que pode ser observado em todos eles, com pequenas alterações nos valores observados ao

se variar o centro metálico e o solvente (em todos utilizou-se THF, com exceção do CeMC, que foi feito em DMF, por questões de solubilidade do sal). Além disso é possível notar a presença de um ombro, na parte do visível de alguns espectros, que coincide com o espectro do ligante MC livre, o que pode ser um indício de resquício do ligante, ou seja, todo o ligante não foi complexado ao centro metálico. Os valores dos máximos das bandas dos complexos e dos ligantes estão representados na Tabela 3.3.

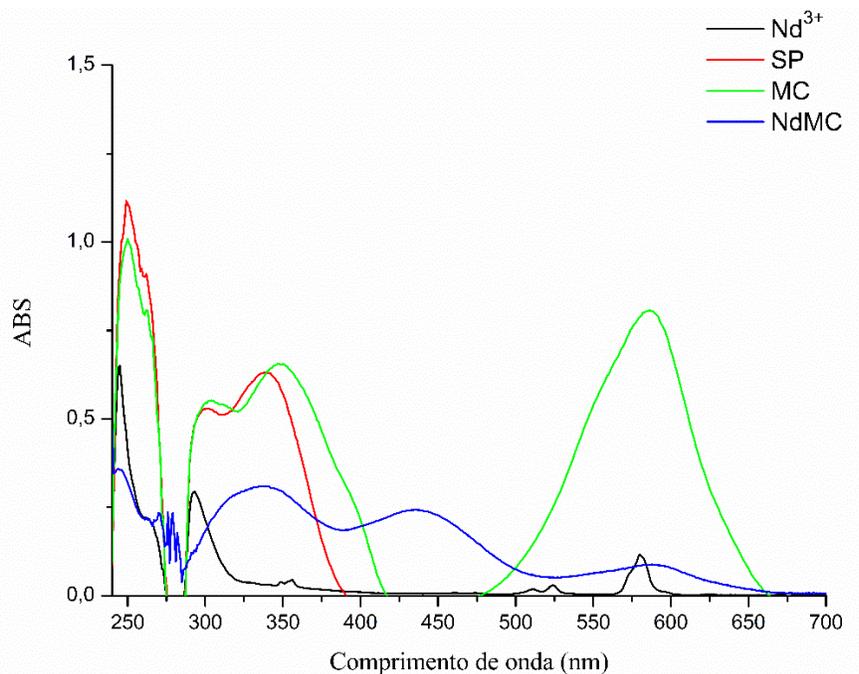


Figura 3.5: Espectros de absorção do complexo NdMC, dos isômeros da espiro e do sal de neodímio utilizado solubilizados em THF.

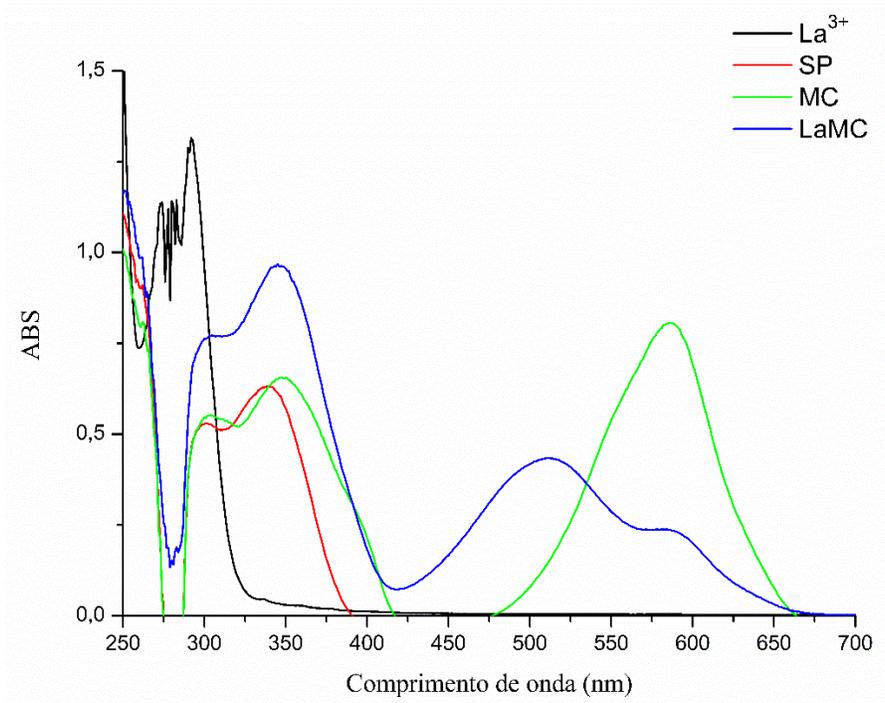


Figura 3.6: Espectros de absorção do complexo LaMC, dos isômeros da espiro e do sal de lantânio utilizado solubilizados em THF.

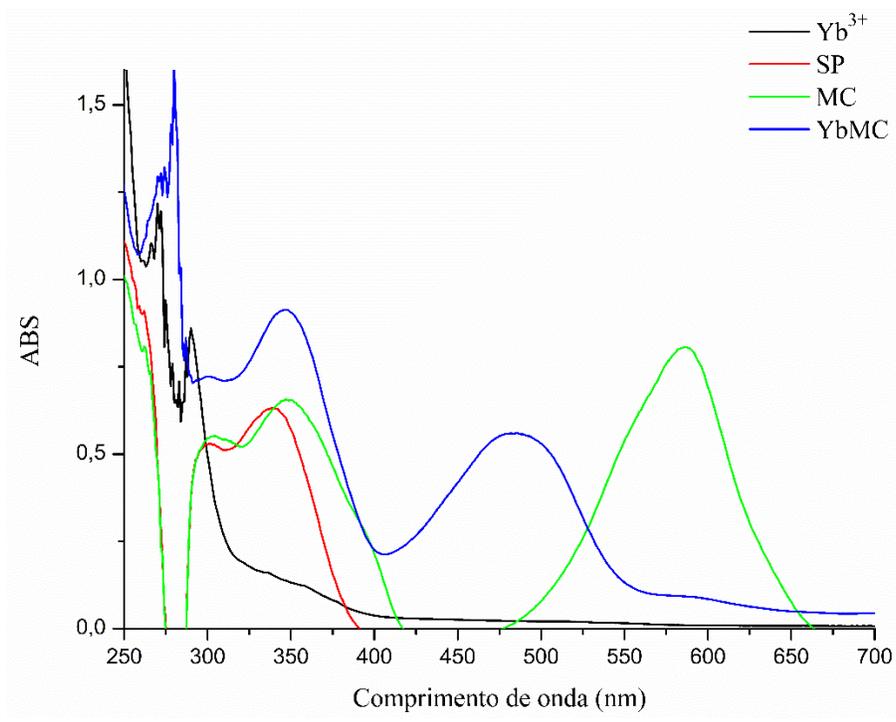


Figura 3.7: Espectros de absorção do complexo YbMC, dos isômeros da espiro e do sal de íterbio utilizado solubilizados em THF.

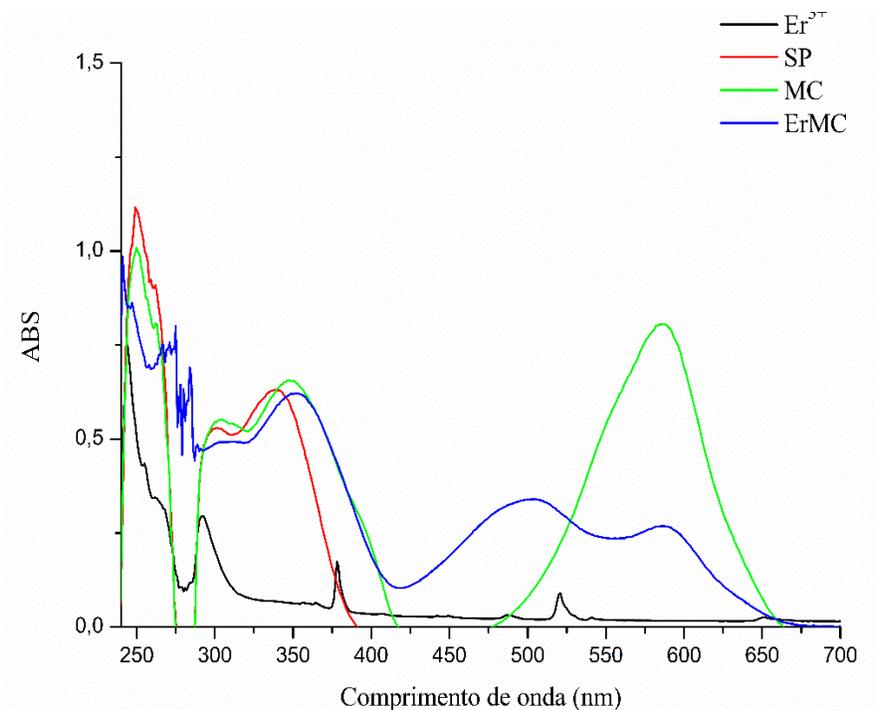


Figura 3.8: Espectros de absorção do complexo ErMC, dos isômeros da espiro e do sal de érbio utilizado solubilizados em THF.

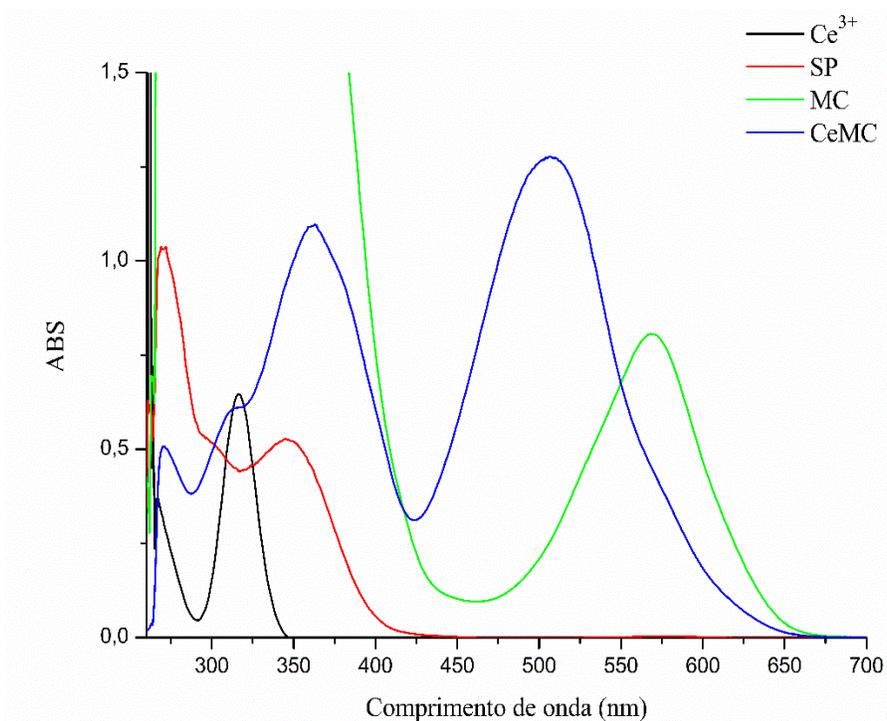


Figura 3.9: Espectros de absorção do complexo CeMC, dos isômeros da espiro e do sal de cério utilizado solubilizados em DMF.

Tabela 3.3: Valores dos máximos em nm referente as bandas do ligante MC e dos complexos no visível.

	Complexo	MC	$\Delta\lambda$
LaMC	513	585	72
CeMC	507	566	59
ErMC	501	586	85
YbMC	484	585	101
NdMC	438	585	147

Bandas estreitas na região do visível puderam ser observadas para os sais de neodímio e de érbio, que são referentes as transições eletrônicas $f-f$, que são responsáveis por formarem acoplamentos spin-orbita fracos e fracas interações com os ligantes nitratos (NO_3^-), o que está de acordo com a literatura, uma vez que os lantanídeos que são esperados a apresentação de coloração são: Nd^{3+} , Er^{3+} e o Pr^{3+} (COTTON, 2006).

3.1.3. Espectrometria de Massas

Os espectros de massas para os complexos: EuMC, CeMC, ErMC e NdMC estão apresentados nas Figuras 3.10 - 3.13 abaixo, para os quais os picos mais relevantes e que puderam ser correlacionados com estruturas químicas estão destacados nas mesmas e são também indicados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Valores dos picos de íon molecular encontrados para os complexos EuMC, CeMC, ErMC e NdMC.

	EuMC	CeMC	ErMC	NdMC
$\text{Ln}(\text{MC})_2$	911,8	900,8	926,8	906,4
$[\text{Ln}(\text{MC})_2(\text{NO}_3)_3]$	1097,8	---	---	---
$\text{Ln}(\text{MC})_3$	---	1281	1307,2	1287,2
$[\text{Ln}(\text{MC})_3(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NO}_3)]^{2+}$	1390	---	---	---

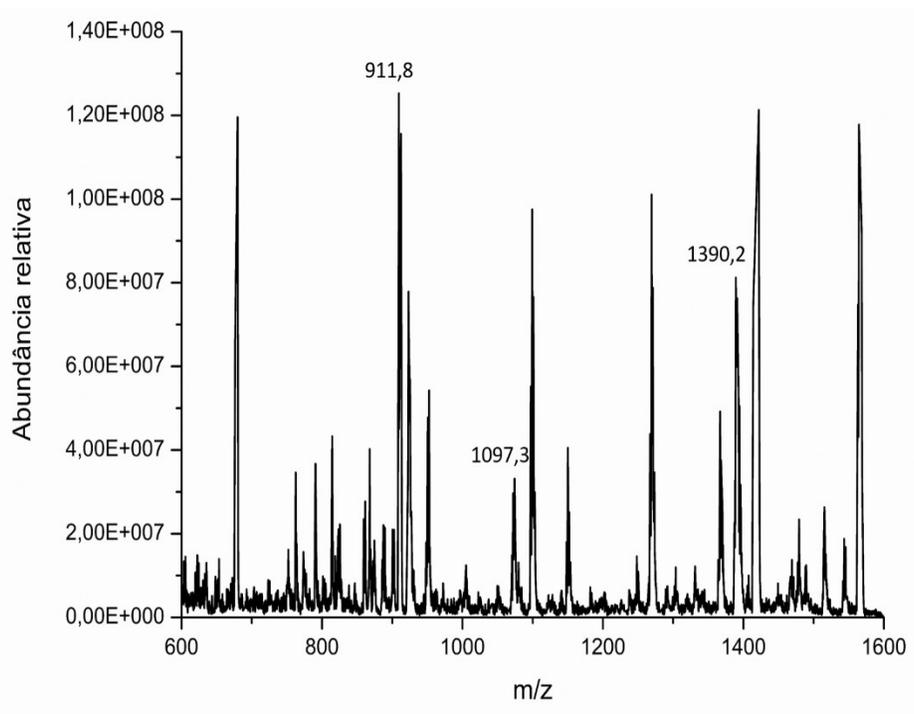


Figura 3.10: Espectro de massas do complexo EuMC.

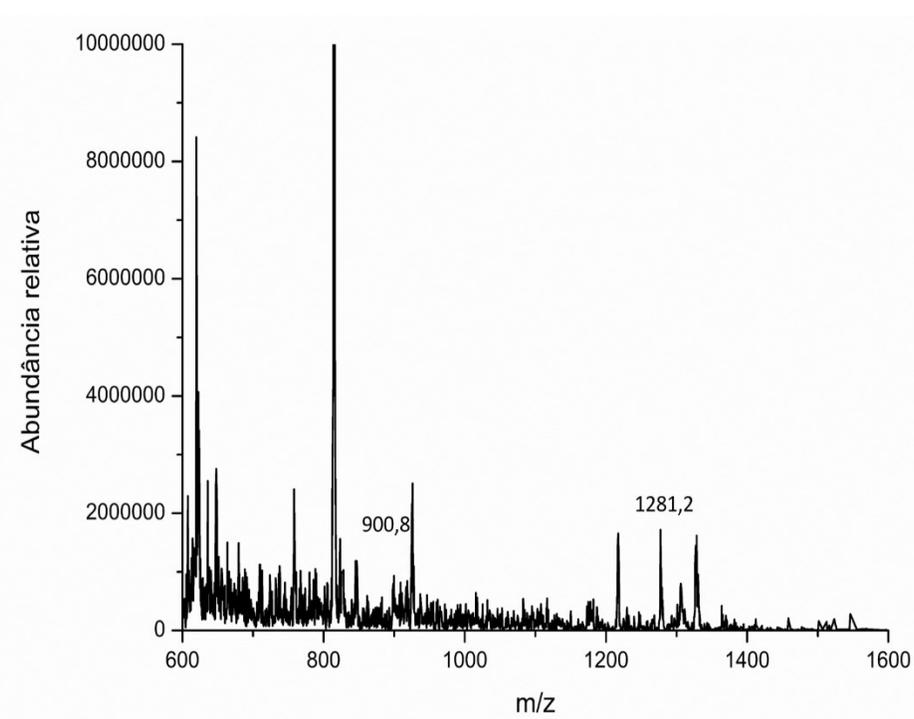


Figura 3.11: Espectro de massas do complexo CeMC.

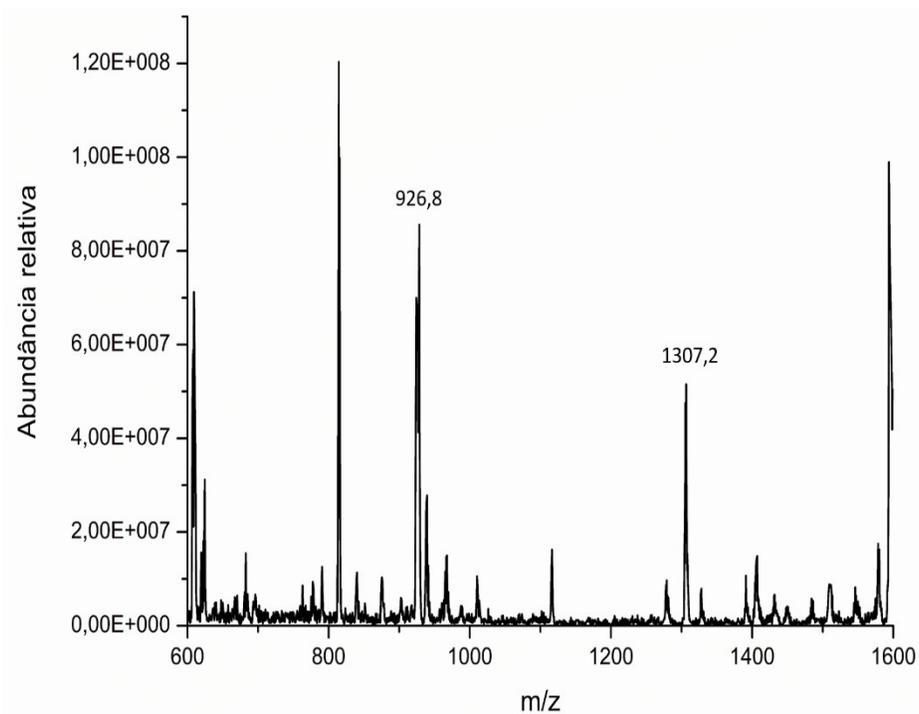


Figura 3.12: Espectro de massas do complexo ErMC.

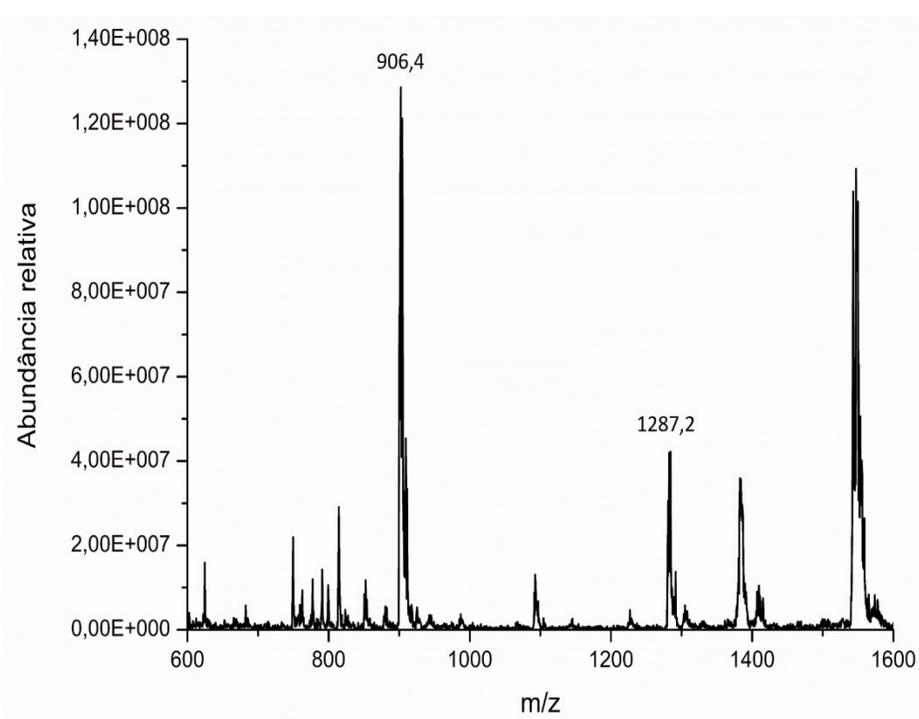


Figura 3.13: Espectro de massas do complexo NdMC.

Analisando os espectros representados acima, assim como os valores dos picos na Tabela 3.4, é possível notar a presença de complexos com estequiometria de 2 ligantes para um centro metálico, sendo estes referentes a fórmula geral do $\text{Ln}(\text{MC})_2$. Resultados semelhantes para complexos envolvendo SPCOOH e íons metálicos já foram reportados na literatura para o Zn^{2+} , o Co^{2+} e para o La^{3+} . (F. REIS et al., 2020; MIGUEZ et al., 2019, 2020). Além disso, pode ser observado para os complexos de CeMC, ErMC e NdMC uma razão ligante/metal de 3 para 1, cujos picos estão descritos na Tabela 3.4. Essas estequiometrias (3:1 ligante-metal) podem ser justificadas com base no tamanho dos centros metálicos (Lantanídeos), os quais pode apresentar números de coordenação superior àqueles comumente verificados para os metais de transição interna (COTTON, 2006; KALTSOYANNIS; SCOTT, 1999). Por fim, para o complexo de EuMC dois picos com valor de m/z de 109,8 e 1390 são observados, sendo estes referentes às fórmulas gerais $[\text{Eu}(\text{MC})_2(\text{NO}_3)]$ e $[\text{Eu}(\text{MC})_3(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_3]$, dando indícios que os contra-íons e o solvente do meio reacional podem se coordenar ao centro metálico. Resultados semelhantes já foram reportados para outro tipo de espiropirano e diferentes centros metálicos, como Níquel, Zinco, Cálcio e Lantânio (FEUERSTEIN et al., 2019).

3.2. Propriedades dos complexos

3.2.1. Estudo solvatocrômico

Os espiropiranos possuem propriedade solvatocrômica, ou seja, a capacidade de adquirir diferentes cores ao serem solubilizados em diferentes solventes. Essa propriedade é afetada tanto pela polaridade do solvente, quanto pela capacidade em doar e receber hidrogênio que a molécula possui (REICHARDT; WELTON, 2010). Portanto, foi realizado um estudo de solvatocromismo para os seis complexos sintetizados para os solventes: água, metanol, etanol, isopropanol, acetonitrila, dimetilsulfóxido (DMSO), dimetilformamida (DMF), acetona, butanona e THF. Os espectros dos complexos solubilizados nos solventes previamente citados estão representados nas Figuras 3.14 a 3.19.

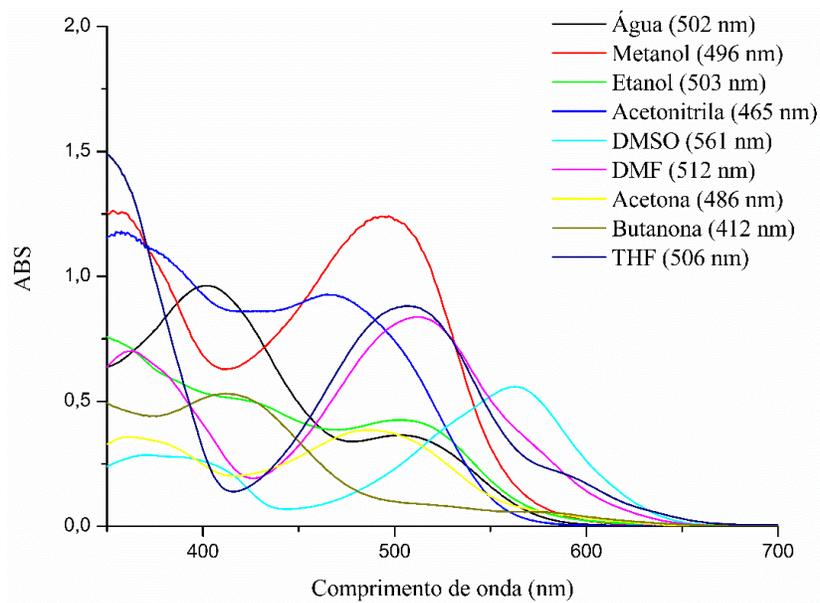


Figura 3.14: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo LaMC utilizando solventes diferentes.

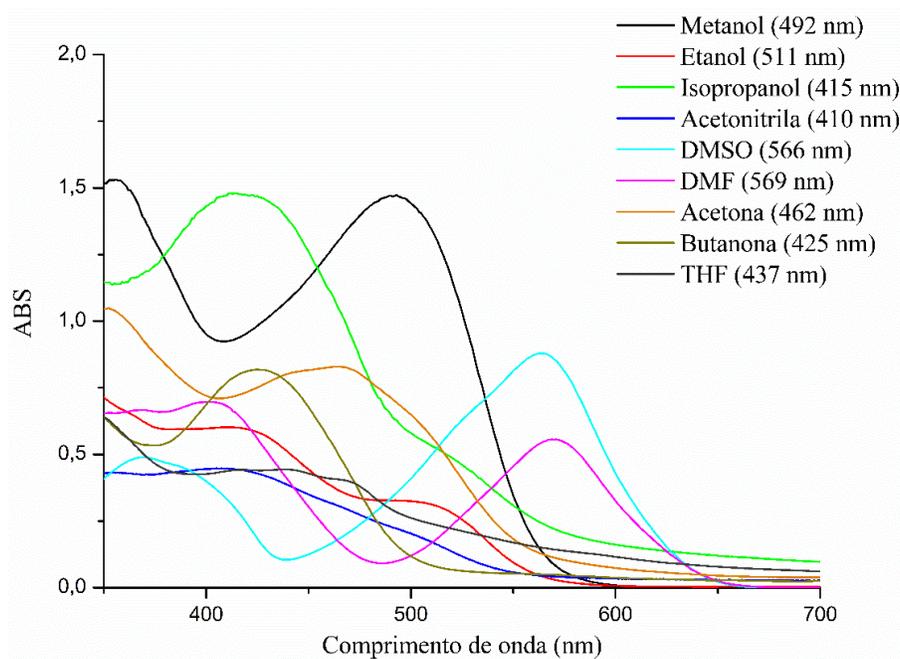


Figura 3.15: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo EuMC utilizando solventes diferentes.

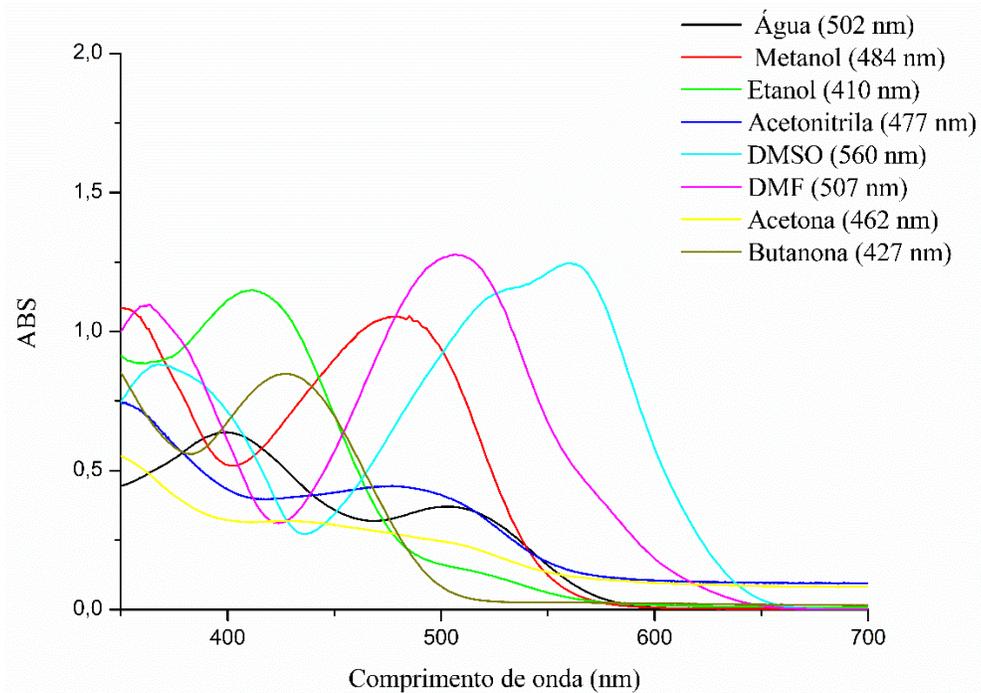


Figura 3.16: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CeMC utilizando solventes diferentes.

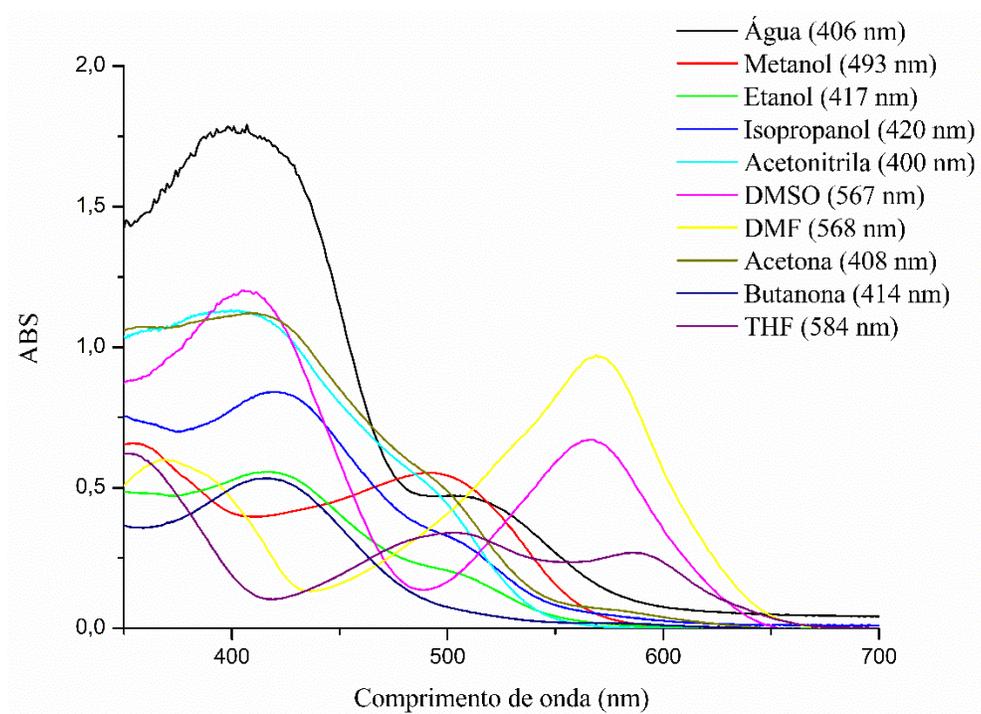


Figura 3.17: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo ErMC utilizando solventes diferentes.

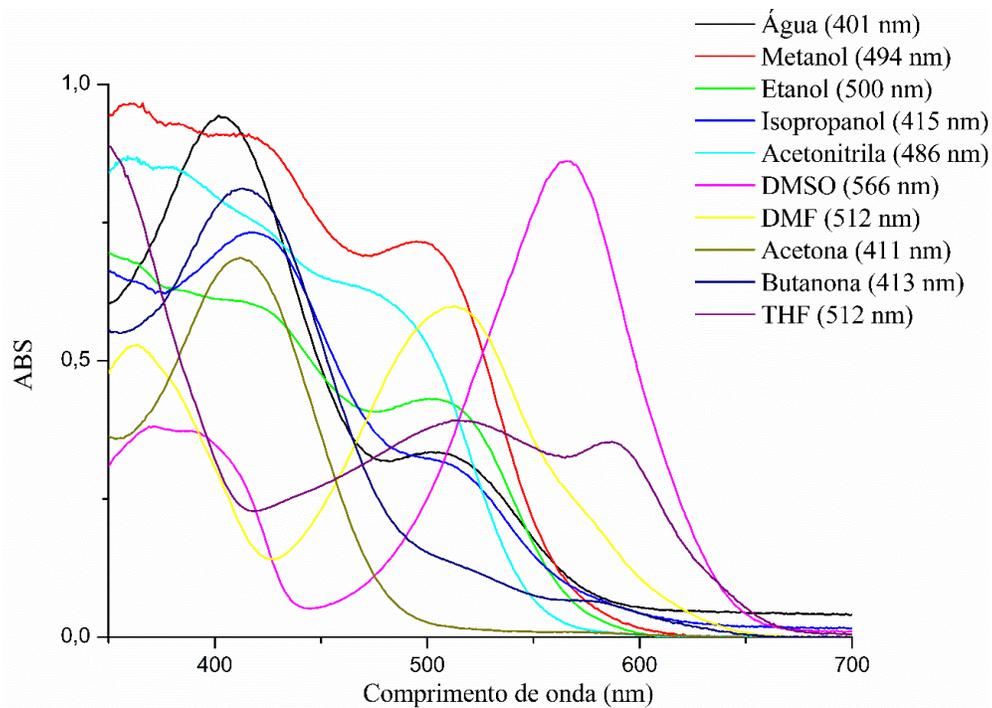


Figura 3.18: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo NdMC utilizando solventes diferentes.

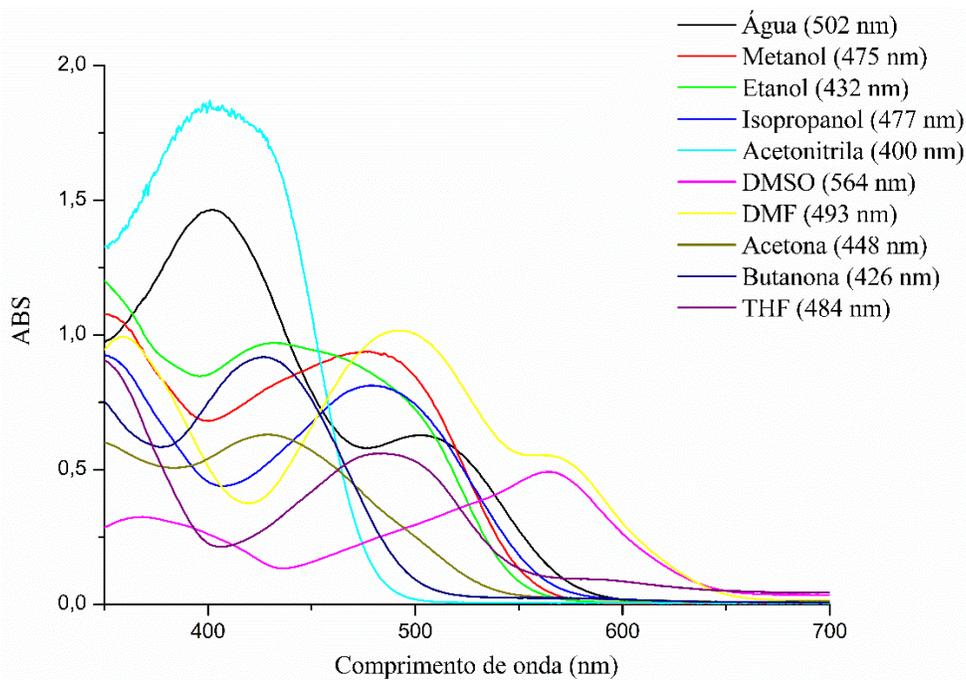


Figura 3.19: Espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo YbMC utilizando solventes diferentes.

Todas as soluções apresentaram cor após a solubilização dos complexos em cada solvente, esse fenômeno já era esperado, e isso é um indicativo que houve a complexação do ligante ao centro metálico uma vez que o ligante ao se isomerizar de SP para MC adquire diferentes colorações de acordo com o solvente utilizado. Os valores dos comprimentos de onda observados para os diferentes solventes utilizados nos complexos estão representados na Tabela 3.5. As diferentes cores adquiridas ocorrem devido as interações intermoleculares presentes entre os solventes e os complexos, assim como a polaridade dos solventes (TIAN; TIAN, 2014).

Tabela 3.5: Valores dos comprimentos de onda em nm na região do visível referente aos complexos sintetizados nos solventes previamente citados.

	EuMC	CeMC	YbMC	ErMC	LaMC	NdMC
água	Praticamente insolúvel	502	502	406	502	401
metanol	492	484	475	493	496	494
etanol	511	410	432	417	503	500
isopropanol	415	Praticamente insolúvel	477	420	Praticamente insolúvel	415
acetonitrila	410	477	400	400	465	486
DMSO	566	560	564	567	561	566
DMF	569	507	493	568	512	512
acetona	462	462	448	408	486	411
butanona	425	427	426	414	412	413
THF	437	Praticamente insolúvel	484	584	506	512

Ao se analisar a Tabela 3.5 acima não é possível observar uma tendência entre a polaridade dos solventes e dos comprimentos de onda observados, era esperado que o composto tivesse o mesmo comportamento do ligante, uma vez que as interações intermoleculares presentes entre os solventes e a MC e os solventes e os complexos são diferentes, e isso acarreta uma variação na diferença de energia entre o estado fundamental e o estado excitado para cada um dos casos. De acordo com a literatura (BALMOND et al., 2016; TIAN; TIAN, 2014), moléculas de espiropirano com um substituinte nitro (NO₂), possuem a propriedade de solvatocromismo negativo, que por

definição é quando se tem um deslocamento da banda de absorção do visível para valores de menores comprimentos de onda a medida que a polaridade do solvente aumenta.

3.2.2. Cinética de dissociação dos complexos em acetonitrila

Estudos anteriores do grupo (F. REIS et al., 2020; MIGUEZ et al., 2020), comprovaram uma maior estabilidade dos complexos de espiropiranos em solução no solvente acetonitrila, logo realizou-se um experimento de cinética de dissociação utilizando o solvente acetonitrila, em que pode ser observado a diminuição da absorbância em um comprimento de onda fixo. A partir deste comprimento de onda determinado, obteve-se um gráfico da absorbância em função do tempo em que foi realizado um ajuste exponencial que fornece uma equação do tipo:

$$y = A_1 e^{\frac{-x}{t_1}} + y_0 \quad (\text{Equação 1})$$

A análise teve duração de 960 minutos, em que foi obtido 1 espectro a cada 5 minutos. Além disso a sala foi mantida no escuro e com a temperatura do ambiente controlada em 22 °C. Os espectros obtidos para os complexos em acetonitrila e os ajustes matemáticos estão representando nas Figuras 3.20 a 3.24.

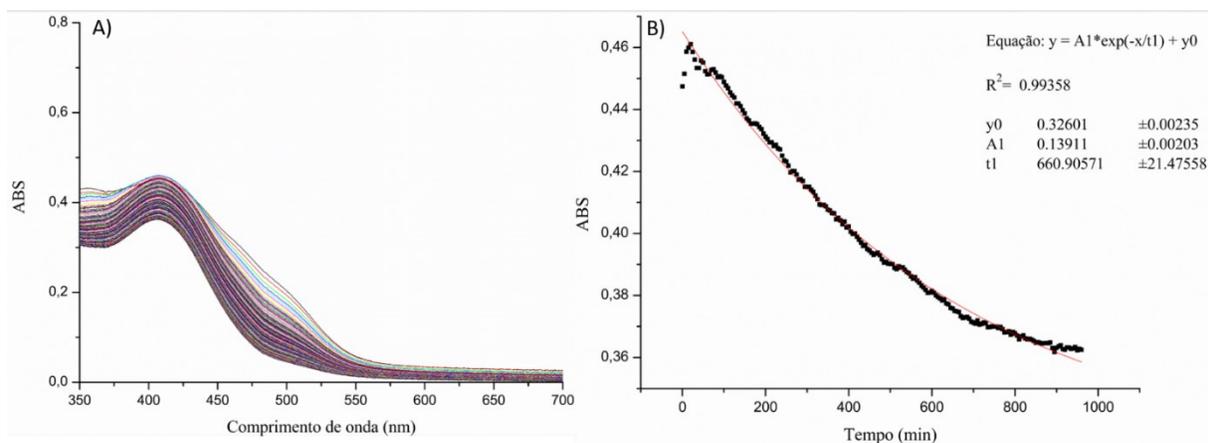


Figura 3.20: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo EuMC em acetonitrila e b) gráfico de absorbância máxima em 410 nm em função do tempo, assim como o ajuste exponencial dos pontos.

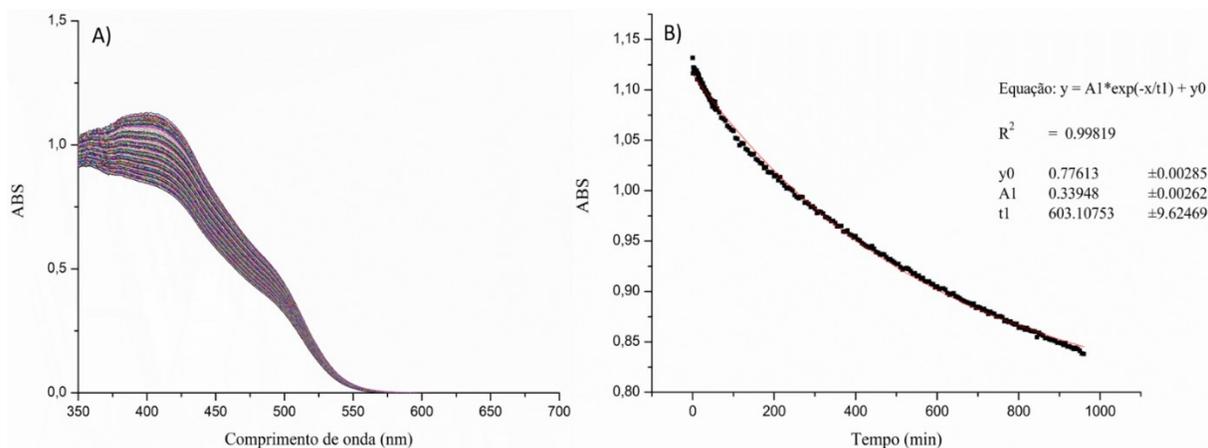


Figura 3.21: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo ErMC em acetonitrila e b) gráfico de absorbância máxima em 400 nm em função do tempo, assim como o ajuste exponencial dos pontos.

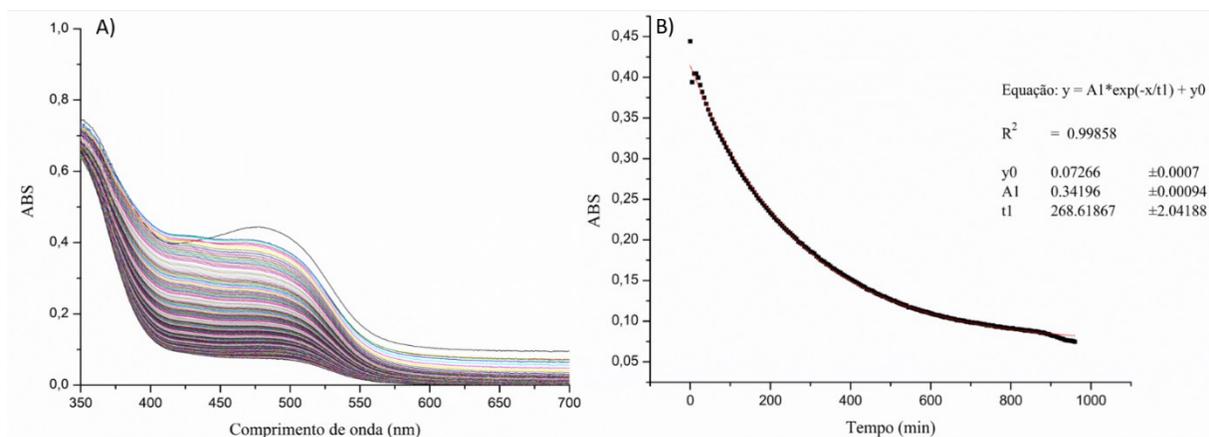


Figura 3.22: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo CeMC em acetonitrila e b) gráfico de absorbância máxima em 477 nm em função do tempo, assim como o ajuste exponencial dos pontos.

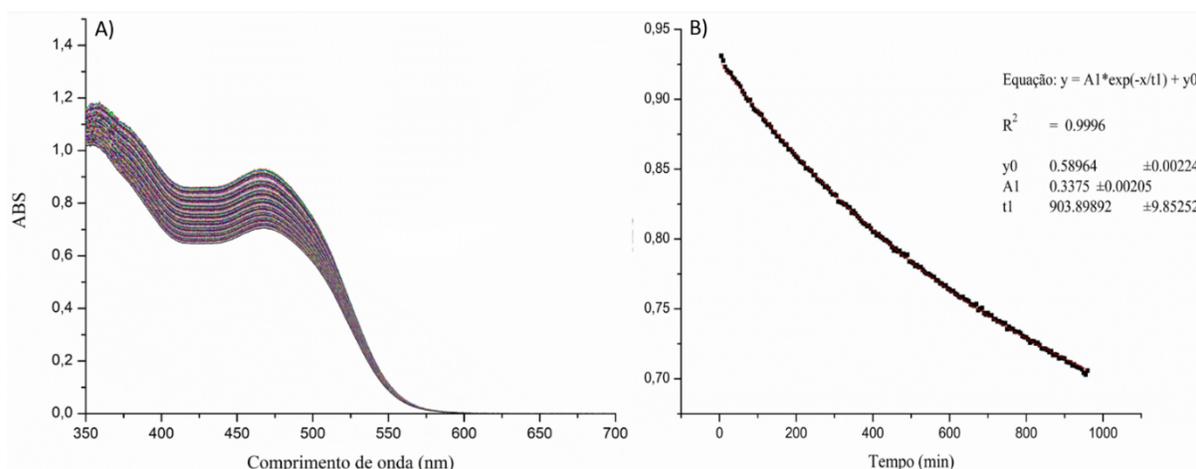


Figura 3.23: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo LaMC em acetonitrila e b) gráfico de absorbância máxima em 465 nm em função do tempo, assim como o ajuste exponencial dos pontos.

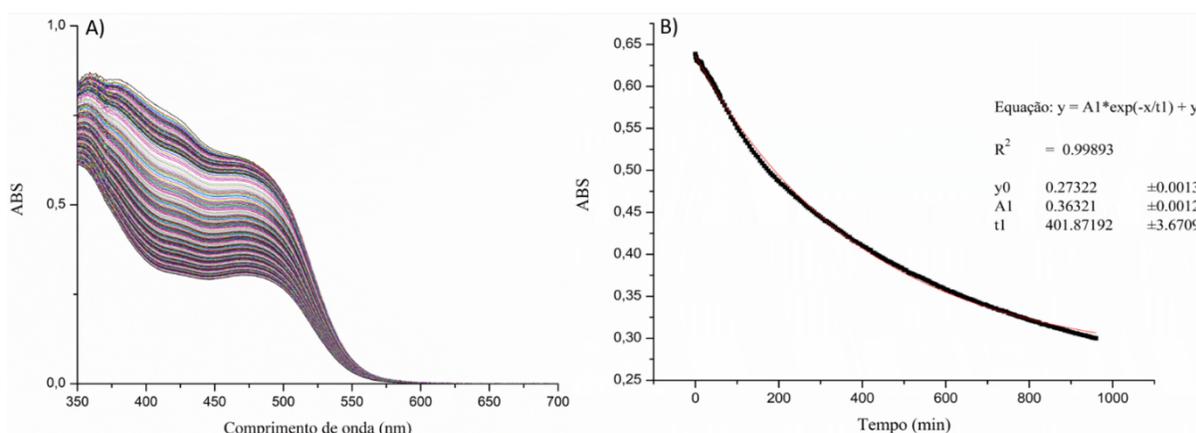


Figura 3.24: a) espectros de absorção na região do UV-vis para o complexo NdMC em acetonitrila e b) gráfico de absorbância máxima em 486 nm em função do tempo, assim como o ajuste exponencial dos pontos.

Ao se analisar os gráficos acima, é possível notar que em nenhum deles houve a completa dissociação do complexo durante o tempo de análise, uma vez que a banda presente na região do visível se manteve presente até o último espectro obtido. Outro indício que comprova isso, é o fato de que após as análises todos os complexos dissolvidos em acetonitrila ainda apresentavam cor.

Em análises semelhantes para a molécula de SPCOOH, quando irradiada por luz UV e mantida na ausência de radiação ocorre a completa isomerização para a forma isomérica SP

(TIAN; TIAN, 2014). A comparação desses resultados demonstra mais uma vez a existência do complexo de coordenação em solução. Porém, exceto para o complexo de CeMC, os demais resultados não indicam que o tempo da análise foi suficiente para que o equilíbrio entre as formas coordenadas e livres (íons metálicos e ligante) fossem alcançadas, uma vez que um patamar não foi observado. Os valores referentes as porcentagens de dissociação dos complexos, assim como o comprimento de onda utilizado, a variação da absorbância e a absorbância final para os complexos estão representados na Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Valores do comprimento de onda, da absorbância final, da variação da absorbância e da % de complexo dissociado.

Complexos	λ (nm)	Abs_{final}	ΔAbs	% dissociada
EuMC	410	0,36	0,10	22
CeMC	477	0,07	0,38	83
ErMC	400	0,83	0,29	26
LaMC	465	0,70	0,22	25
NdMC	486	0,30	0,33	53

Todos os complexos seguem o mesmo padrão de dissociação, ou seja, há uma diminuição da absorbância ao longo do tempo. Ao se avaliar as porcentagens de complexos que foram dissociadas, nota-se que o complexo que apresentou uma maior estabilidade em solução, ou seja o que dissociou menos, foi o complexo EuMC, já o que se mostrou mais instável foi o CeMC.

3.3. Formação das fibras poliméricas uniaxiais

Tendo em vista a dissociação dos complexos em solução, fez-se necessário imobilizá-los em uma matriz polimérica, a fim de se aumentar a estabilidade deles, realizar a sua caracterização e testar seu uso na catálise de organofosforados. Pelo fato de serem depositos em matrizes sólidas, catalisadores heterogêneos podem passar por um processo de recuperação e serem reutilizados, após um tratamento prévio, gerando menos resíduos, fazendo com que o processo de catálise heterogênea seja economicamente mais vantajoso, quando comparado com a catálise homogênea.

O método escolhido para obtenção das fibras poliméricas foi a eletrofiação, realizado por um equipamento é composto por: uma fonte de alta tensão, um coletor, uma agulha, uma bomba de infusão e uma seringa. A solução polimérica presente em uma seringa é injetada pela bomba de

infusão, e ao chegar na ponta da agulha ela é submetida a uma diferença de potencial. Na ponta da agulha há a formação de uma gotícula, que graças a combinação entre repulsões eletrostáticas e o campo elétrico gerado sofre uma deformação adquirindo uma forma de cone, que é denominado cone de Taylor, tem se que quando a tensão aplicada ultrapassa a tensão superficial um jato giratório de solução polimérica é ejetado da ponta do cone para a placa coletora gerando fibras (GREINER; WENDORFF, 2007).

Como o teste de catálise foi realizado em meio aquoso, foi necessário a escolha de um polímero que apresentasse um caráter hidrofóbico, logo o polímero selecionado foi a policaprolactona (PCL). O PCL apresenta uma estrutura semi cristalina, que juntamente com a sua natureza hidrofóbica, fazem com que este tenha um processo de degradação lenta, e é justamente essa característica atrelada a sua biocompatibilidade (biodegradável e bioabsorvível) (CIPITRIA et al., 2011), que fez com que este material se destaque na aplicação em diversas áreas, tais quais: liberação controlada de fármacos (MONDAL; GRIFFITH; VENKATRAMAN, 2016; SIMÕES et al., 2019), catálise (LEUS et al., 2018), entre outros.

Foram obtidas fibras de PCL com os complexos de EuMC e ErMC, nas concentrações de 3 e 1 % respectivamente. Durante o processo de eletrofiação foi possível notar a presença de partículas na fibra formada (Figura 3.27), o que indica que a adição dos complexos no PCL dificulta a obtenção delas. Além disso ambas as fibras ao serem obtidas apresentavam uma coloração branca, e após a exposição destas a radiação de UV por aproximadamente 15 minutos, ambas mudaram de cor, tendo a com complexo de Érbio se tornado laranja e a com o complexo de Európio vermelha e foi possível notar que elas apresentam propriedades fluorescentes ao serem expostas ao ultravioleta, como pode ser observado na Figura 3.21.

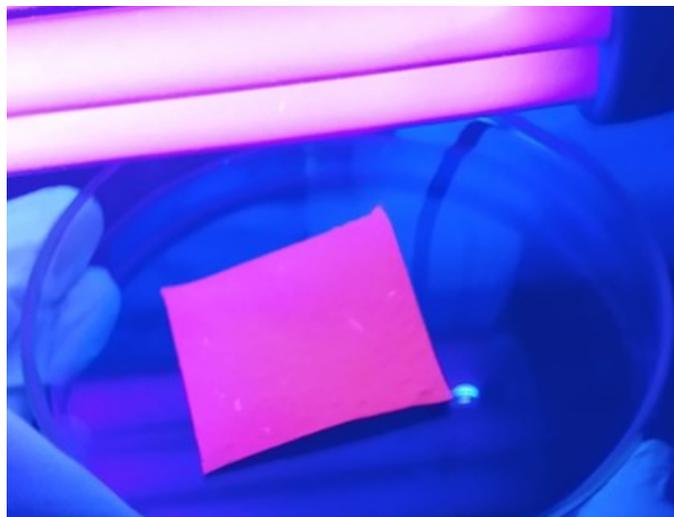


Figura 3.25: Fibra de PCL-EuMC exposta a radiação ultravioleta.

3.3.1. Microscopia eletrônica de Varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para as fibras de PCL incorporadas com os complexos EuMC (3 %) e ErMC (1 %) estão representadas nas Figuras 3.26 e 3.27 abaixo.

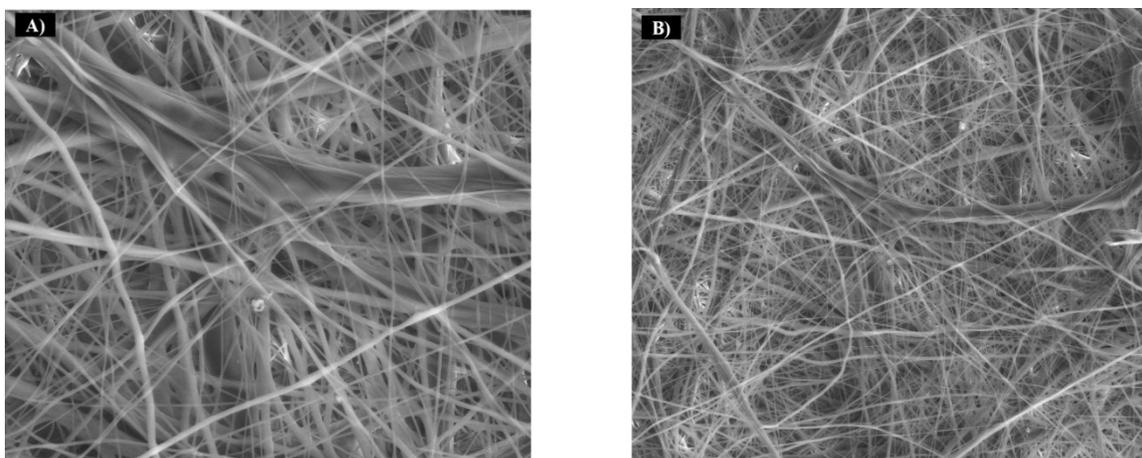


Figura 3.26: Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL-EuMC com aproximação de **a)** 2.500 X **b)** 1.000 X.

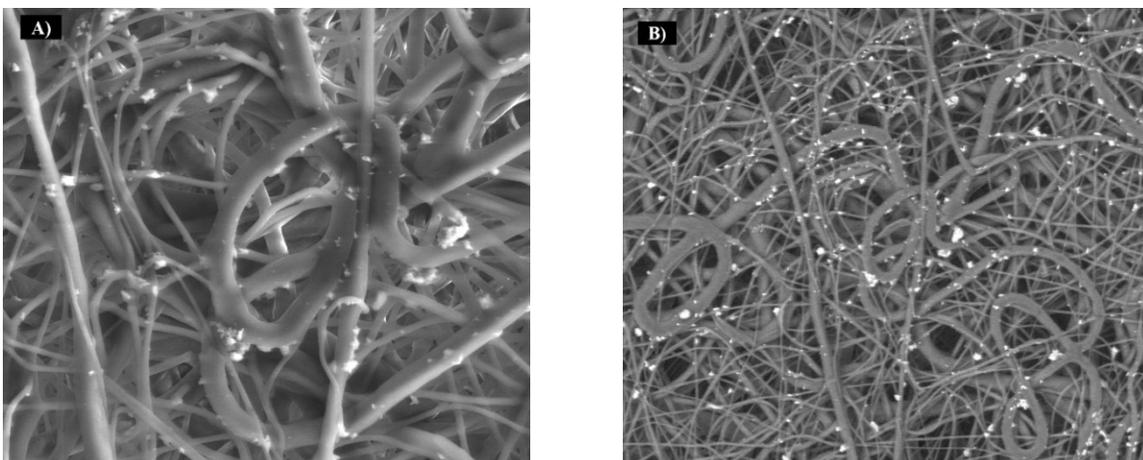


Figura 3.27: Micrografias obtidas pela técnica Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PCL-ErMC com aproximação de **a)** 2.500 X **b)** 1.000 X.

Ao analisar as micrografias obtidas para as fibras de PCL-EuMC e PCL-ErMC, foi possível comprovar que houve a formação de microfibras. Além disso, nota-se que não há a presença de gotas ou poros nos materiais obtidos, porém a sua distribuição não é uniforme, com fibras de diâmetros diferentes em escalas diferentes. A falta de uniformidade se deve a presença dos complexos, uma vez que microfibras produzidas sob condições similares de PCL puro apresentaram fibras uniformes (F. REIS et al., 2020).

As fibras PCL-EuMC e de PCL-ErMC apresentam dois grupos distintos de diâmetros. Porém, as medidas de diâmetros médios que foram analisadas, utilizando 80 fibras de cada amostra, foram aquelas com menor diâmetro. Os resultados para o diâmetro médio e o desvio padrão para a fibra PCL-EuMC foi igual a $0,22 \pm 0,04 \mu\text{m}$ e a para a de PCL-ErMC igual a $0,64 \pm 0,16 \mu\text{m}$. Comparando as micrografias é possível notar a presença de partículas na superfície das fibras contendo o Lantanídeo Er, o que pode ser decorrente da não solubilização total do complexo na solução polimérica durante o processo de eletrospinação.

3.3.2. Ângulo de contato

A análises dos ângulos de contato entre as gotas de água e as fibras, são responsáveis por fornecer informações a respeito das características da superfície dos materiais, os quais podem ser descritos como: hidrofílicos, hidrofóbicos ou superhidrofóbicos. Logo, medidas em que o ângulo está entre 0 e 90° indicam uma maior interação da água com a superfície do material, ou seja, um caráter hidrofílico do mesmo. Já ângulos com valores entre 90 e 180° apresentam um maior caráter

hidrofóbico, em que a água interage menos com o material. Além disso, tem-se que materiais extremamente hidrofóbicos, possuem um ângulo de contato com a água maior que 150° e são classificados como superhidrofóbicos (MA et al., 2007). A Figura 3.28 mostra as imagens obtidas entre as gotas de água e as fibras poliméricas de PCL-ErMC e PCL-EuMC, e as médias dos ângulos obtidos, assim como os seus desvios padrão estão representados na Tabela 3.7.

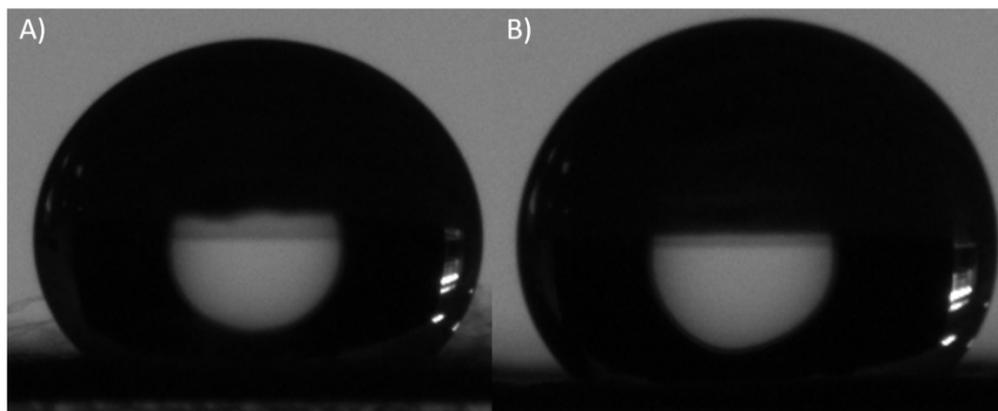


Figura 3.28: Ângulo de contato entre água (10uL) e a superfície das membranas de: **a)** PCL – ErMC(1 %) e **b)** PCL-EuMC (3 %).

Tabela 3.7: Medida dos ângulos de contato das fibras de PCL com complexos (média de dez valores e desvio padrão).

Fibras	Medida do ângulo de contato da água com a superfície
PCL-ErMC	108 ± 4
PCL-EuMC	111 ± 4

É conhecido da literatura (CIPITRIA et al., 2011; SIMÕES et al., 2019) que fibras de PCL puras apresentam um caráter hidrofóbico, o que é comprovado pelos valores de ângulo de contato obtidos para as fibras de PCL-ErMC e PCL-EuMC, nos quais as médias dos seus valores são respectivamente: 108 e 111 °. Tem -se que esses valores indicam que ambas as fibras apresentam caráter hidrofóbico, ou seja, elas fazem interações fracas com a água. Esse fato, as tornam promissoras para serem utilizadas como catalisadores heterogêneos, uma vez que se as mesmas possuíssem um caráter superhidrofóbico, a interação entre o catalisador (presente na fibra) e o substrato (BDNPP) não seria efetiva, tornando então o processo ineficaz.

3.3.3. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

As fibras obtidas foram caracterizadas pela técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com o intuito de se verificar as bandas características do PCL, bem como a interação do mesmo com os complexos metálicos. Os espectros referentes as fibras de: PCL-EuMC (3%) e PCL (40%) estão representados na Figura 3.29 abaixo.

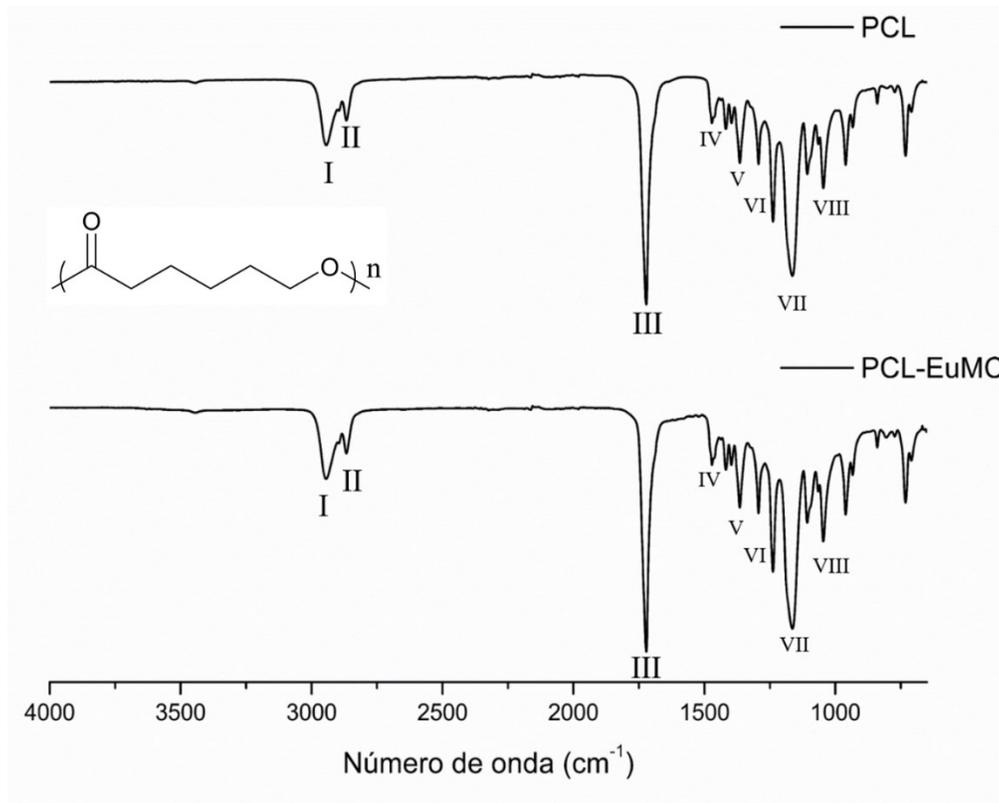


Figura 3.29: Espectro de FTIR-ATR das fibras de: PCL 40 % (m/v) e PCL-EuMC.

Ao analisar o espectro acima, tem-se que é possível observar bandas referentes ao PCL que estão de acordo com a literatura (SIMÕES et al., 2019), as bandas representadas em I e II são referentes aos estiramentos: assimétrico e simétrico dos hidrogênios metilênicos (-CH₂), já a banda de alta intensidade representada em III é característica C=O de ésteres. As deformações angulares no plano do agrupamento (-CH₂) estão representadas IV e V, em que se tem as deformações simétrica e assimétrica e as bandas VI, VII e VIII foram atribuídas para os estiramentos de C-O de ésteres. Já as bandas características da presença dos complexos, não podem ser observadas no espectro acima, uma vez que o mesmo se encontra em concentração muito menor em comparação

com a concentração do polímero. Os modos vibracionais das bandas analisadas, assim como as suas atribuições estão representadas na Tabela 3.8 abaixo.

Tabela 3.8: Atribuições referentes as bandas da fibra de PCL funcionalizadas com o complexo EuMC, ErMC e PCL puro.

Bandas	Movimentos vibracionais	PCL	EuMC-PCL	ErMC-PCL
I	$\nu_{\text{ass}} \text{CH}_2$	2944	2944	2939
II	$\nu_{\text{sim}} \text{CH}_2$	2867	2867	2867
III	$\nu \text{C=O}$	1722	1722	1722
IV	$\delta_{\text{sim}} \text{C-H}$	1470	1470	1470
V	$\delta_{\text{ass}} \text{C-H}$	1366	1366	1366
VI	$\nu \text{C-O}$	1240	1240	1240
VII	$\nu \text{C-O}$	1164	1164	1165
VIII	$\nu \text{C-O}$	1046	1046	1047

Os espectros referentes as fibras de PCL incorporada com o complexo de ErMC na concentração de 1 % e de PCL (40 %) estão representados na Figura 3.30 abaixo, e os seus modos vibracionais estão representados na Tabela 3.8 acima. É possível notar uma similaridade referente aos deslocamentos característicos do PCL e do complexo ao se comparar as duas fibras, o que era esperado, uma vez que há apenas uma variação do centro metálico do complexo e a concentração dele na fibra.

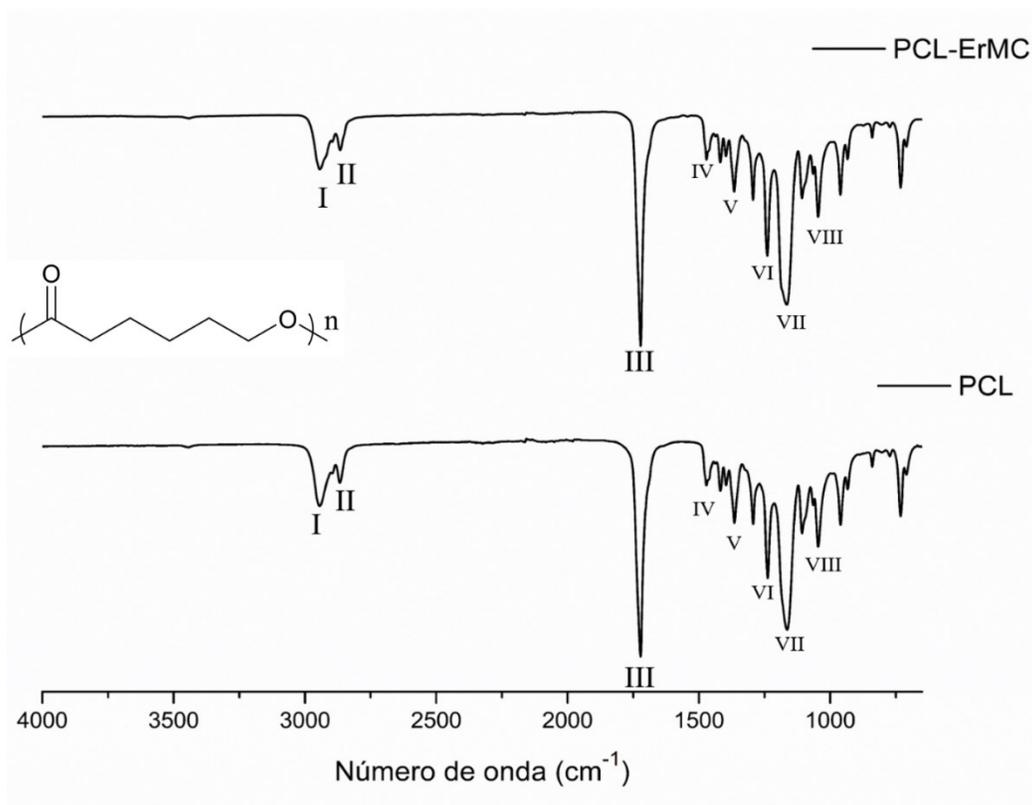


Figura 3.30 Espectro de FTIR-ATR das fibras de: PCL 40 % (m/v) e PCL-ErMC.

3.3.4. Análise termogravimétrica

As fibras obtidas foram caracterizadas termicamente por análises termogravimétricas (TG), suas derivadas (DTG) e análises térmicas diferenciais (DTA). A Figura 3.31 apresenta o termograma referente as fibras de EuMC-PCL (curva vermelha), sua derivada do termograma (Curva azul) e sua DTA (curva verde) e a Tabela 3.9 apresenta os eventos térmicos observados para as fibras de EuMC-PCL e ErMC-PCL.

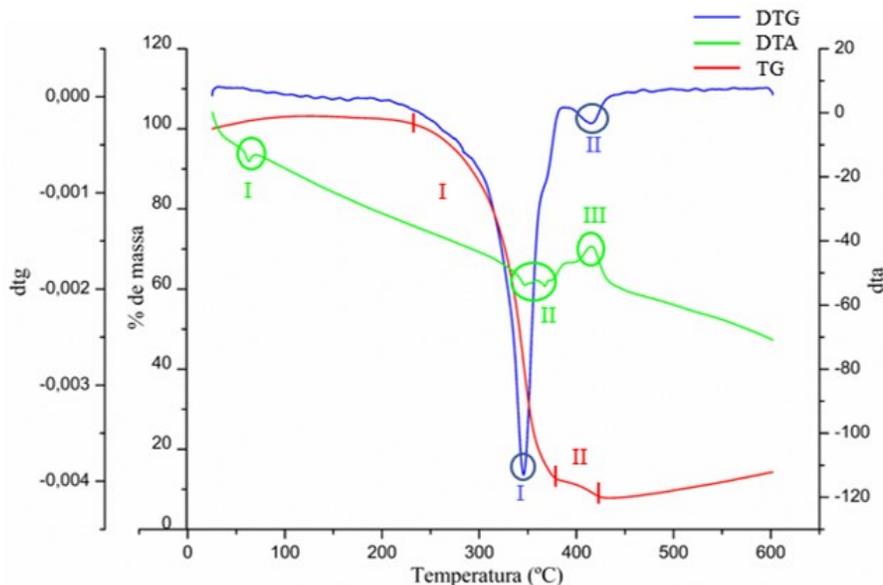


Figura 3.31: Análise de TG, DTG e DTA para as fibras de EuMC-PCL.

Tabela 3.9. Dados referentes as análises térmicas para as fibras obtidas.

		DTA	DTG	TG
EuMC-PCL	I	63 °C	247– 383 °C	240 – 375 °C
	II	346-367 °C	396 – 434 °C	375 – 424 °C
	III	415 °C		
ErMC-PCL	I	62 °C	298 – 408 °C	295 – 405 °C
	II	396 °C	419 – 450 °C	405 – 451 °C
	III	436 °C		

A degradação térmica do PCL pode ocorrer em duas etapas diferentes: uma delas envolve a clivagem em pontos aleatórios da cadeia polimérica, formando produtos como água, dióxido de carbono e ácido 5 hexenoico, em baixas temperaturas; a outra etapa consiste na despolimerização que ocorre em altas temperaturas, gerando o monômero de partida caprolactona (MÁRQUEZ; FRANCO; PUIGGALÍ, 2012).

Ao se analisar o termograma para a fibra de EuMC-PCL, o evento I referente a curva de DTA, é caracterizado como um processo endotérmico e diz respeito à transição de fases, em que ocorre o processo de fusão do PCL. Os dados da TGA corroboram com os dados da literatura (DSC) para a observação da transição vítrea do estado amorfo do PCL em temperatura de 60 °C (COCK et al., 2013). Já na curva de TG, o evento I que abrange uma faixa de temperatura entre 240 – 375 °C, diz respeito a degradação de poliésteres, confirmado pelo evento I da curva de DTG

(240 – 383 °C), o que aparece um pouco abaixo do descrito pela literatura (SIMÕES et al., 2019) (410 °C), ou seja a presença do complexo faz com haja uma diminuição da estabilidade térmica do PCL.

Outro evento que pode ser observado ao se analisar a curva do TG, consiste no início da formação de óxido, que está indicado em II e abrange a faixa de 375 – 424 °C, ele pode ser comprovado pelo evento II (396 – 434 °C) da curva de DTG. Por fim, a curva de DTA apresenta mais dois eventos, o II e o III, em que o primeiro em 346 – 367 °C é referente a degradação do ligante espiro e nitrato e endotérmico, já o segundo em 415 °C é referente ao início da formação do óxido e da degradação do ligante espiro. Além disso na análise do termograma é possível notar que a linha de base não se estabiliza, uma vez que o óxido que está sendo formado é mais pesado que a fibra. Um comportamento similar pode ser observado na análise do TG, DTG e DTA para a fibra de ErMC-PCL, que está representado na Figura 3.32 abaixo.

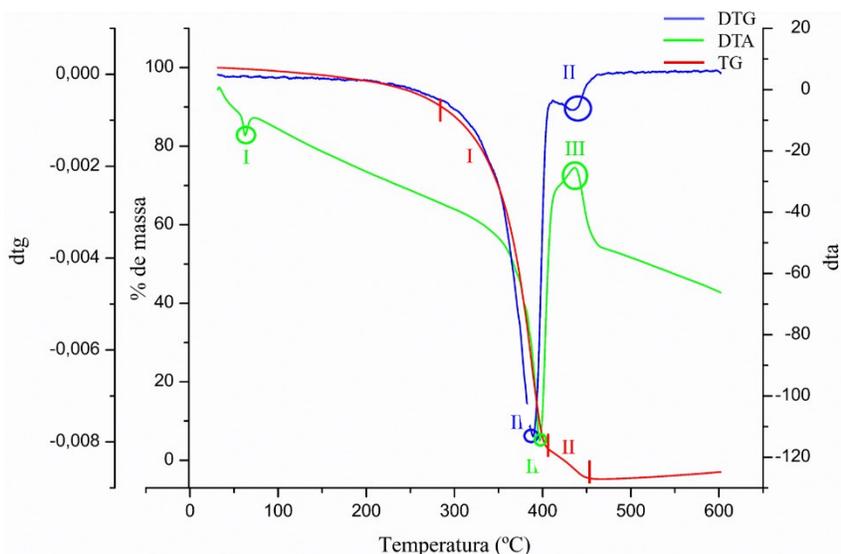


Figura 3.32: Análise de TG, DTG e DTA para as fibras de ErMC-PCL.

3.3.5. Análise de fluorescência

As fibras obtidas tiveram sua propriedade de fluorescência estudadas, para tal elas foram caracterizadas por espectroscopia de emissão no estado sólido, e seus espectros estão representados nas Figuras 3.33 e 3.34. As análises foram realizadas com as amostras antes e após a exposição a luz UV, representadas pelas curvas preta e vermelha respectivamente, e para a obtenção destas foi realizada uma varredura de 350 até 550 nm, na qual foi possível de se observar que a emissão máxima ocorreu no comprimento de onda de 450 nm.

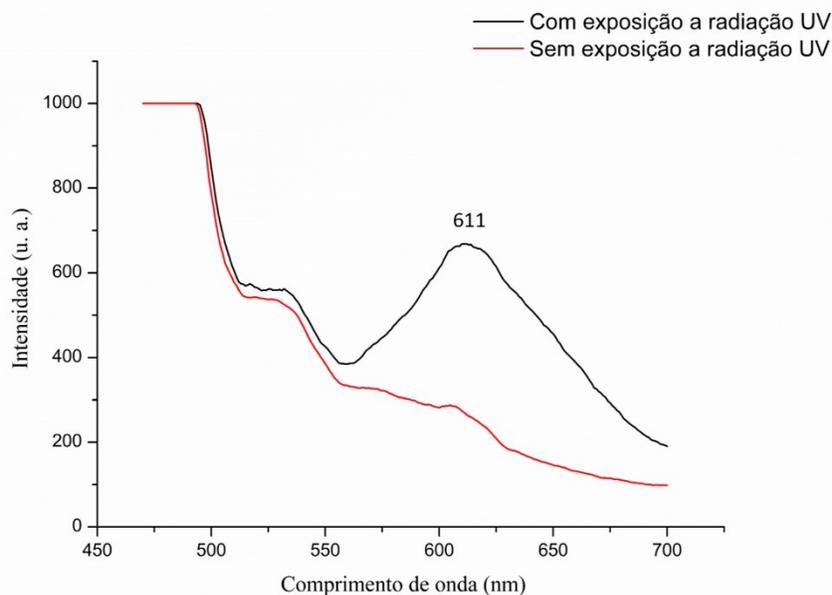


Figura 3.33: Espectro de emissão no estado sólido para as fibras de EuMC-PCL.

Ao analisar os espectros acima, tem-se que é possível observar a presença de uma banda comum as duas análises, localizada em 532 nm, e há uma banda de alta intensidade em 611 nm que aparece após a exposição da fibra a luz UV, comprovando assim que ela possui a propriedade de fluorescência.

É de conhecimento da literatura, que os espectros de emissão de compostos Ln^{3+} , ou seja que tem transição eletrônica $f-f$, possuem geralmente bandas estreitas e finas, que são provenientes do efeito de blindagem causados nos elétrons dos orbitais $4f$ pelos orbitais $5s$ e $5p$ (COTTON, 2006). Uma alternativa para se aumentar a sensibilidade dos Lantanídeos a está técnica, é através da realização de complexação com ligantes orgânicos, os quais possuem altos coeficientes de absorção (WEI et al., 2018), este por sua vez absorve a energia proveniente da radiação e a transfere para o Lantanídeo e o excita para o estado emissivo, usando uma região de excitação entre 330-430 geralmente e a este fenômeno dá-se o nome de efeito antena (COTTON, 2006).

Compostos a base de Európio possuem transições relativamente fortes nas regiões de 585-600 e 610-625 nm, e como dito anteriormente as bandas presentes nestas regiões são estreitas, devido as transições $f-f$ (COTTON, 2006). Entretanto, a banda observada em 611 apresenta uma fisionomia alargada, o que pode ser proveniente da transferência de energia do ligante MC para o centro metálico, comportamento este, que pode ser observado de maneira semelhante ao encontrado na literatura (MIGUEZ et al., 2020).

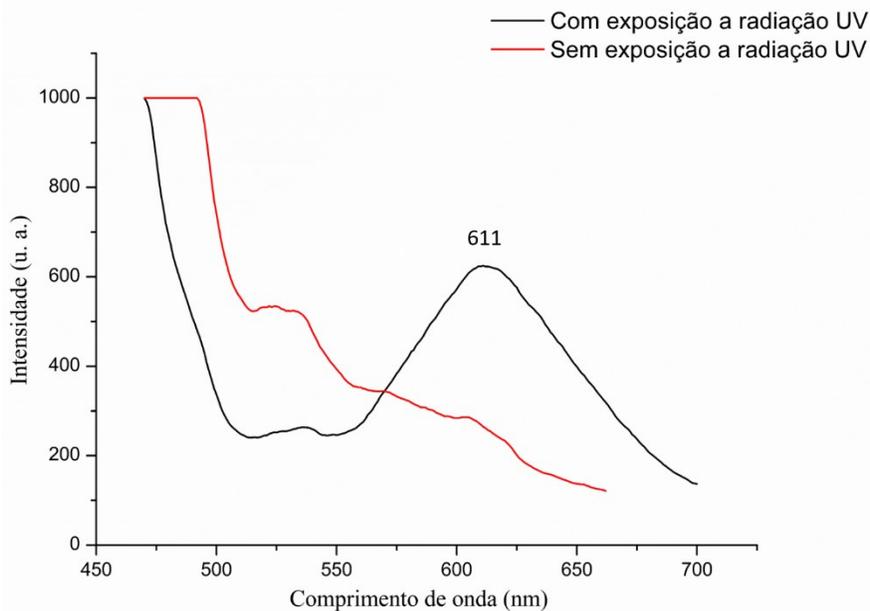


Figura 3.34: Espectro de emissão no estado sólido para as fibras de ErMC-PCL.

3.4. Estudo cinético da degradação do bis-(2,4 dinitrofenil)fosfato (BDNPP) utilizando as fibras de EuMC-PCL como catalisador

A escolha da molécula de BDNPP se deu, pois este é um modelo comumente utilizado para testes de catálise dessa classe de compostos orgânicos (AMAYA VARGAS et al., 2018; BAHIA et al., 2020; F. REIS et al., 2020). Seu processo de hidrólise alcalina é responsável por gerar dois produtos provenientes da degradação, o 2,4-nitrofenol (DNP) e o fosfato inorgânico (Figura 3.35). Tem-se que o DNP apresenta uma banda característica na sua forma desprotonada na região de 400 nm, e está foi utilizada para acompanhar o progresso da degradação ao longo de um determinado tempo.

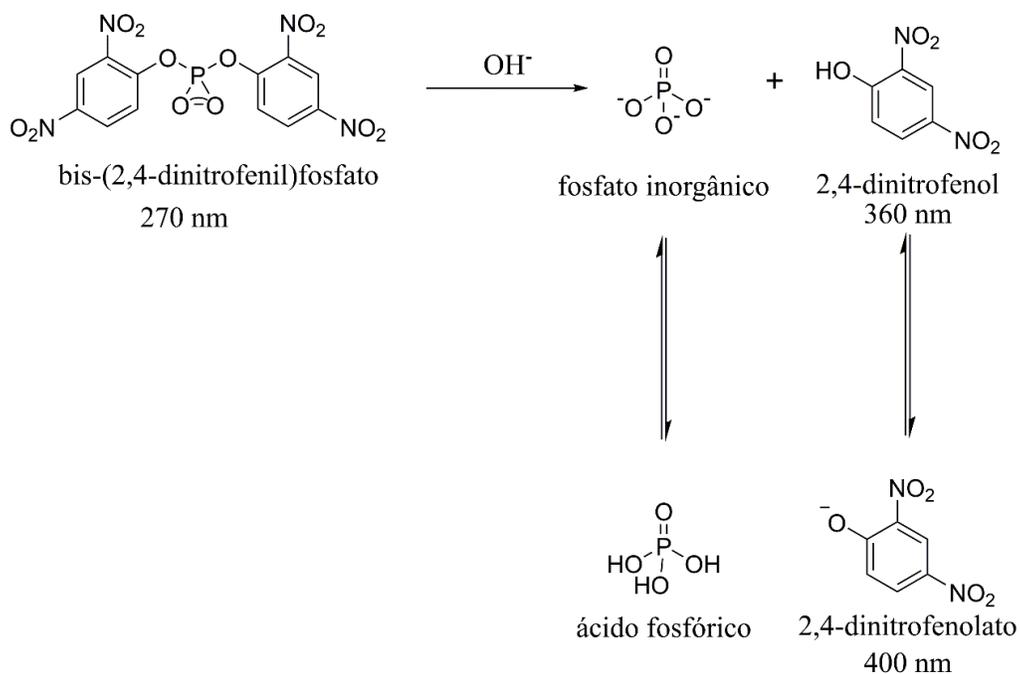


Figura 3.35: Reação de hidrólise do BDNPP em meio básico.

A cinética de degradação foi acompanhada pela técnica de espectroscopia de UV-VIS, em que o pH foi mantido em 8,0 com a utilização de uma solução tampão de HEPES. Foram realizadas duas análises, sendo uma delas contendo o substrato, com o tampão e o catalisador, e a outra contendo apenas o tampão e o substrato, sendo esta para ser utilizada como branco, ambos os espectros obtidos estão representados nas Figuras 3.36 e 3.37.

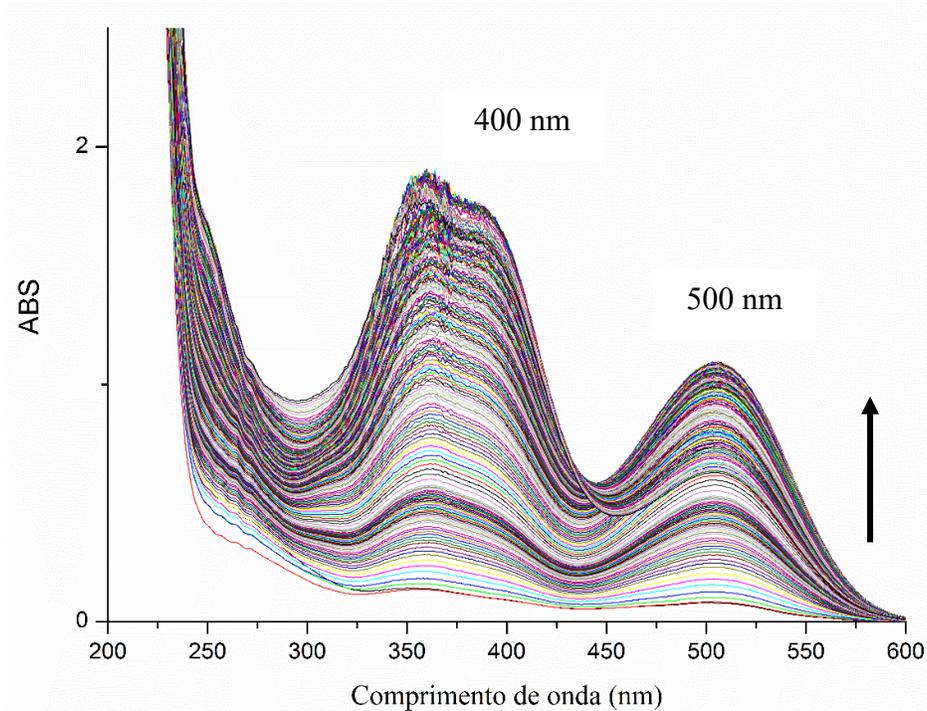


Figura 3.36: Espectros de absorção na região do UV-vis referentes ao processo de degradação do BDNPP na presença do catalisador.

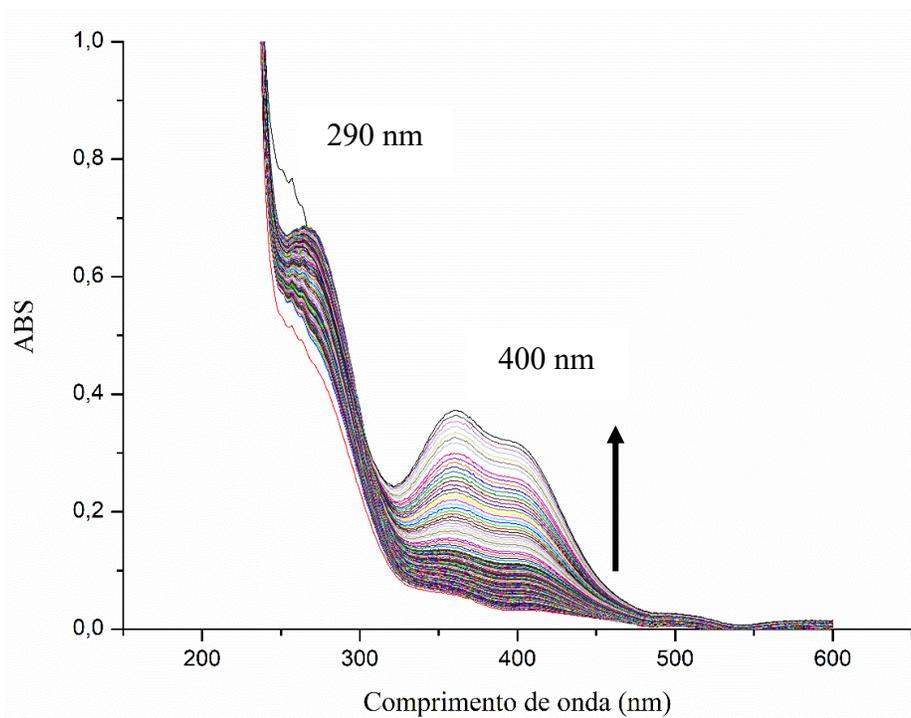


Figura 3.37: Espectros de absorção na região do UV-vis referentes ao processo de degradação do BDNPP sem a presença do catalisador.

Ao realizar a análise da Figura 3.37 acima, tem-se que é possível notar a presença de duas principais bandas, uma delas em 400 nm referente ao DNP (AMAYA VARGAS et al., 2018) e outra banda em 500 nm, que é característica do complexo em solução, como pode ser observado na Figura 3.37, ou seja este é um indicio que houve um processo de lixiviação do complexo para a solução. Além disso este foi comprovado pela mudança de cor da solução, em que ao início da análise ela se apresentava incolor e ao fim ela estava avermelhada. Pode-se notar ainda que as bandas em 400 e 500 nm estão aumentando de intensidade ao longo das análises, o que comprova que houve a formação do fenolato e que o complexo foi lixiviando cada vez mais da fibra no decorrer das medidas.

A Figura 3.36 é referente a hidrólise do BDNPP somente na presença do tampão, ou seja, é o branco da solução e foi realizada a fim de se ter um controle sobre o processo de catálise e para que a influência do tampão possa ser descontada. Neste espectro é possível se observar com clareza a presença de uma banda próxima a 290 nm, que é referente a impurezas presentes na cubeta durante a realização da análise. E uma banda em 400 nm, que está aumentando e é referente ao fenolato formado no processo de hidrólise. Ao se comparar as Figuras 3.36 e 3.37, nota-se que as bandas características do NPP estão mais intensas na presença do catalisador proposto, sendo um indicio que o processo de catálise está ocorrendo.

A fim de se traçar o ajuste referente a catálise, foram selecionadas as bandas referentes ao NPP na presença e ausência do catalisador e a banda referente ao complexo EuMC, e a representação ao longo do tempo está representado na Figura 3.38 essas curvas de catálise foram obtidas para a influência do tampão e do complexo lixiviado pudessem ser desconsiderados ao estudar a influência do catalisador na hidrólise do BDNPP.

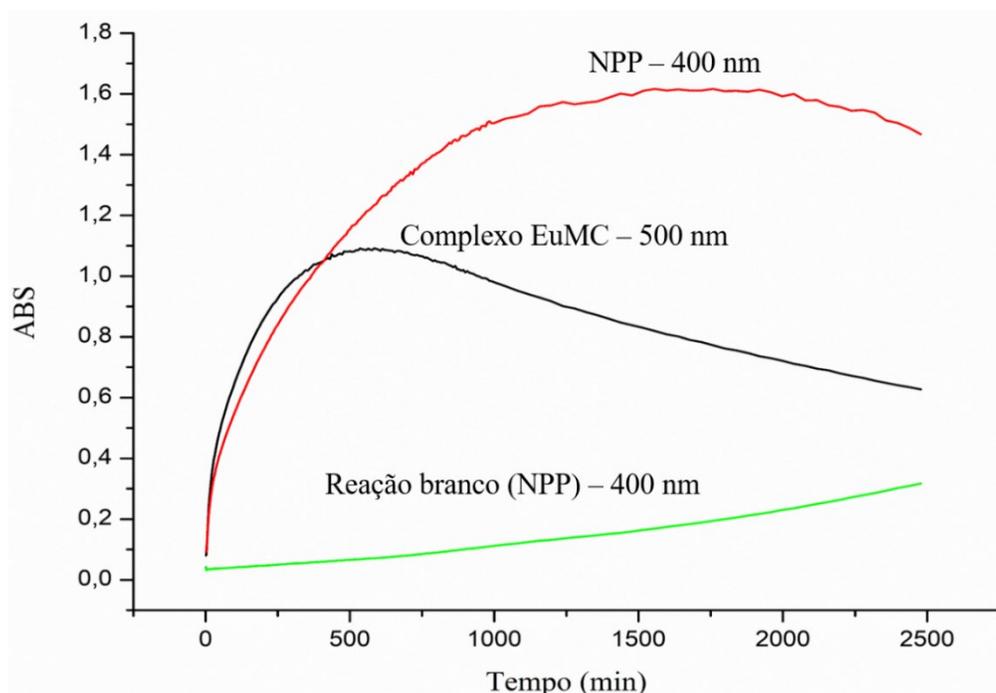


Figura 3.38: Curvas referentes aos máximos de absorção em função do tempo, para as bandas referentes ao fenolato nas análises com e sem catalisador e para o complexo lixiviado.

Logo após ajustes matemáticos foram realizadas a fim de se determinar as constantes cinéticas de primeira ordem, para o processo branco (Figura 3.39) e para o processo com o catalisador de Európio (Figura 3.40), sendo que para esta realizou-se uma subtração entre as curvas do NPP e do complexo EuMC representadas acima com o intuito de desconsiderar o efeito que a presença do complexo lixiviado causa no processo de catálise e conseqüentemente a influência dele na determinação da constante.

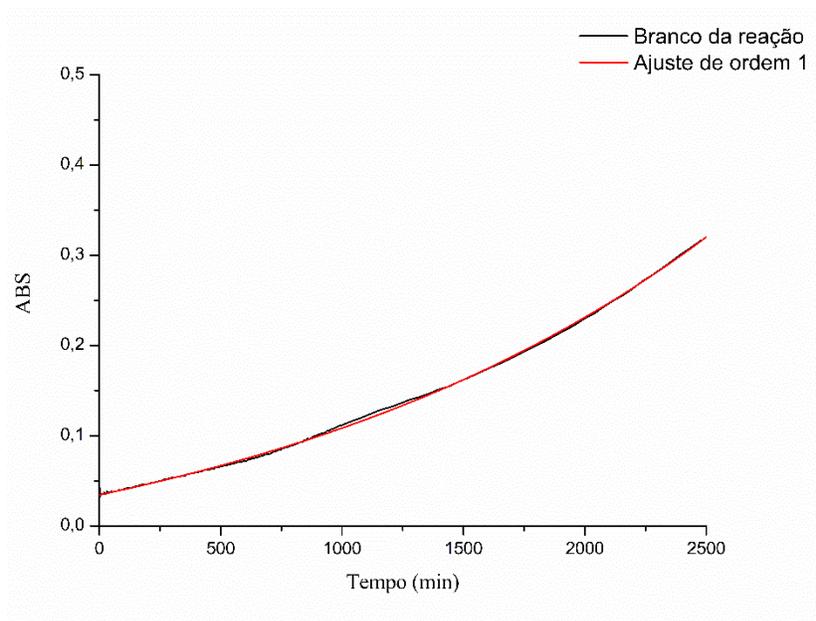


Figura 3.39: Absorvância em função do tempo para a hidrólise do BDNPP na presença do tampão HEPES.

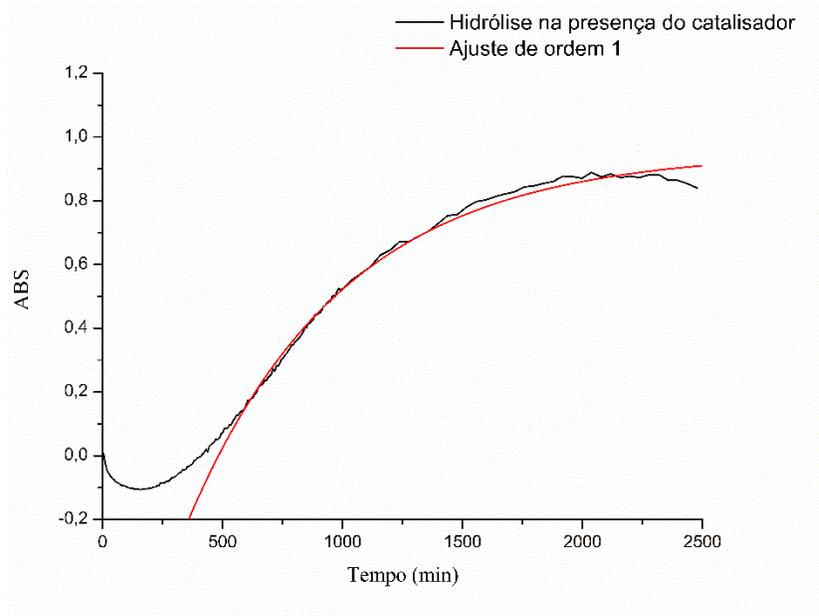


Figura 3.40: Absorvância em função do tempo para a hidrólise do BDNPP na presença do catalisador.

Os valores obtidos para as constantes cinética após a realização dos ajustes de primeira ordem estão listadas na Tabela 3.10, assim como as velocidades iniciais do processo obtidas pela equação abaixo, em que o termo $\Delta\text{ABS}/\Delta t$ foi obtido através do valor da inclinação da reta entre 500 e 1250 min de incubação, o valor da absorvidade molar utilizada (ϵ) para o *p*-nitrofenolato foi de $14700 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (F. REIS et al., 2020) e o caminho ótico (b) utilizado foi de 1 cm.

$$V_o = \frac{(\Delta\text{ABS}/\Delta t)}{2\epsilon b} \quad (\text{Equação 2})$$

Tabela 3.10: Parâmetros cinéticas obtidos no processo de catálise da hidrólise do BDNPP.

Reação	K(min ⁻¹)	$\Delta\text{ABS}/\Delta t$	Vo (mol min ⁻¹)
Branco	5×10^{-7}	1×10^{-4}	$3,4 \times 10^{-9}$
Com complexo	15×10^{-7}	3×10^{-4}	$1,02 \times 10^{-8}$

Ao analisar a Tabela 3.10 acima, tem se que a velocidade inicial do processo de hidrólise do BDNPP na presença do catalisador é aproximadamente 3 vezes maior em comparação com a hidrólise não catalisada, comprovando a eficiência do catalisador na aplicação do processo proposto. Entretanto para se ter um conhecimento a respeito da quantidade de Európio presente na fibra, é necessário a realização de análises de Fluorescência de raios X por reflexão total (TRRF), para que seja possível fazer a comparação com resultados presentes na literatura (F. REIS et al., 2020).

3.5. Formação das fibras poliméricas coaxiais

Levando em conta o fato de que o complexo de EuMC se lixiviou da fibra de PCL, a utilização de um sistema de formação de fibras poliméricas coaxiais (*core-shell*) surge como uma alternativa que visa impedir este processo, protegendo assim o complexo presente na fibra de PCL-EuMC.

As fibras coaxiais são formadas por uma parte externa (*shell*) e uma parte interna (*core*), e obtidas através de um equipamento de eletrofição conforme o descrito no tópico 2.8 e Figura 2.2, em que há o uso de mais uma bomba de infusão e uma agulha específica, que permite a formação de sistemas *core-shell*. Esta agulha por sua vez, é composta por duas agulhas

concêntricas, em que os diâmetros das mesmas podem ser moduláveis de acordo com a aplicação desejada (GEBEYEHU et al., 2016; KHALF; MADIHALLY, 2017).

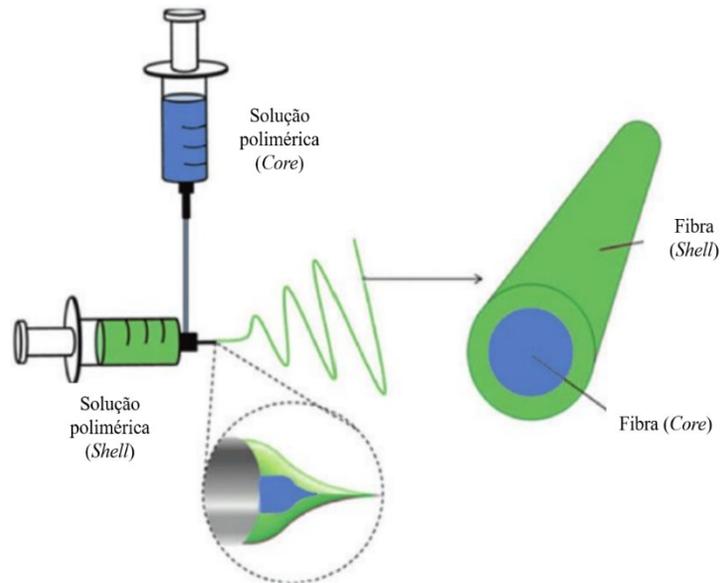


Figura 3.41: Representação de um sistema core-shell de obtenção de fibras (figura adaptada de (ALGHORAIBI; ALOMARI, 2019))

3.5.1. Ângulo de contato

Análises a respeito do ângulo de contato entre as superfícies das membranas e a gota de água foram realizadas para as duas fibras coaxiais, e a Figura 3.42 mostra as imagens obtidas, já a Tabela 3.11 apresenta as médias dos ângulos obtidos, assim como os seus desvios padrão.

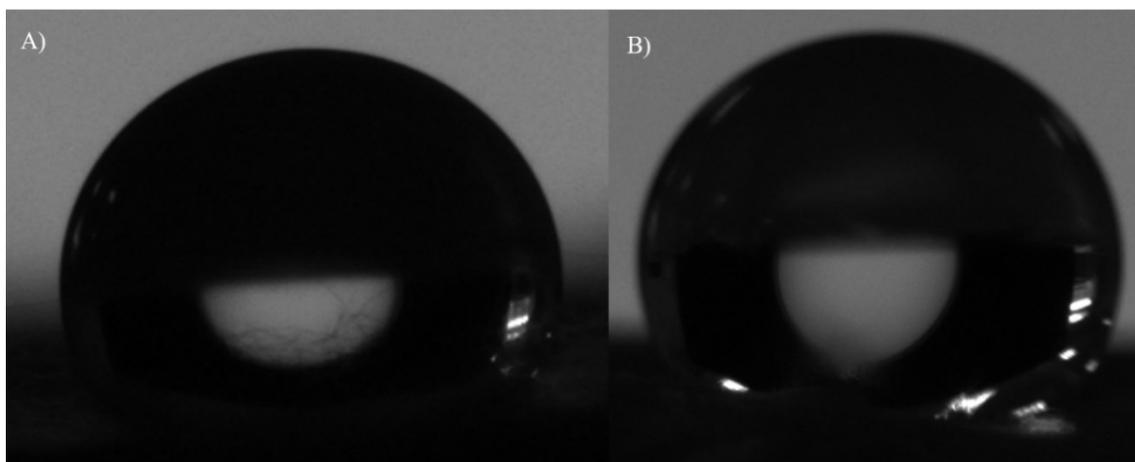


Figura 3.42: Ângulo de contato entre água (10uL) e a superfície das membranas de: a) PMMA_PCL-EuMC e b) PMMA_PCL.

Tabela 3.11: Medida dos ângulos de contato das fibras de PMMA-PCL com e sem o complexo de EuMC (média de dez valores e desvio padrão).

Fibras	Medida do ângulo de contato
PMMA_PCL-EuMC	85 ± 5
PMMA_PCL	111 ± 4

Observando-se os valores médios dos ângulos de contato representados acima, tem-se que a fibra de PMMA_PCL apresentou um valor de 111° , o que era esperado já que tanto o PMMA quanto o PCL apresentam caráter hidrofóbico (SIMÕES et al., 2019), já a fibra de PMMA_PCL-EuMC apresentou um valor médio de 85° , indicando então que houve um aumento do seu caráter hidrofílico com a adição do complexo. Além disso comparando-se este com o valor médio para a fibra de PCL-EuMC (111°) nota-se que a hidrofobicidade do material aumentou, entretanto, estudos posteriores comprovaram que mesmo havendo este aumento de seu caráter hidrofílico, o complexo não se lixiviou para a solução tampão de HEPES, o que era o objetivo da utilização do método coaxial.

3.5.2. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura obtidas para as fibras de PMMA_PCL e PMMA_PCL-EuMC estão representadas nas Figuras 3.43 e 3.44 abaixo.

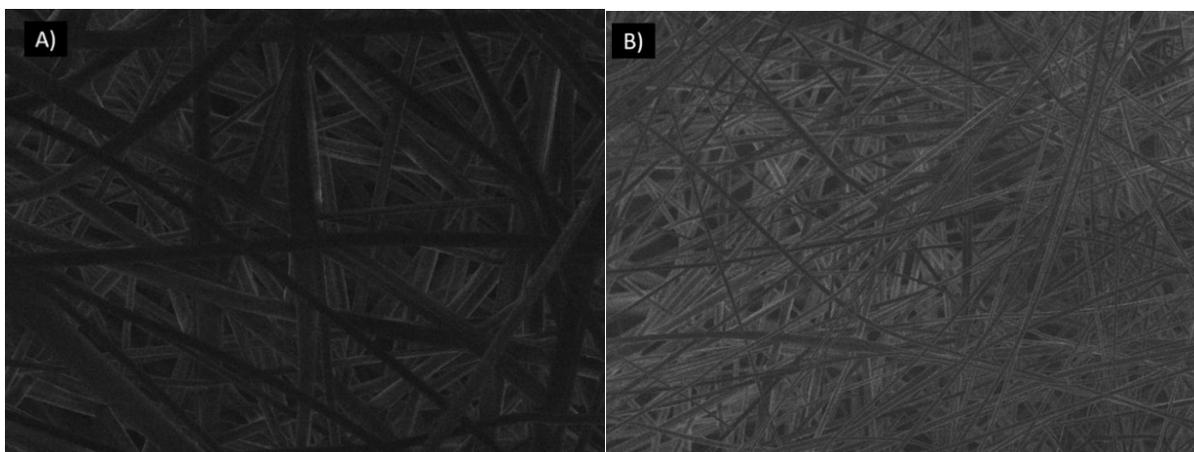


Figura 3.43: Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PMMA_PCL com aproximação de **a)** 2.500 X **b)** 1.000 X.

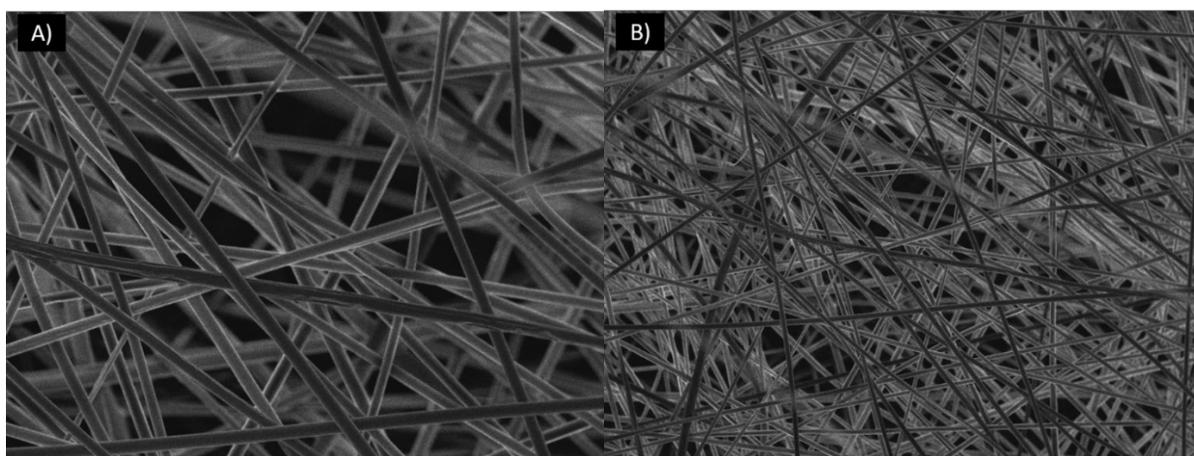


Figura 3.44: Microscopia eletrônica de varredura para as fibras de PMMA_PCL-EuMC com aproximação de **a)** 2.500 X **b)** 1.000 X.

Analisando-se as micrografias acima referente as fibras coaxiais de PMMA_PCL e PMMA_PCL-EuMC, foi possível notar que foram formadas microfibras. O diâmetro médio foi calculado utilizando 80 fibras para cada amostra, os resultados obtidos para o diâmetro médio, juntamente com seu desvio padrão, foi de $1,05 \pm 0,37 \mu\text{m}$ para a fibra de PMMA_PCL e $1,11 \pm 0,24 \mu\text{m}$ para a fibra de PMMA_PCL-EuMC. Comparando se as micrografias, é possível notar que as fibras apresentam diâmetros médios similares, tendo em vista que ambas foram feitas

utilizando os mesmos polímeros nas mesmas concentrações. Já ao se comparar os diâmetros das fibras: PMMA_PCL-EuMC e PCL-EuMC ($0,22 \pm 0,04 \mu\text{m}$), tem se que houve um aumento no diâmetro médio para a coaxial, justamente pelo fato de nela ter a presença de duas fibras concêntricas, além disto este é um indício que de fato foram obtidas fibras coaxiais.

3.5.3. Estudo de lixiviação do complexo EuMC para a solução tampão HEPES

Levando em conta a ocorrência da lixiviação do complexo de EuMC da fibra de PCL durante a realização do teste de catálise do processo de hidrólise do BDNPP, foi obtida uma nova fibra coaxial utilizando PMMA na parte externa, a fim de se evitar a ocorrência dele, sendo assim foi realizado um teste de lixiviação com ambas as fibras em solução tampão HEPES, e os espectros obtidos estão representados nas Figuras 3.45 e 3.46.

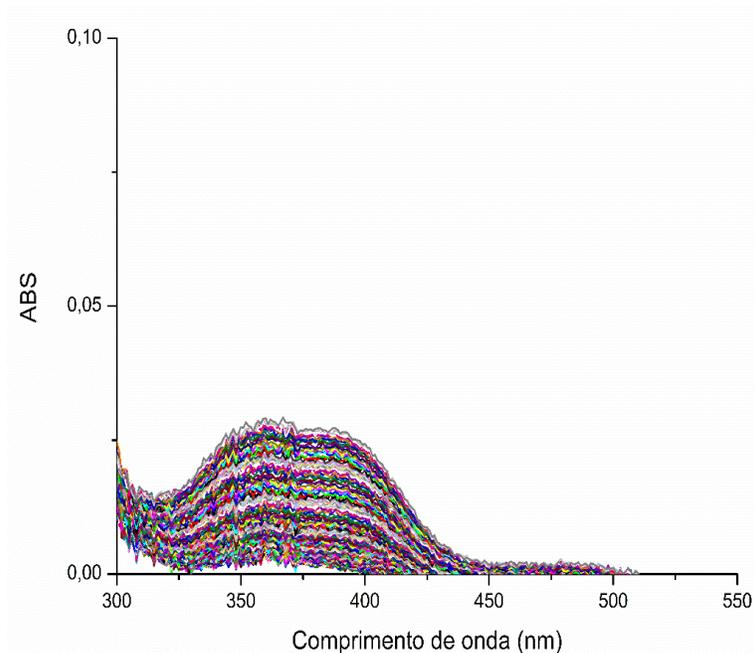


Figura 3.45: Espectros de absorção na região do UV-vis referente ao teste de lixiviação do complexo EuMC presente na fibra de PCL, em HEPES.

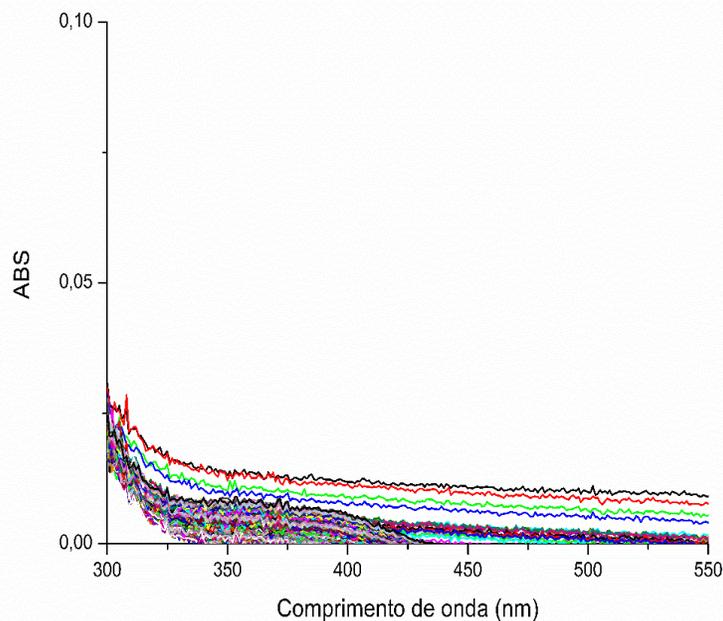


Figura 3.46: Espectros de absorção na região do UV-vis referente ao teste de lixiviação do complexo EuMC presente na fibra de PMMA_PCL, em HEPES.

Ao analisar os espectros acima apresentados, é possível notar o aumento de uma banda entre 350-400 nm na Figura 3.45, e isso não é observado na Figura 3.46, ou seja, este é um indicio de que houve a obtenção da fibra coaxial PMMA_PCL-EuMC, já que esta ao ser utilizada conseguiu “reter” o complexo nela, impedindo assim a lixiviação do mesmo, fato este que não pode ser observado na utilização da fibra monoaxial PCL-EuMC, no qual foi possível observar que o processo de lixiviação ocorreu.

CAPÍTULO 4
CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos, é possível concluir que se obtiveram todos os complexos de Lantanídeos com o ligante SPCOOH, e eles foram caracterizados por espectroscopia de FTIR e UV-vis, e suas sínteses comprovadas pela comparação com o ligante livre. As análises de FTIR fornecem evidências que a coordenação do ligante com o metal ocorre via carbonila e fenolato do isômero MC.

Todos os complexos apresentaram propriedades solvatocrômicas, onde os comprimentos de onda variaram de acordo com os solventes utilizados e para os diferentes complexos em um mesmo solvente. A fim de se estudar a estabilidade deles no solvente acetonitrila, estudos de cinética de dissociação foram realizados, sendo o EuMC o complexo que apresentou a menor % de dissociação no mesmo intervalo de tempo, além disso todos os complexos se dissociaram ao longo do tempo.

Os complexos EuMC, ErMC, CeMC e NdMC foram caracterizados por espectrometria de massas, em que foi possível a identificação de picos que dão indícios que os mesmos se coordenam na razão ligante metal 2:1.

Foram obtidas fibras de PCL com os complexos EuMC e ErMC em diferentes concentrações através da técnica de eletrospinning, sendo que a fibra de PCL-EuMC apresentou uma boa resposta ao ser utilizada como catalisador no processo de hidrólise do BDNPP.

Ambas as fibras de PCL foram caracterizadas por espectroscopia de FTIR, além disso elas apresentaram propriedades de fluorescência, sendo um indicativo que comprova a presença dos complexos na mesma. As fibras ao serem submetidas a exposição de radiação UV externa adquiriram coloração vermelha (PCL-EuMC) e laranja (PCL-ErMC). A partir das micrografias obtidas pelo MEV foi comprovado a obtenção de fibras e que os materiais obtidos não possuem gotas.

Análises superficiais de ângulo de contato constataram que ambas as fibras possuem um caráter hidrofóbico. As análises térmicas comprovaram a presença dos complexos nas fibras, com eventos característicos destes e a fibra que contém o complexo EuMC é termicamente mais instável, se comparada com a outra.

Um experimento cinético utilizando a fibra de PCL-EuMC como catalisador para o processo da hidrólise do BDNPP em pH 8.0 foi realizado, em que ele apresentou uma resposta com uma velocidade inicial 3 vezes maior, se comparado com o processo sem o catalisador.

Foram realizados testes iniciais de obtenção de fibras com um bico de injeção coaxial, utilizando o polímero polimetilmetacrilato (PMMA) na parte externa e na parte interna o PCL com o complexo EuMC, e a mesma foi caracterizada por análises de ângulo de contato e se mostrou mais hidrofílica que a fibra de PCL-EuMC. A partir das micrografias obtidas pelo MEV comprovou-se a obtenção das fibras e que as mesmas não possuem gotas.

Foram realizados testes afim de se estudar se a fibra coaxial seria capaz de impedir a ocorrência da lixiviação do complexo EuMC, em que a mesma se mostrou eficiente e impediu que o complexo fosse lixiviado.

A partir dos resultados obtidos no presente trabalho é esperado um maior entendimento a respeito da síntese e caracterização de complexos de coordenação de Lantanídeos com espiropiranos, bem como da obtenção de fibras poliméricas a partir dos mesmos e de seu estudo catalítico na degradação de organofosforados.

CAPÍTULO 5
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABDEL-MOTTALEB, M. S. A. et al. Lanthanide complexes of spiropyran photoswitch and sensor: Spectroscopic investigations and computational modelling. **Photochemical and Photobiological Sciences**, v. 17, n. 2, p. 221–230, 2018.

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA, (ANVISA). **Programa Análise De Resíduos De Agrotóxicos Em Alimentos (PARA)**. [s.l: s.n.]. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/documents/111215/0/Relatório+-+PARA+2017-2018_Final.pdf/e1d0c988-1e69-4054-9a31-70355109acc9>.

ALGHORAIBI, I.; ALOMARI, S. Different Methods for Nanofiber Design and Fabrication. In: **Handbook of Nanofibers**. Cham: Springer International Publishing, 2019. p. 79–124.

ALLEN, K. N.; DUNAWAY-MARIANO, D. Phosphoryl group transfer: evolution of a catalytic scaffold. **Trends in Biochemical Sciences**, v. 29, n. 9, p. 495–503, set. 2004.

AMAYA VARGAS, C. A. et al. Phosphate ester cleavage by a positively charged porous silica adorned with lanthanum (III). **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 268, n. January, p. 144–152, set. 2018.

ANDERSSON, J. et al. Photoswitched DNA-Binding of a Photochromic Spiropyran. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 36, p. 11836–11837, 10 set. 2008.

ANTUNES, W. M.; VELOSO, C. DE O.; HENRIQUES, C. A. Transesterification of soybean oil with methanol catalyzed by basic solids. **Catalysis Today**, v. 133–135, n. 1–4, p. 548–554, 2008.

BAHIA, S. B. B. B. et al. Efficient Catalysis of Phosphate Ester Hydrolysis by Bare Silica. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 31, p. 17111–17120, 6 ago. 2020.

BALDRIGHI, M. et al. Probing Metal Ion Complexation of Ligands with Multiple Metal Binding Sites: The Case of Spiroyrans. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 39, p. 13976–13984, 19 set. 2016.

BALMOND, E. I. et al. Comparative Evaluation of Substituent Effect on the Photochromic Properties of Spiroyrans and Spirooxazines. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 81, n. 19,

p. 8744–8758, 7 out. 2016.

BARRETO, J.; TITA, D.; ORLANDI, M. DEVELOPMENT OF AN AUTOMATED METHOD TO PERFORM A QUANTITATIVE STUDY OF PARTICLE SIZE DISTRIBUTION AND THE EFFECT OF A CONDUCTIVE LAYER IN SCANNING ELECTRON MICROSCOPY. **Química Nova**, v. 42, n. 4, p. 447–452, 2019.

BARTH, V. G.; BIAZON, A. C. B. Complicações Decorrentes Da Intoxicação Por Organofosforados. **SaBios-Revista de Saúde e Biologia**, v. 5, n. 2, p. 27–33, 2010.

BIBER, J.; HERNANDO, N.; FORSTER, I. Phosphate Transporters and Their Function. **Annual Review of Physiology**, v. 75, n. 1, p. 535–550, 2013.

CANTO, E. DEL et al. Photo-controlled release of zinc metal ions by spiropyran receptors anchored to single-walled carbon nanotubes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 17, p. 6034, 2012.

CHAGAS, M. A. et al. Base Mechanism to the Hydrolysis of Phosphate Triester Promoted by the Cd²⁺ /Cd²⁺ Active site of Phosphotriesterase: A Computational Study. **Inorganic Chemistry**, v. 57, n. 10, p. 5888–5902, 21 maio 2018.

CHEN, X.; LIU, Y.; TU, D. **Lanthanide-Doped Luminescent Nanomaterials**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.

CIPITRIA, A. et al. Design, fabrication and characterization of PCL electrospun scaffolds—a review. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 26, p. 9419, 2011.

CLIMENT, E. et al. Determination of the chemical warfare agents Sarin, Soman and Tabun in natural waters employing fluorescent hybrid silica materials. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 246, p. 1056–1065, 2017.

COCK, F. et al. Thermal, rheological and microstructural characterisation of commercial biodegradable polyesters. **Polymer Testing**, v. 32, n. 4, p. 716–723, jun. 2013.

COTTON, S. **Lanthanide and Actinide Chemistry**. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006.

DE SOUSA, F. B. et al. Photo-response behavior of electrospun nanofibers based on

spiropyran-cyclodextrin modified polymer. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 44, p. 9910–9917, 2010.

DOMINGOS, J. B. et al. A QUÍMICA DOS ÉSTERES DE FOSFATO. v. 26, n. 5, p. 745–753, 2003.

DRIANT, T. et al. On the Influence of the Protonation States of Active Site Residues on AChE Reactivation: A QM/MM Approach. **ChemBioChem**, v. 18, n. 7, p. 666–675, 2017.

ERCOLE, F.; DAVIS, T. P.; EVANS, R. A. Photo-responsive systems and biomaterials: photochromic polymers, light-triggered self-assembly, surface modification, fluorescence modulation and beyond. **Polym. Chem.**, v. 1, n. 1, p. 37–54, 2010.

F. REIS, I. et al. Structural and Electronic Characterization of a Photoresponsive Lanthanum(III) Complex Incorporated into Electrospun Fibers for Phosphate Ester Catalysis. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 25, p. 28607–28615, 24 jun. 2020.

FEUERSTEIN, T. J. et al. Investigating the Photochemistry of Spiropyran Metal Complexes with Online LED-NMR. **Inorganic Chemistry**, v. 58, n. 22, p. 15479–15486, 18 nov. 2019.

GEBEYEHU, M. B. et al. Fabrication and characterization of continuous silver nanofiber/polyvinylpyrrolidone (AgNF/PVP) core-shell nanofibers using the coaxial electrospinning process. **RSC Advances**, v. 6, n. 59, p. 54162–54168, 2016.

GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. **Angewandte Chemie - International Edition**, v. 46, n. 30, p. 5670–5703, 2007.

HANAFY, A. I. et al. Effective heterogeneous hydrolysis of phosphodiester by pyridine-containing metallopolymers. **Inorganica Chimica Acta**, v. 358, n. 4, p. 1247–1252, 2005.

HOUSECROFT, C.; SHARPE, A. **Inorganic Chemistry**. second ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2012.

HUSSAIN, N. et al. Comparative structure activity relationship for heterogeneous phosphatase-like catalytic activities of one-dimensional Cu(II) coordination polymers. **RSC Advances**, v. 6, n. 66, p. 61528–61535, 2016.

KALTSOYANNIS, N.; SCOTT, P. **The f elements**. [s.l.] Oxford University Press, U.S.A. (23 Sept. 1999), 1999.

KHALF, A.; MADIHALLY, S. V. Recent advances in multi-axial electrospinning for drug delivery. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, v. 112, n. November, p. 1–17, mar. 2017.

KIRBY, A. J.; MORA, J. R.; NOME, F. New light on phosphate transfer from triesters. **Biochimica et Biophysica Acta - Proteins and Proteomics**, v. 1834, n. 1, p. 454–463, 2013.

KLAJN, R. Spiropyran-based dynamic materials. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 1, p. 148–184, 2014.

LASSILA, J. K.; ZALATAN, J. G.; HERSCHLAG, D. Biological Phosphoryl-Transfer Reactions: Understanding Mechanism and Catalysis. **Annual Review of Biochemistry**, v. 80, n. 1, p. 669–702, 7 jul. 2011.

LEUS, K. et al. Catalytic carpets: Pt@MIL-101@electrospun PCL, a surprisingly active and robust hydrogenation catalyst. **Journal of Catalysis**, v. 360, p. 81–88, 2018.

LEVITUS, M. et al. Direct measurement of the dipole moment of a metastable merocyanine by electromechanical interferometry. **Chemical Physics Letters**, v. 277, n. 1–3, p. 118–124, 1997.

LI, X. et al. New lanthanide ternary complex system in electrospun nanofibers: Assembly, physico-chemical property and sensor application. **Chemical Engineering Journal**, v. 358, n. October 2018, p. 67–73, fev. 2019.

LONGHINOTTI, E. et al. Bis(2,4-dinitrophenyl) phosphate hydrolysis mediated by lanthanide ions. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 18, n. 2, p. 167–172, 2005.

MA, M. et al. Decorated electrospun fibers exhibiting superhydrophobicity. **Advanced Materials**, v. 19, n. 2, p. 255–259, 2007.

MANFREDI, A. M. et al. Rapid cleavage of phosphate triesters by the oxime 2-(hydroxyimino)-N-phenyl-acetamide. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 600–603, 2016.

MÁRQUEZ, Y.; FRANCO, L.; PUIGGALÍ, J. Thermal degradation studies of

poly(trimethylene carbonate) blends with either polylactide or polycaprolactone. **Thermochimica Acta**, v. 550, p. 65–75, dez. 2012.

MARRS, T. C.; MAYNARD, R. L.; SIDELL, F. R. **Chemical Warfare Agents**. second ed. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.

MIGUEZ, F. B. et al. Electronic investigation of light-induced reversible coordination of Co(II)/spiropyran complex. **Dyes and Pigments**, v. 171, n. May, p. 107757, dez. 2019.

MIGUEZ, F. B. et al. Photo-dynamic and fluorescent zinc complex based on spiropyran ligand. **Journal of Molecular Structure**, v. 1211, p. 128105, jul. 2020.

MONDAL, D.; GRIFFITH, M.; VENKATRAMAN, S. S. Polycaprolactone-based biomaterials for tissue engineering and drug delivery: Current scenario and challenges. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 65, n. 5, p. 255–265, 2016.

MUXEL, A. A. et al. New La(III) complex immobilized on 3-aminopropyl-functionalized silica as an efficient and reusable catalyst for hydrolysis of phosphate ester bonds. **Inorganic Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 2943–2952, 2014.

NATALI, M.; SOLDI, L.; GIORDANI, S. A photoswitchable Zn (II) selective spiropyran-based sensor. **Tetrahedron**, v. 66, n. 38, p. 7612–7617, set. 2010.

OCHOA, R.; RODRIGUEZ, C. A.; ZULUAGA, A. F. Perspectives for the structure-based design of acetylcholinesterase reactivators. **Journal of Molecular Graphics and Modelling**, v. 68, p. 176–183, 2016.

OKEKE, U. C. et al. Synthesis and catalysis of hydrolysis of phosphate esters by Zn(II), Cu(II), and Ni(II) Schiff base complexes. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 97, n. August, p. 1–6, 2018.

PIOVEZAN, C. et al. Heterodinuclear FeIII ZnII-bioinspired complex supported on 3-aminopropyl silica. Efficient hydrolysis of phosphate diester bonds. **Inorganic Chemistry**, v. 49, n. 6, p. 2580–2582, 2010.

PUNDIR, C. S.; CHAUHAN, N. Acetylcholinesterase inhibition-based biosensors for

pesticide determination: A review. **Analytical Biochemistry**, v. 429, n. 1, p. 19–31, 2012.

REICHARDT, C.; WELTON, T. **Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry**. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010.

ROCHA, J. et al. Luminescent multifunctional lanthanides-based metal–organic frameworks. **Chem. Soc. Rev.**, v. 40, n. 2, p. 926–940, 2011.

SCARMAGNANI, S. et al. Polystyrene bead-based system for optical sensing using spiropyran photoswitches. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 42, p. 5063–5071, 2008.

SEILER, V. K. et al. Acidochromic spiropyran-merocyanine stabilisation in the solid state. **CrystEngComm**, v. 20, n. 24, p. 3318–3327, 2018.

SHAO, N. et al. Design of Bis-spiropyran Ligands as Dipolar Molecule Receptors and Application to in Vivo Glutathione. n. d, p. 725–736, 2010.

SHRIVER, D. F. et al. **Química Inorganica**. 4^a ed. São Paulo: Bookman, 2008.

SIMÕES, M. C. R. et al. The potential of electrospun poly(methyl methacrylate)/polycaprolactone core–sheath fibers for drug delivery applications. **Journal of Materials Science**, v. 54, n. 7, p. 5712–5725, 2019.

SOARES, F. V. et al. Theoretical studies applied to the evaluation of the DFPase bioremediation potential against chemical warfare agents intoxication. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 19, n. 4, p. 1–18, 2018.

SOUZA, B. S. et al. Hydrolysis of 8-Quinolyl Phosphate Monoester: Kinetic and Theoretical Studies of the Effect of Lanthanide Ions. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 74, n. 3, p. 1042–1053, 6 fev. 2009.

TIAN, W.; TIAN, J. An insight into the solvent effect on photo-, solvato-chromism of spiropyran through the perspective of intermolecular interactions. **Dyes and Pigments**, v. 105, p. 66–74, 2014.

WEI, C. et al. Advances in luminescent lanthanide complexes and applications. **Science China Technological Sciences**, v. 61, n. 9, p. 1265–1285, 23 set. 2018.

