



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-graduação em Química

## VERSÃO RESUMIDA

### ***Whiskers* de celulose luminescentes e a interação com fibroína para obtenção de filmes colestéricos**

Pedro Henrique de Lara Sanches

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,  
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de  
São Paulo como parte das exigências para obtenção do  
título de Mestre em Ciências, Área: **Química**.

Ribeirão Preto

2024



Universidade de São Paulo  
Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto  
Departamento de Química  
Programa de Pós-graduação em Química

## VERSÃO RESUMIDA

### ***Whiskers* de celulose luminescentes e a interação com fibroína para obtenção de filmes colestéricos**

Pedro Henrique de Lara Sanches

Orientador: Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut

Coorientadora: Dr<sup>a</sup>. Molíria Vieira dos Santos

Dissertação apresentada à Faculdade de Filosofia,  
Ciências e Letras de Ribeirão Preto da Universidade de  
São Paulo, como parte das exigências para obtenção do  
título de Mestre em Ciências, Área: **Química**

Ribeirão Preto

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

### FICHA CATALOGRÁFICA

Sanches, Pedro Henrique de Lara

“*Whiskers* de celulose luminescentes e a interação com fibroína para obtenção de filmes colestéricos” Ribeirão Preto, 2024.

123 p. : il. ; 30cm

Dissertação de Mestrado, apresentada à Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP – Área de concentração: Química

Orientador: Caiut, José Maurício Almeida

Coorientadora: Dra. Molíria Vieira dos Santos

1. Lantanídeos. 2. Luminescência. 3. Cristal líquido

Sanches, P. H. L. **Whiskers de celulose luminescentes e a interação com fibroína para obtenção de filmes colestéricos**. 2024. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2024.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.: Hernane da Silva Barud

Julgamento: APROVADO

Instituição: UNIARA

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: Marco Aurélio Cebim

Julgamento: APROVADO

Instituição: IQ-UNESP

Assinatura: \_\_\_\_\_

Prof. Dr.: José Mauricio Almeida Caiut

Julgamento: APROVADO

Instituição: FFCLRP-USP

Assinatura: \_\_\_\_\_

*Dedico esse trabalho a minha mãe Elaine,  
por sempre me apoiar em todos os  
caminhos que eu escolhi.*

## **Agradecimentos**

Este trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES - Código Financiamento 001).

Agradeço primeiramente a minha mãe Elaine, por sempre me incentivar ao máximo em focar nos estudos e no que sempre me fez feliz, reforçando que eu deveria tomar minhas decisões e definir minhas prioridades na vida. Dessa forma eu cresci acreditando que a educação e a ciência, além de permitir compreender o mundo, pode influenciá-lo da melhor forma possível, esse é apenas um de muitos frutos dessa visão.

Agradeço também ao Prof. Dr. José Maurício Almeida Caiut por ter dado a oportunidade de fazer parte do mundo da ciência em seu grupo de pesquisa, principalmente em meio a tempos incertos de pandemia causados pelo Covid-19. Você promoveu grandes ensinamentos, desde o meio de trabalho e orientação até pelas relações pessoais no caminho.

O agradecimento se estende à Dr<sup>a</sup>. Molíria Vieira do Santos, por aceitar ser a coorientadora e dar suporte a este trabalho.

Ao Prof. Dr. Hernane S. Barud por promover diversas discussões de ideias e suporte com materiais e equipamentos em seu laboratório.

Um imenso obrigado aos meus amigos do grupo NanoLum: Chico, Elô, Euzane, João, Luan, Roberta e Tatiana pela companhia, ajuda e conselhos durante esses anos. Elô e Roberta, vocês me ajudaram muito compartilhando o conhecimento de mundo que conquistaram e se tornaram grandes amigas. Especialmente para o Chico, você se tornou meu parceiro mais próximo nesse período, pude acompanhar seu crescimento no meio acadêmico e na vida, assim como você pode acompanhar o meu, muito obrigado por tudo, por enriquecer minha formação e por me apoiar e auxiliar nos momentos mais difíceis. Foi incrível desfrutar todo o período junto desse grupo.

Ao grande Gustavo, companheiro de todos os momentos da graduação.

Aos colegas do grupo MaterLumen, sempre companheiros em jornadas ao bandeirão, engraçados e extremamente receptivos em seu laboratório.

Ao Instituto de Química da Unesp de Araraquara e à Universidade de Franca por ceder o uso dos equipamentos.

Aos técnicos e funcionários do Departamento de Química por manterem em funcionamento o lugar em que trabalhamos e o auxílio em inúmeras análises.

À Universidade de São Paulo pela oportunidade de concluir mais essa etapa e à FAPESP pelo apoio em projetos do grupo.

*Qualquer tecnologia  
suficientemente avançada é  
indistinguível da magia.*

***Arthur C. Clarke***

## Resumo

Sanches, P. H. L. **Whiskers de celulose luminescentes e a interação com fibroína para obtenção de filmes colestéricos.** 2024. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2024.

O trabalho apresentado nesta dissertação se propôs no preparo e estudo espectroscópico de novos materiais a base de nanocristais de celulose (*whiskers*) e fibroína da seda dopados com íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) como  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$ . A suspensão de *whiskers* caracterizada e utilizada para produção de filmes foi obtida via hidrólise ácida de uma membrana de celulose bacteriana. Os *whiskers* vem ganhando destaque nos recentes anos, principalmente em relação à sua interação com os íons lantanídeos e a sua biocompatibilidade e não toxicidade. A fibroína da seda, proteína componente dos casulos do bicho-da-seda, foi estudada anteriormente no mesmo grupo de estudo e explorada individualmente exibindo alta sensibilidade ao ambiente quando coordenada com os íons lantanídeos. No caso do atual trabalho, a incorporação dessa proteína na produção de filmes de *whiskers* de celulose visou a melhora de propriedades mecânicas quanto a de resposta luminescente, viabilizando e otimizando o desenvolvimento fotônico. Inicialmente, foi possível caracterizar a suspensão de *whiskers* ao mudar os ácidos e procedimentos utilizados na hidrólise, avaliando e compreendendo o efeito na carga de superfície, tamanho e morfologia dos nanocristais resultantes na organização interna do material e modificações nos efeitos de interação com a luz. Os resultados das variações de extração permitiram a produção de filmes de *whiskers* iridescentes dopados, tanto com  $\text{Eu}^{3+}$  quanto  $\text{Tb}^{3+}$ . Notou-se a dependência da intensidade das bandas de emissão de acordo com o ângulo de incidência do feixe de luz utilizado na análise, visto que ocorre a sobreposição da região larga da banda de reflexão dos filmes com a banda de excitação dos íons lantanídeos. No caso do filme iridescente dopado com  $\text{Tb}^{3+}$ , houve uma seleção de comprimentos de onda de excitação de acordo o método de preparo do filme e seu passo colestérico. Os filmes compósitos de *whiskers* + fibroína dopados com  $\text{Ln}^{3+}$  apresentaram características semitransparentes e levemente flexíveis, otimizando a característica de reforço dos *whiskers* com a resistência mecânica da fibroína. Propriedades óticas interessantes como o fenômeno de birrefringência foram mantidas, realçando a utilidade desse material dentro do campo de sistemas óticos. As análises de luminescência confirmaram uma melhora relativa de sensibilização dos íons pela matriz ao comparar com os filmes contendo apenas nanocristais de celulose, sendo ela mais eficiente que a excitação direta do íon lantanídeo e dependente das concentrações dos materiais usados. Filmes codopados com  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  foram obtidos visando a otimização dos processos de sensibilização pela matriz, sendo observada uma emissão combinada das bandas características de cada íon utilizado, no vermelho e no verde, assim como a emissão no azul pela matriz, resultando em uma emissão próxima ao branco para esse tipo filme. A habilidade de controle do passo colestérico dos filmes de *whiskers* iridescentes dopados, influenciando diretamente seleção do comprimento de onda de excitação e consequentemente na emissão do material, e as propriedades luminescentes e de birrefringência promissoras dos filmes compósitos de *whiskers* + fibroína, mostram um caminho inovador para possíveis aplicações de luminescência polarizada e dispositivos óticos à base de nanocristais de celulose e fibroína.

**Palavras-chave:** Lantanídeos; Biopolímeros; Nanocristais de celulose; Cristal líquido.

### Abstract

Sanches, P. H. L. **Luminescent cellulose whiskers and the interaction with fibroin to obtain cholesteric films.** 2024. 123 f. Dissertação (Mestrado em Ciências, Área: Química) – Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2024.

The work presented in this dissertation aimed at the preparation and spectroscopic study of new materials based on cellulose nanocrystals (whiskers) and silk fibroin doped with lanthanide ions ( $\text{Ln}^{3+}$ ), such as  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ . The whisker suspension characterized and used for film production was obtained via acid hydrolysis of a bacterial cellulose membrane. Whiskers have gained attention in recent years, mainly in relation to their interaction with lanthanide ions and their biocompatibility and non-toxicity. Silk fibroin, a protein component of silkworm cocoons, had been previously studied in the same research group and individually explored, exhibiting high sensitivity to the environment when coordinated with lanthanide ions. In the current work, the incorporation of this protein into cellulose whisker film production aimed at improving mechanical properties as well as luminescent response, enabling and optimizing photonic development. Initially, it was possible to characterize the whisker suspension by changing the acids and procedures used in hydrolysis, evaluating and understanding the effect on surface charge, size and morphology of nanocrystals resulting in the internal organization of the material and modifications in the effects of interaction with light. The results of extraction variations allowed the production of iridescent doped whisker films, both with  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$ . A dependency of the emission band intensities was noted according to the angle of incidence of the light beam used in the analysis, as there is an overlap of the wide region of the film reflection band with the lanthanide ion excitation band. In the case of the iridescent film doped with  $\text{Tb}^{3+}$ , there was a selection of excitation wavelengths according to the film preparation method and its cholesteric pitch. The composite films of whiskers + fibroin doped with  $\text{Ln}^{3+}$  exhibited semi-transparent and slightly flexible characteristics, optimizing the reinforcement characteristic of the whiskers with the mechanical resistance of the fibroin. Interesting optical properties such as the phenomenon of birefringence were maintained, highlighting the usefulness of this material within the field of optical systems. Luminescence analyses confirmed a relative improvement in ion sensitization by the matrix compared to films containing only cellulose nanocrystals, being more efficient than direct lanthanide ion excitation and dependent on the concentrations of the materials used. Films co-doped with  $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$  were obtained aiming at the optimization of sensitization processes by the matrix, with a combined emission of the characteristic bands of each ion used, in red and green, as well as blue emission by the matrix, resulting in emission close to white for this type of film. The ability to control the cholesteric pitch of doped iridescent whisker films, directly influencing the selection of the excitation wavelength and consequently the material emission, and the promising luminescent and birefringent properties of whiskers + fibroin composite films, show an innovative path for possible applications of polarized luminescence and optical devices based on cellulose nanocrystals and fibroin.

**Key words:** Lanthanides; Biopolymers; Cellulose nanocrystals; Liquid crystal.

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Unidades $\beta$ -glicose que compõem a estrutura da celulose Adaptado de <sup>10</sup> .....   | 14 |
| Figura 2 – Estruturas para (a) $I\alpha$ -celulose (triclínica) e (b) $I\beta$ -celulose (monoclínica). Adaptado de <sup>11</sup> .<br>.....   | 14 |
| Figura 3 - Ilustração das regiões cristalinas e amorfas na estrutura fibrosa da celulose. Adaptado de <sup>17</sup> .<br>.....   | 15 |
| Figura 4 – (a) Imagem de uma membrana de celulose bacteriana e (b) MEV das fibras que compõem a celulose bacteriana. Adaptada de <sup>22,23</sup> .....  | 16 |
| Figura 5 – (a) microscopia eletrônica de transmissão (MET) e (b) microscopia de força atômica (AFM) de <i>whiskers</i> obtidos via de hidrólise ácida <sup>10,28</sup> ; (c) e (d) microscopia eletrônica de varredura da superfície (MEV) de um filme de nanofibras de celulose <sup>7</sup> . .... | 18 |
| Figura 6 – (a) Casulos do bicho-da-seda e sua composição e (b) Fibras de fibroína e sua estrutura de aminoácidos. Adaptado de <sup>38,39</sup> .....   | 20 |
| Figura 7 - Ilustração esquemática da organização das diferentes categorias de cristais líquidos. Adaptada de <sup>49,55</sup> .....  | 22 |
| Figura 8 – Cor estrutural observada no corpo de insetos. ....  | 23 |
| Figura 9 – Ilustração da organização para estrutura helicoidal e seu passo colestérico. Adaptada de <sup>56</sup> .<br>.....   | 24 |
| Figura 10 - Ilustração esquemática da organização nemática quiral dos <i>whiskers</i> de celulose e o efeito dessa conformação em diferentes produtos. Adaptada de <sup>63-65</sup> . ....   | 26 |
| Figura 11 - Ilustração esquemática da organização nemática quiral dos <i>whiskers</i> de celulose e o efeito do passo na formação do filme iridescente. Adaptada de <sup>65,66</sup> .....   | 26 |
| Figura 12 - Distribuição radial quadrática dos orbitais 4f, 5d e 6s do $Gd^{3+}$ . Adaptado da <sup>73</sup> . ....  | 28 |
| Figura 13 - Níveis de energia calculados para íons lantanídeos trivalentes. Adaptado de <sup>77</sup> . ....   | 29 |
| Figura 14 - Representação dos efeitos das perturbações sobre níveis de energia dentro de uma configuração 4f <sup>n</sup> . Adaptado de <sup>70,83</sup> .....   | 30 |
| Figura 15 - Diagrama de níveis de energia da configuração 4f <sup>6</sup> do íon európio(III). Adaptado de <sup>84,85</sup> .31  |    |
| Figura 16 – Espectros de luminescência do íon $Eu^{3+}$ e suas transições em diferentes ambientes de simetria, sendo (a) $Eu^{3+}$ em água, (b) $[Eu(DPA)]^+$ em água e (c) $[Eu(DPA)_3]^{3+}$ em água. Adaptado de <sup>87</sup> .<br>.....   | 32 |
| Figura 17 – Esquema para os processos de transferência de energia entre matriz e íon lantanídeo. Adaptado de <sup>87</sup> .....   | 35 |

## Sumário

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Introdução.....</b>   | <b>12</b> |
| 1.1. Biopolímeros .....   | 13        |
| 1.1.1. Celulose.....  | 13        |
| 1.1.2. Nanocristais de celulose ( <i>whiskers</i> ) .....                           | 16        |
| 1.1.3. Fibroína da seda .....   | 19        |
| 1.2. Cor estrutural e filmes colestéricos .....                                     | 21        |
| 1.2.1. Auto-organização e propriedades óticas dos <i>whiskers</i> de celulose ..... | 25        |
| 1.3. Lantanídeos .....  | 27        |
| 1.3.1. Íon Európio(III) como sonda estrutural.....                                  | 31        |
| 1.3.2. Transferência de energia .....   | 34        |
| <b>2. Objetivos .....</b>   | <b>36</b> |
| 2.1. Geral.....   | 36        |
| 2.2. Específicos .....  | 36        |
| <b>3. Conclusão .....</b>   | <b>37</b> |
| <b>4. Referências bibliográficas.....</b>   | <b>40</b> |

## 1. Introdução

Este trabalho consistiu no estudo espectroscópico e de processos de produção de filmes compósitos envolvendo nanocristais de celulose, também conhecidos como *whiskers*, e a fibroína da seda para o desenvolvimento de novos materiais luminescentes com potenciais para aplicações em dispositivos fotônicos. Os biopolímeros sempre se mantiveram em destaque e vem conquistando cada vez mais relevância em diferentes campos da pesquisa científica, sendo a celulose um material extremamente conhecido pelas suas diversas aplicações e a fibroína da seda tem ganhado interesse pelas suas propriedades mecânicas únicas. Desse modo, o trabalho focou na união dos dois materiais buscando uma nova estratégia para a produção de matrizes com propriedades ópticas ajustáveis para novos dispositivos fotônicos; em adição, foi explorada a inserção de íons lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) visando a ampliação da potencialidade desses novos materiais no desenvolvimento de sensores ou, mesmo, novos luminóforos.

A principal proposta de grande interesse explorada foi a produção de filmes com cor estrutural e propriedades sensíveis à estímulo externo, como temperatura, umidade, gases, etc. A cor estrutural é resultado de micro ou nanoestruturas que apresentam mecanismos de interferência, difração e espalhamento. Esta proposta de estudo visou aumentar as funcionalidades de filmes compósitos *whiskers* de celulose e fibroína, e assim gerar produtos que apresentem mudanças de cor como resposta à diversos estímulos, criando materiais aptos a confecção de novos sensores fotônicos. Vale ressaltar que os estudos avançados envolvendo filmes colestéricos são extremamente recentes na literatura, com potenciais ainda a serem descobertos e/ou esclarecidos pela comunidade científica, principalmente em parte de sua interação com os íons lantanídeos.

Em conclusão, por meio da combinação das propriedades físico-químicas da fibroína - um material com grande potencial em materiais fotônicos, com elevada transparência em regiões espectrais de interesse e elevada resistência mecânica; e propriedades dos *whiskers* de celulose - como estabilidade química, interações intermoleculares que resultam em organização colestérica, além de ser passível de funcionalização de sua superfície, este trabalho explorou as interações e propriedades luminescentes dos íons lantanídeos na matriz resultante para o desenvolvimento de novos dispositivos fotônicos.

## **1.1. Biopolímeros**

Frente ao acelerado crescimento populacional e o avanço tecnológico, a comunidade científica enfrenta inúmeros desafios para diminuir a demanda de recursos naturais, bem como produzir novos materiais com menor impacto ao meio ambiente e maior desempenho em suas funções. Em vista disso, os biopolímeros tem sido amplamente utilizados em estratégias no desenvolvimento de materiais biodegradáveis, além de explorar e propor diferentes métodos de produção a partir de fontes renováveis.

Apresentando como diferencial em adição as suas propriedades a elevada disponibilidade, biodegradabilidade, baixa toxicidade e fácil derivatização, os biopolímeros atraíram investimentos em diversas áreas como indústria têxtil, biomedicina e fotônica, sendo essa última a de principal interesse deste trabalho <sup>1</sup>. Como exemplos, destaca-se o desenvolvimento de dispositivos para imageamento e indução terapêutica em tecidos <sup>2</sup>, materiais transparentes para produção de fibras óticas e guias de onda <sup>3</sup>, métodos de monitoramento não invasivo e biocompatíveis <sup>4,5</sup>, até mesmo suporte mecânico para outros materiais, uma vez que esses biopolímeros muitas vezes apresentam ótimas propriedades mecânicas, em resumo, estas são apenas algumas das possibilidades de aplicações de biomateriais na produção de materiais fotônicos.

### **1.1.1. Celulose**

A celulose é o biopolímero mais facilmente encontrado e explorado na natureza, servindo à humanidade em diferentes propósitos durante a história, podendo ser obtida de diferentes origens como plantas, algumas espécies de algas e microrganismos como bactérias. Apesar das fontes distintas, a celulose apresenta a mesma composição química, variando a sua organização estrutural e conseqüentemente suas propriedades físicas resultantes <sup>6,7</sup>.

Sua estrutura é constituída de uma cadeia linear de D-glicopiranosose que contém três grupos hidroxilas livres, os quais são responsáveis pelas interações intermoleculares que podem ser capazes de chegar a milhares de unidades ligadas umas às outras através de ligações  $\beta$ -1,4 glicosídicas, as quais comandam as propriedades da celulose, gerando uma conformação estendida e altamente rígida <sup>8,9</sup>. Devido à cadeia de celulose apresentar dois grupos terminais diferentes, um com funcionalidade quimicamente redutora e o outro com uma extremidade

nominal não redutora, esse material é amplamente utilizado pela sua facilidade de funcionalização por meio de tratamentos químicos (Figura 1) <sup>10</sup>.

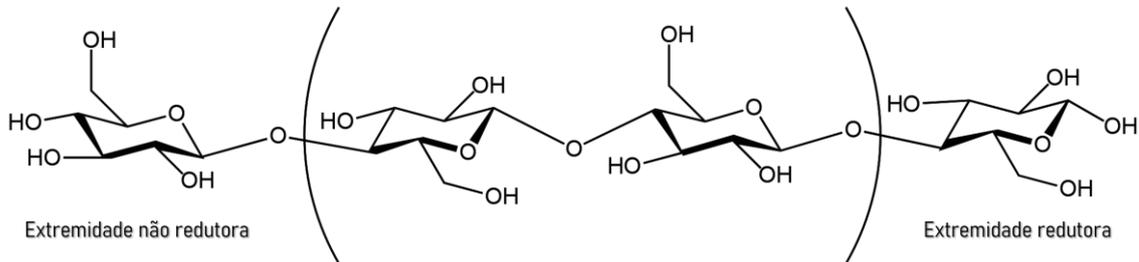


Figura 1 - Unidades  $\beta$ -glicose que compõem a estrutura da celulose Adaptado de <sup>10</sup>.

Durante a biossíntese, as cadeias de celulose são agregadas através de forças de van der Waals e ligações de hidrogênio intra e intermoleculares <sup>10</sup>. A celulose nativa consiste em duas estruturas cristalinas principais, sendo elas a I $\beta$ -celulose (monoclínica) e a I $\alpha$ -celulose (triclínica) (Figura 2), muitos estudos foram realizados a fim de propor a natureza da formação da estrutura da celulose e alguns deles permanecem até hoje, principalmente em relação a proporção dessas estruturas <sup>11,12</sup>. A variação entre o tipo de I $\alpha$  e I $\beta$  celulose promove grandes interesses de exploração, de acordo com a fonte celulósica cada estrutura cristalina possui alterações nas dimensões de sua célula unitária, o que resulta em diferentes arranjos cristalográficos na matriz e conseqüentemente em polimorfos com diferentes estabilidades térmicas <sup>1,12,13</sup>. Sendo assim, utilizando tratamentos químicos para a modificação da disposição das células unitárias e a proporção das estruturas cristalinas, é possível obter produtos de acordo com objetivos específicos.

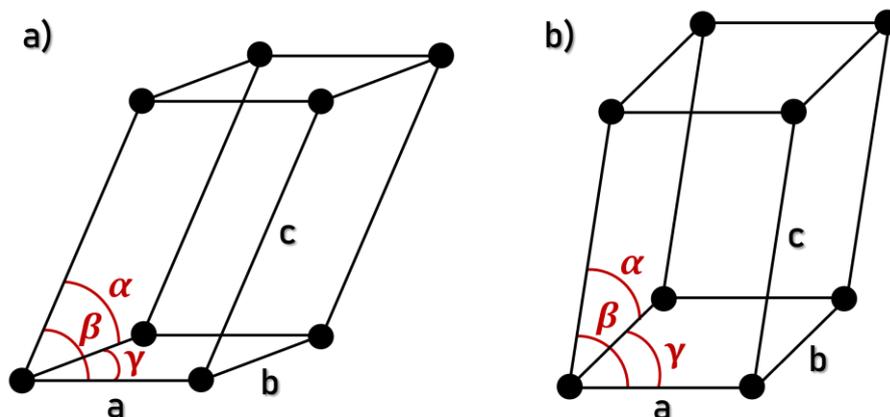


Figura 2 – Estruturas para (a) I $\alpha$ -celulose (triclínica) e (b) I $\beta$ -celulose (monoclínica). Adaptado de <sup>11</sup>.

Esses arranjos das cadeias de celulose agregadas pelas forças de van der Waals e ligações de hidrogênio geram as fibrilas elementares da celulose, que são compostas de microfibrilas com diâmetros menores que 50 nm e diferentes micrômetros de comprimento<sup>12,14,15</sup>. As estruturas resultantes apresentam regiões cristalinas altamente ordenadas, resultantes dos processos de biopolimerização e cristalização enzimáticas, assim como regiões amorfas desordenadas, geradas por distorções de tensão interna durante a cristalização (Figura 3). Visto que diferentes fontes celulósicas podem apresentar diferentes proporções entre essas regiões, há uma influência direta nas características dos materiais à base de celulose, como variações em propriedades óticas, elétricas, mecânicas e de condutividade<sup>12,16</sup>.

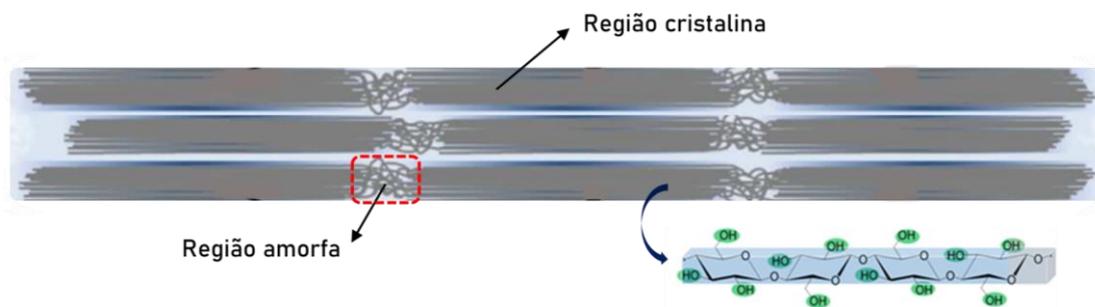


Figura 3 - Ilustração das regiões cristalinas e amorfas na estrutura fibrosa da celulose. Adaptado de<sup>17</sup>.

Quando isoladas, essas nanoestruturas apresentam-se como dois principais produtos de grande interesse no desenvolvimento sustentável de novas tecnologias: as nanofibras e os nanocristais de celulose, ambos amplamente utilizados em diferentes áreas para diversas aplicações<sup>18</sup>. Com base nas variações dos métodos de síntese e de condições de processamento, esses materiais podem apresentar propriedades únicas de hidrofobicidade, carga superficial e diferentes morfologias em nanoescala, gerando uma grande área superficial para modificações químicas e potencial funcionalização<sup>7,15,18</sup>. Capacidade de material de reforço de matrizes poliméricas<sup>19,20</sup>, adesivos para aceleração de regeneração de tecidos na área de biomedicina<sup>5</sup>, e até novos e promissores aditivos hidrocoloides no meio da indústria alimentar<sup>10</sup>, essas são apenas algumas das diversas aplicações já conhecidas de materiais a base de celulose.

Dependendo da fonte de extração, a obtenção de celulose possui altos custos econômicos e acarreta grandes impactos ambientais, principalmente para o tipo de celulose derivada das plantas, visto que a cadeia produtiva requer o uso de reatores trabalhando em valores extremos de pH, tornando o ambiente de produção corrosivo e necessitando de extremo cuidado e inúmeros tratamentos<sup>12</sup>. Diante disso, a celulose bacteriana (CB) surge como uma

alternativa interessante por ser obtida via fermentação e necessitando apenas de um tratamento alcalino suave para remoção de impurezas como células bacterianas, metabolitos e outros nutrientes <sup>21</sup>. A *Acetobacter xylinum*, uma das bactérias conhecidas responsáveis pela fermentação e produção da celulose, produz esse material como uma forma de proteção contra ambientes quimicamente agressivos e é um método de evitar a incidência de radiação ultravioleta. Ao ser cultivada em um meio de cultura estático rico em polissacarídeos, uma única célula da bactéria é capaz de produzir até 200 mil moléculas de glicose por segundo, polimerizando uma membrana de celulose hidratada e gerando uma estrutura reticulada de nanofibras de celulose, como mostrado na Figura 4a <sup>22,23</sup>.

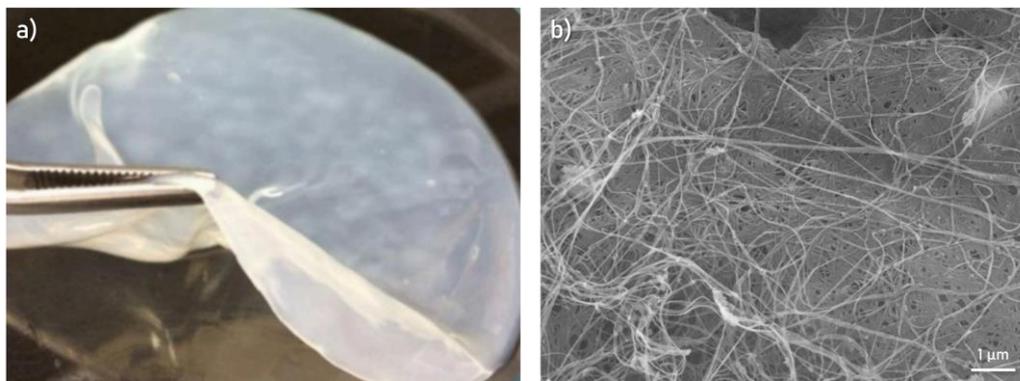


Figura 4 – (a) Imagem de uma membrana de celulose bacteriana e (b) MEV das fibras que compõem a celulose bacteriana. Adaptada de <sup>22,23</sup>.

Sendo assim, a celulose bacteriana se exhibe como um material de alta pureza e cristalinidade, apresentando baixa densidade, alta porosidade e, principalmente, alta resistência mecânica e não toxicidade, promovendo uma fonte celulósica que se destaca fortemente dentre as outras <sup>6,24-26</sup>. Além disso, apesar do primeiro estudo ter sido relatado na década de 1880, os estudos da extração de nanocristais e nanofibras de celulose bacteriana são pouco retratados, sendo a celulose provinda de plantas a fonte mais comum <sup>21</sup>.

### 1.1.2. Nanocristais de celulose (*whiskers*)

Retomando o isolamento das nanoestruturas que compõem a celulose mostradas na Figura 3, os métodos de extração mais utilizados consistem em processos de hidrólise ácida, para obtenção dos nanocristais, e processos físico-químicos/mecânicos para obtenção das nanofibras. Por conta da sua origem biológica renovável e biodegradável, juntamente com a

não toxicidade e biocompatibilidade, os compostos a base das nanoestruturas de celulose acompanham os avanços tecnológicos recentes e se tornaram um tópico interessante para o desenvolvimento de novos materiais.

No caso das nanofibras de celulose (Figura 5c e 5d), elas apresentam um diâmetro próximo a 50 nm, podendo alcançar o comprimento em até micrometros. Como mencionado, elas são obtidas principalmente por processos físico-químicos e mecânicos combinados, no qual a forma e níveis de polimerização são controlados por meio de técnicas de desfibrilação<sup>18</sup>. Por conta de suas ótimas propriedades mecânicas, físicas e morfológicas, as aplicações das nanofibras são concentradas principalmente como material base e substrato de outras matrizes por meio de modificações em sua superfície, com a finalidade da melhora de desempenho de compósitos<sup>14,18</sup>.

Já os nanocristais de celulose (*whiskers*) são cristais de alta pureza, ou seja, com a estrutura ordenada, e, conseqüentemente, com rigidez, espessura e comprimento particulares (Figura 5a e 5b). Seu diâmetro e comprimento variam de acordo com a fonte de origem, indo de 5 - 20 e 100 - 500 nm, respectivamente, promovendo diferentes características elétricas, de condutividade, ópticas e magnéticas<sup>12</sup>. O processo de separação dos *whiskers* consiste no tratamento da celulose utilizando ácidos fortes, como ácido clorídrico (HCl) e ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). As regiões amorfas e pouco cristalinas da fibra são solubilizadas pela clivagem hidrolítica das ligações glicosídicas, promovendo a separação e preservação dos domínios cristalinos, uma vez que, pela sua alta organização e empacotamento, não permitem a entrada dos íons H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> e são insolúveis<sup>6,12,27</sup>.

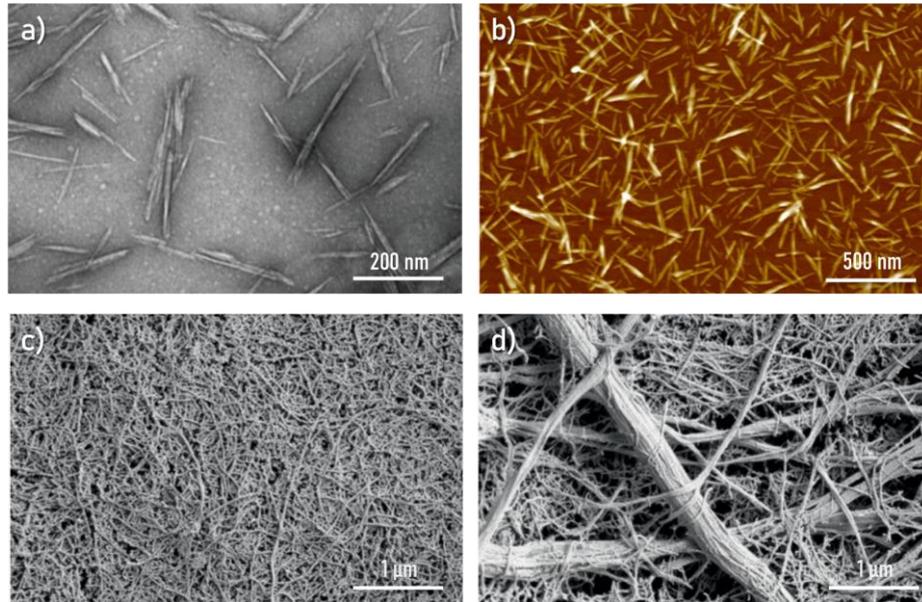


Figura 5 – (a) microscopia eletrônica de transmissão (MET) e (b) microscopia de força atômica (AFM) de *whiskers* obtidos via de hidrólise ácida<sup>10,28</sup>; (c) e (d) microscopia eletrônica de varredura da superfície (MEV) de um filme de nanofibras de celulose<sup>7</sup>.

A morfologia de agulha e seu comportamento de cristal líquido são importantes características dos *whiskers* de celulose, dependendo do ácido utilizado e diversas outras condições do meio de hidrólise, as características do material são fortemente influenciadas. Estudos indicam que ao se extrair nanocristais de celulose utilizando apenas HCl concentrado, não resulta em elevada carga superficial, apresentando uma menor dispersibilidade em água<sup>6,12</sup>. Já para extrações com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, ocorre a esterificação dos grupos hidroxila da celulose com a introdução de grupos sulfato do ácido, resultando em suspensões aquosas altamente estáveis e em *whiskers* com carga superficial negativa devido aos grupos sulfatos remanescentes na superfície<sup>6,12,29</sup>.

As aplicações variam de acordo com os métodos utilizados e conseqüentemente as características do material, um exemplo disso é a diminuição da estabilidade térmica dos nanocristais extraídos via ácido sulfúrico por conta dos grupos sulfatos, limitando a temperatura em que se pode trabalhar com o material<sup>29,30</sup>, enquanto para os nanocristais obtidos via ácido clorídrico, ocorre o agregamento dos *whiskers* em suspensão devido à ausência de carga superficial, dificultando o seu uso<sup>6,12</sup>. Processos de dessulfatação e a combinação de diferentes ácidos são alternativas já utilizadas e para a produção de materiais com as propriedades desejadas.

### 1.1.3. Fibroína da seda

Ainda caminhando na direção dos biopolímeros que desempenham um papel significativo no desenvolvimento de materiais inovadores e de alta aplicabilidade, a fibroína da seda apresenta um grande potencial.

A seda é definida como um polímero natural produzida por lepidópteros, aracnídeos e pelo bicho-da-seda (*Bombyx mori*), este último explorado comercialmente <sup>31</sup>. Sendo um material fibroso, ela possui propriedades únicas que a tornam um componente valioso no desenvolvimento de materiais em várias áreas, incluindo medicina, biotecnologia, têxteis e engenharia de materiais <sup>32-34</sup>.

A estrutura da seda obtida pelos casulos do bicho-da-seda é composta por duas proteínas principais: a fibroína e a sericina, com uma proporção de aproximadamente 70% e 30%, respectivamente (Figura 6a). A função primária da fibroína se resume em promover resistência estrutural aos casulos devido a sua característica fibrosa, enquanto a sericina promove a proteção e unificação das fibras pela sua classe globular, sendo a sericina a proteína da seda menos utilizada por conta de problemas de biocompatibilidade, inviabilizando sua aplicação em algumas das áreas mencionadas no parágrafo anterior <sup>31,35</sup>. Ao passar pelo processo de degomagem, um método de engenharia reversa no qual o produto original é dissociado no seu material base, é possível separar de forma eficiente a fibroína da sericina, permitindo o estudo direcionado de cada componente sem obstáculos de interação <sup>34,36</sup>.

A fibroína é o componente da seda de maior quantidade e mais explorado industrialmente. Sua estrutura é formada por duas cadeias de aminoácidos, sendo uma maior com massa molar de 325 kDa e outra menor com 25 kDa, ambas ligadas através de dois resíduos de cisteína que formam uma ligação dissulfídica. A região de maior massa molar é a região cristalina a qual promove as propriedades mecânicas da fibroína, sendo constituída de uma sequência dos aminoácidos glicina (Gly), alanina (Ala) e serina (Ser) que se repetem (Figura 6b) e geram as estruturas denominadas seda I e seda II <sup>34,37</sup>.

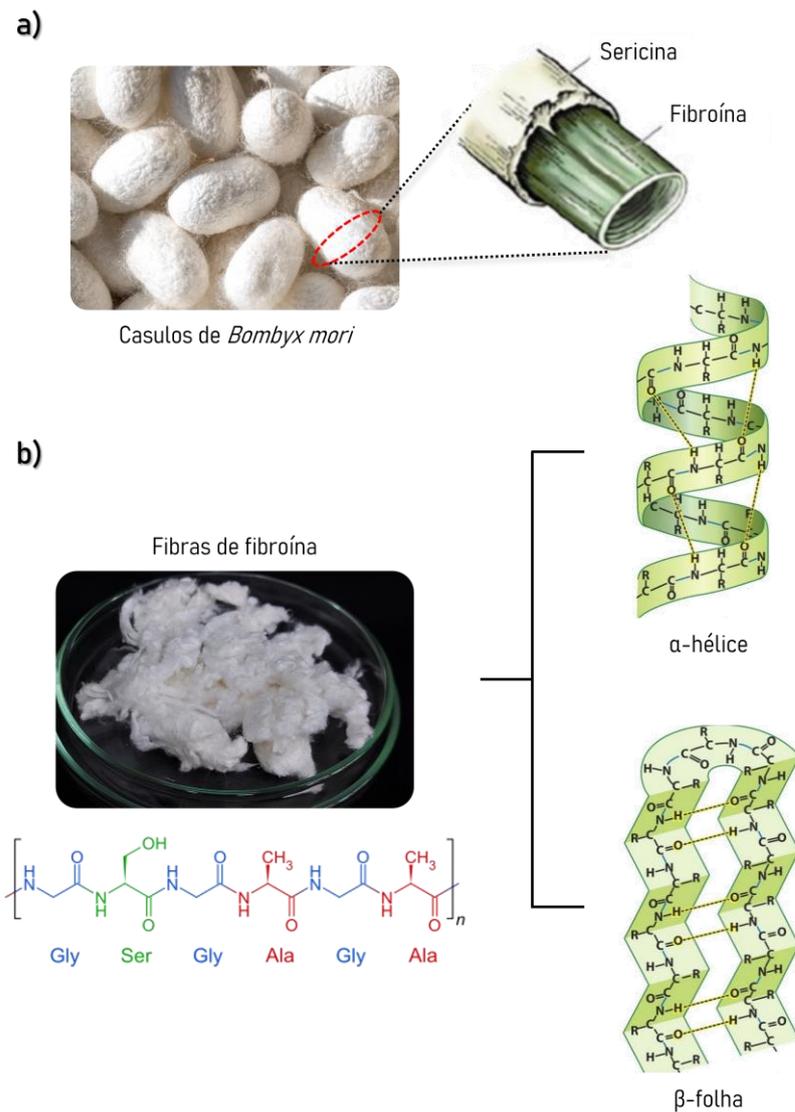


Figura 6 – (a) Casulos do bicho-da-seda e sua composição e (b) Fibras de fibroína e sua estrutura de aminoácidos. Adaptado de <sup>38,39</sup>.

A seda I apresenta uma conformação de  $\alpha$ -hélice, sendo solúvel em água e é passível de conversão para seda II utilizando tratamentos específicos térmicos ou com metanol. Já para a seda II, como há um agrupamento de glicinas e alaninas, há a formação de ligações de hidrogênio e, também, interações via forças de van der Waals que a tornam a estrutura mais importante da fibroína, proporcionando características hidrofóbicas e de alta estabilidade térmica devido a sua conformação de  $\beta$ -hélice <sup>37,38,40</sup>.

Biocompatível, biodegradável, resistente, com alta durabilidade, flexibilidade e elasticidade, a fibroína da seda se tornou um material valioso e atraente para o desenvolvimento

tecnológico, com estudos que englobam suturas cirúrgicas e *scaffolds* de tecidos<sup>33</sup>, fios resistentes<sup>41</sup> e produção de materiais compostos<sup>42,43</sup>. Nesse sentido, a produção de filmes a base de fibroína vem se tornando um ponto de grande interesse e a otimização de parâmetros durante a produção pode ser explorada para ajustar propriedades mecânicas, como resistência à tração e tenacidade, conforme as necessidades específicas de uma aplicação, ocasionando em melhorias significativas em materiais<sup>30,44</sup>.

A adição de agentes de reforço, como nanopartículas, também pode ser incorporada durante a fabricação dos filmes para melhorar ainda mais as propriedades, visto que sua conformação passível de alterações permite modificações em sua funcionalidade estrutural, gerando ambientes coordenativos para íons ou moléculas de interesse e ampliando o espectro de aplicações potenciais<sup>32,39</sup>. Estudos recentes evidenciam sua potencialidade no desenvolvimento de dispositivos fotônicos, adentrando as áreas da terapia fotodinâmica e diagnósticos de doenças<sup>45</sup>, guias de onda<sup>46</sup>, lasers<sup>47</sup> e biossensores<sup>48</sup>.

Um ponto recentemente explorado é o da fibroína da seda e sua interação com os íons lantanídeos. O aminoácido triptofano (Trp) é sensível ao seu ambiente vizinho, apresentando boas propriedades de fluorescência, além disso, ele exibe uma larga banda de emissão entre 300 e 400 nm, podendo sensibilizar íons lantanídeos via transferência de energia como retratado por Pugina et al<sup>39</sup>, no qual houve a população dos níveis emissores de forma eficiente e a intensificação da emissão desses íons, um fenômeno interessante para a área da fotônica.

Portanto, a incorporação da fibroína na produção de filmes de nanocristais de celulose pode proporcionar tanto a melhora de propriedades mecânicas quanto a de resposta luminescente, viabilizando e otimizando o desenvolvimento fotônico.

## **1.2. Cor estrutural e filmes colestéricos**

As cores observadas são geralmente produzidas por dois mecanismos distintos, sendo eles a cor estrutural ou a cor provinda da presença de pigmentos/centros de cor, neste segundo caso podendo ser um átomo presente na composição do material ou estranho à estrutura. No caso dos pigmentos, a cor é resultado da absorção de fótons em comprimentos de onda específicos, resultando na cor observada composta pelo conjunto de fótons não absorvidos e que alcançam o observador. Já para a cor estrutural, há uma dependência da interação da luz

com a estrutura do material em questão, seja por interferência, difração e espalhamento dos fótons em diferentes planos, assim como em defeitos na matriz ou pela dispersão ordenada de partículas no meio <sup>49,50</sup>.

Em contraste à cor por pigmentos, a cor estrutural é originada por fenômenos físicos, envolvendo a interferência dos comprimentos de onda da luz por múltiplas reflexões superfícies, amplificando ou atenuando algumas frequências mais do que outras (iridescência), e a polarização (birrefringência) de nano e microestruturas, que apresentam índices de refração dependente da polarização e direção de propagação da luz, sendo em grande maioria derivados de compostos inorgânicos e orgânicos sintéticos <sup>51,52</sup>. Neste sentido, os cristais líquidos surgem com candidato em potencial na fabricação de materiais colestéricos artificiais derivados de polímeros naturais, promovendo a capacidade de aceleração do desenvolvimento de novas tecnologias óticas e na ciência de materiais <sup>49</sup>.

De forma geral, os cristais líquidos são estados intermediários da matéria que possuem propriedades tanto de sólidos cristalinos quanto de líquidos, exibindo a organização molecular ordenada de um sólido, porém com a capacidade de fluir como um líquido <sup>49,53</sup>. Dependendo do mecanismo de formação, eles podem ser classificados de acordo com o arranjo de sua estrutura molecular, gerando as categorias como os cristais líquidos esméticos, cristais líquidos nemáticos e cristais líquidos nemáticos quirais (Figura 7) <sup>54,55</sup>, sendo essa última a que mais se destaca entre as outras e a de interesse neste trabalho.

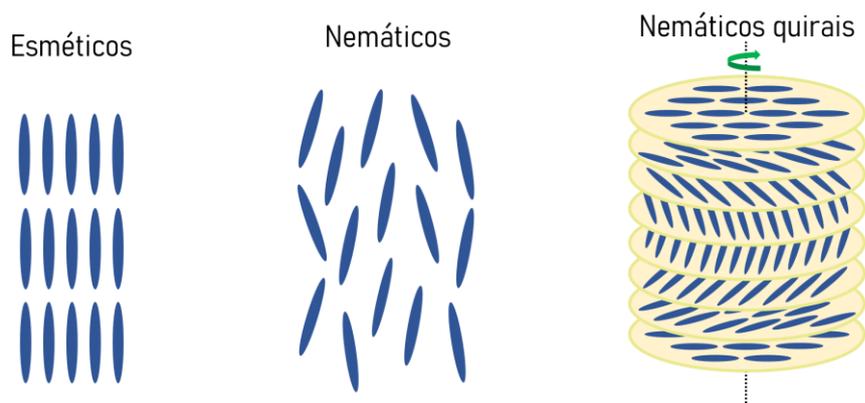


Figura 7 - Ilustração esquemática da organização das diferentes categorias de cristais líquidos. Adaptada de <sup>49,55</sup>.

Na natureza, diversos exemplos de cor estrutural podem ser observados, como a iridescência em asas de borboletas, penas de pássaros, escamas de peixe e élitro dos besouros (Figura 8). Conforme variamos o ângulo de incidência da luz ao observar a parte desses insetos e animais, é possível constatar uma coloração diferente como resultado da periodicidade da estrutura nemática quiral interna delas. Essa estrutura molecular é composta por camadas organizadas em direção paralela, seguindo uma rotação a um eixo central e resultando em um arranjo helicoidal (Figura 9) <sup>12,54,56</sup>. Essa categoria apresenta uma fase com excelentes propriedades óticas pelos diferentes passos colestéricos da ordenação estrutural proporcionarem diferentes planos de reflexão para interagir com a luz.



Figura 8 – Cor estrutural observada no corpo de insetos.

O passo colestérico de uma estrutura consiste na periodicidade dos blocos auto ordenados na conformação nemática quiral, ou seja, a distância na qual a estrutura helicoidal completa um giro completo em seu eixo (Figura 9). Quando o passo se encontra na mesma ordem do comprimento de onda da luz visível, ocorre a interferência construtiva entre as ondas refletivas nos diferentes planos equivalentes da estrutura, resultando na intensificação da reflexão um comprimento de onda específico <sup>54,56</sup>.

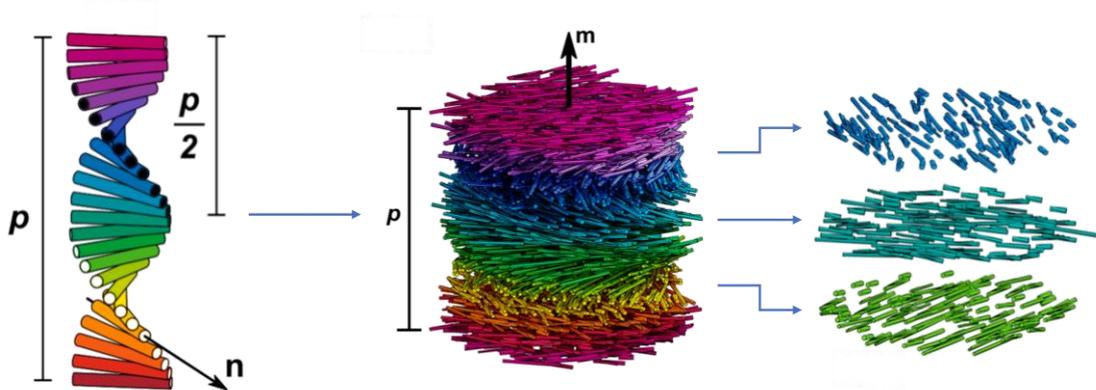


Figura 9 – Ilustração da organização para estrutura helicoidal e seu passo colestérico. Adaptada de <sup>56</sup>.

A principal razão de se usar nanoestruturas para geração de cores estruturais se dá pela intensidade desse efeito ser geralmente de uma ordem de grandeza maior do que a reflexão obtida por pigmentos de absorção. Além disso, a reflexão resultante é circularmente polarizada devido à quiralidade inerente da estrutura helicoidal, podendo ser ajustada de acordo com o passo colestérico e não dependendo das bandas específicas de absorção de pigmentos, promovendo efeitos óticos interessantes para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos <sup>49,56,57</sup>.

Um campo de pesquisa recentemente explorado é a produção de filmes estruturais coloridos como sensores. Por meio do aumento em sua funcionalidade, o estudo desses materiais pode gerar produtos mais simples e convenientes na obtenção de sensores via resposta à variação de umidade <sup>58</sup>, temperatura <sup>59</sup> pH <sup>60</sup> e pressão <sup>57</sup>, assim como outras propriedades de detecção. Como a formação dessa fase nemática quiral é delicada e depende do ambiente, características como essas podem influenciar na orientação das nanoestruturas e, conseqüentemente, na cor do material e nas respostas à diferentes estímulos.

### 1.2.1. Auto-organização e propriedades óticas dos *whiskers* de celulose

Dentro do campo dos filmes colestéricos, os nanocristais de celulose possuem visibilidade como domínios cristalinos altamente organizados e que podem ser aplicados dentro do campo de sistemas óticos e de outros materiais.

Com os métodos de extração ficando cada vez mais consolidados, o estudo das propriedades óticas dos *whiskers* de celulose se tornou um grande foco entre os pesquisadores atuais, visto que na faixa do visível eles se comportam como um material dielétrico e birrefringente, apresentando um valor de índice de refração fortemente ligado a configuração estrutural da sua estrutura semicristalina<sup>7,54,61</sup>.

Mesmo com o início do seu estudo no ano de 1990, a compreensão das respostas óticas de materiais a base de nanocristais de celulose só está sendo realizada atualmente. As pequenas agulhas em cristal líquido possuem a capacidade de se auto-organizarem espontaneamente ao atingirem uma concentração na faixa de 1 – 7 % massa/massa, formando a estrutura nemática quiral citada no tópico anterior, na qual os nanocristais se alinham ao longo de uma conformação helicoidal<sup>54,61</sup>.

A quiralidade dos *whiskers* ainda é foco de debate, sendo possível obter filmes colestéricos com comprimentos de onda refletidos dependente da orientação e passo dos domínios mantidos durante a secagem do material, e suspensões, na qual a ordem de orientação de longo alcance vai obedecer a viscosidade, constante dielétrica e o índice de refração do meio, apresentando um efeito de birrefringência<sup>7,56,61</sup> (Figura 10). Estes fenômenos ocorrem devido a organização dos *whiskers* de forma a adotar uma configuração que minimize as interações eletrostáticas existentes, podendo manter o comportamento após a secagem. Enquanto em suspensão, é observado um comportamento birrefringente ocasionado pela luz refletida ser circularmente polarizada com o mesmo sentido que a rotação da hélice do cristal líquido, já em um sistema sólido observa-se um efeito iridescente devido a fortes picos de reflexão em consequência do arranjo helicoidal da estrutura nemática quiral como mostrado na Figura 9<sup>56,61,62</sup>.

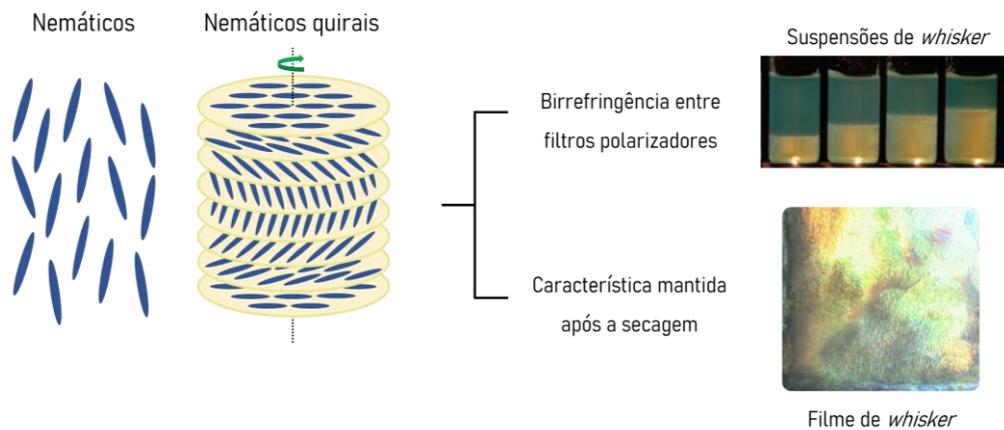


Figura 10 - Ilustração esquemática da organização nemática quiral dos *whiskers* de celulose e o efeito dessa conformação em diferentes produtos. Adaptada de <sup>63-65</sup>.

Essas características como orientação e passo são altamente sensíveis às fontes celulósicas utilizadas e a metodologia empregada na extração <sup>30,56</sup>. Como os *whiskers* apresentam cargas superficiais, comprimento e largura dependentes de fatores externos (extração, secagem, temperatura e umidade do ambiente), o passo de um filme colestérico pode ser diferente de acordo com seu preparo, ocasionando em diferentes propriedades óticas pelos diferentes comprimentos de ondas refletidos <sup>28,61</sup>. Portanto, a coloração da iridescência observada pode parecer muito diferente dependendo do modo de preparo, assim como ao ser observado em diferentes ângulos em relação ao eixo da hélice, uma vez que o passo pode ser da ordem dos comprimentos de onda da luz mais longos ou mais curtos <sup>56,61</sup>. Na figura 11, é possível observar um esquema mostrando como os nanocristais de celulose se organizam para gerar essa estrutura e diferentes colorações de filmes iridescentes.

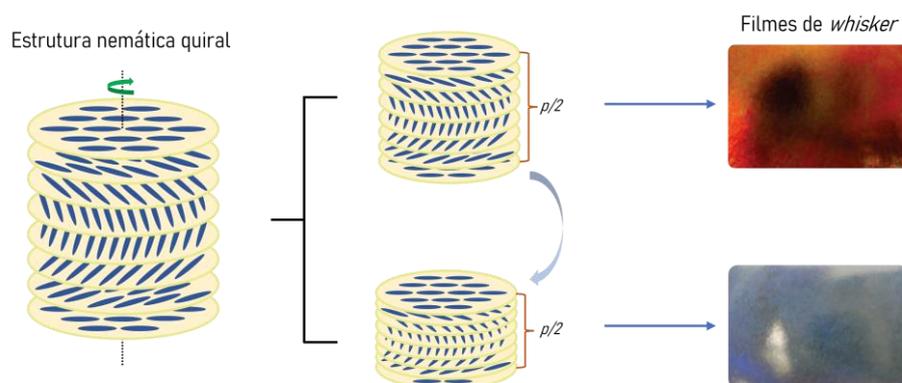


Figura 11 - Ilustração esquemática da organização nemática quiral dos *whiskers* de celulose e o efeito do passo na formação do filme iridescente. Adaptada de <sup>65,66</sup>.

Somando então as diversas propriedades geradas pelo arranjo helicoidal da estrutura nemática quiral, os *whiskers* de celulose se exibem como um ótimo material para produzir dispositivos ópticos, especialmente quando se aborda os tópicos de biocompatibilidade e sustentabilidade. Visando esse tópico, a combinação das propriedades físico-químicas de biopolímeros como a fibroína e os nanocristais de celulose, junto com as propriedades luminescentes dos íons lantanídeos, pode ter um importante papel na exploração do desenvolvimento fotônico.

### 1.3. Lantanídeos

Os lantanídeos (do lantânio,  $Z = 57$ , ao lutécio,  $Z = 71$ ), junto com escândio e ítrio ( $Z = 21$  e  $Z = 39$  respectivamente), formam um grupo de 17 elementos conhecidos como “terras raras”, os quais possuem propriedades químicas, magnéticas e ópticas particulares e similares entre eles, consequência de sua estrutura eletrônica característica e extremamente importantes para aplicações espectroscópicas<sup>67,68</sup>.

O termo “terras raras” provem do início de seus estudos nos séculos XVIII e XIX, quando esses elementos eram extraídos a partir de minerais na forma de óxidos (chamados de terras) e sua separação envolvia processos de alta complexidade por conta das semelhanças nas propriedades físico-química entre eles. Em contrapartida com sua primeira nomenclatura, esse grupo possui natureza metálica e alta abundância na superfície terrestre quando comparado a outros elementos metálicos bastante utilizados, como prata e zinco<sup>69,70</sup>.

A similaridade intrínseca no grupo dos lantanídeos é atribuída principalmente pela sua configuração eletrônica, representadas em seu estado fundamental como  $[\text{Xe}] 6s^2 4f^n 5d^x$ , no qual  $n$  varia de 0-14, tendo  $x = 1$  para o La, Ce, Gd e Lu e  $x = 0$  para os outros átomos do grupo. Ao ocorrer a ocupação do orbital 6s por dois elétrons, há o preenchimento dos orbitais 4f até sua capacidade máxima de 14 elétrons devido a estabilização dos orbitais 5d e 4f<sup>67,71</sup>. Os íons lantanídeos são encontrados com maior frequência em seu estado de oxidação +3, sendo este o mais estável<sup>69</sup>, porém, existem espécies de íons divalentes (+2) como  $\text{Sm}^{2+}$ ,  $\text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tm}^{2+}$ , ou  $\text{Yb}^{2+}$ , que são reoxidados em solução aquosa, e tetravalentes (+4) como  $\text{Ce}^{4+}$ ,  $\text{Pr}^{4+}$ ,  $\text{Tb}^{4+}$ <sup>72</sup>.

Devido à maior penetrabilidade dos orbitais 5s e 5p, há uma preferência na perda dos elétrons f para a formação de cátions trivalentes, mesmo que os elétrons 5s e 5p, mais externos

que o orbital 4f, estejam disponíveis (Figura 12). Um fenômeno amplamente conhecido é a contração lantanídica, no qual à medida que os orbitais 4f são preenchidos, os quais apresentam uma menor blindagem e são mais internos em relação aos orbitais s, p e d. Como resultado, os elétrons mais externos são mais fortemente atraídos pela carga nuclear efetiva elevada e com número atômico maior, causando uma diminuição nos raios atômicos/iônicos e afetando tanto os metais de transição interna como os metais do bloco d <sup>68,72</sup>.

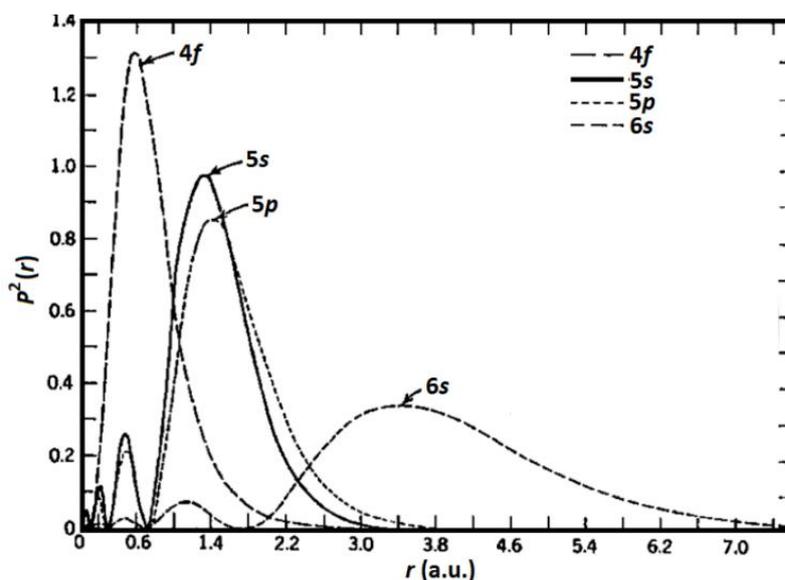


Figura 12 - Distribuição radial quadrática dos orbitais 4f, 5d e 6s do Gd<sup>3+</sup>. Adaptado da <sup>73</sup>.

Outra consequência dos orbitais 4f serem internos aos orbitais s e p é a diminuição no grau de covalência das ligações envolvendo esses elementos, resultando em interações fracas com o ambiente químico externo e levando à formação de complexos através de ligações parcialmente iônicas ou de íon-dipolo <sup>71,72</sup>. Devido ao seu tamanho, os lantanídeos exibem um número elevado de coordenação tanto em solução quanto no estado sólido, oscilando entre 8 e 9, com variações que podem se estender de 6 a 12. De acordo com a classificação de Pearson, os lantanídeos são classificados como ácidos duros, sendo assim, as matrizes de celulose e fibroína da seda, utilizadas nesse trabalho, apresentam grande potencial para coordenação com íon Ln<sup>3+</sup>, visto que sua estrutura apresenta grupos doadores como hidroxilas e nitrogênio.

Apesar da energia dos níveis emissores sofrerem pequena influência do ambiente de coordenação e as distribuições eletrônicas induzirem propriedades físico-químicas semelhantes dentro do grupo desses elementos, os lantanídeos desempenham papéis essenciais em diferentes aplicações como catalisadores, além de contribuírem para o avanço de dispositivos fotônicos

devido suas propriedades luminescentes e espectroscópicas distintas ao preencher orbitais 4f progressivamente <sup>74,75</sup>.

Ao observar um diagrama de energia (Figura 13), pode-se notar a pouca variação das energias específicas para os níveis 4f dos íons lantanídeos, resultante do efeito da baixa influência do campo cristalino na quebra de degenerescência dos níveis eletrônicos. Porém, devido às transições f-f geralmente ocorrerem por meio de mecanismos de dipolo elétrico e sendo proibidas pela regra de Laporte, a interação com o campo cristalino exerce um impacto direto em suas intensidades. No entanto, caso o íon lantanídeo esteja localizado em um sítio sem centro de inversão, essa regra é relaxada devido à presença de termos de paridade ímpares no hamiltoniano do campo ligante. As propriedades eletrônicas nestes compostos podem ser descritas pela teoria do campo cristalino <sup>70,76, 72,77,78</sup>

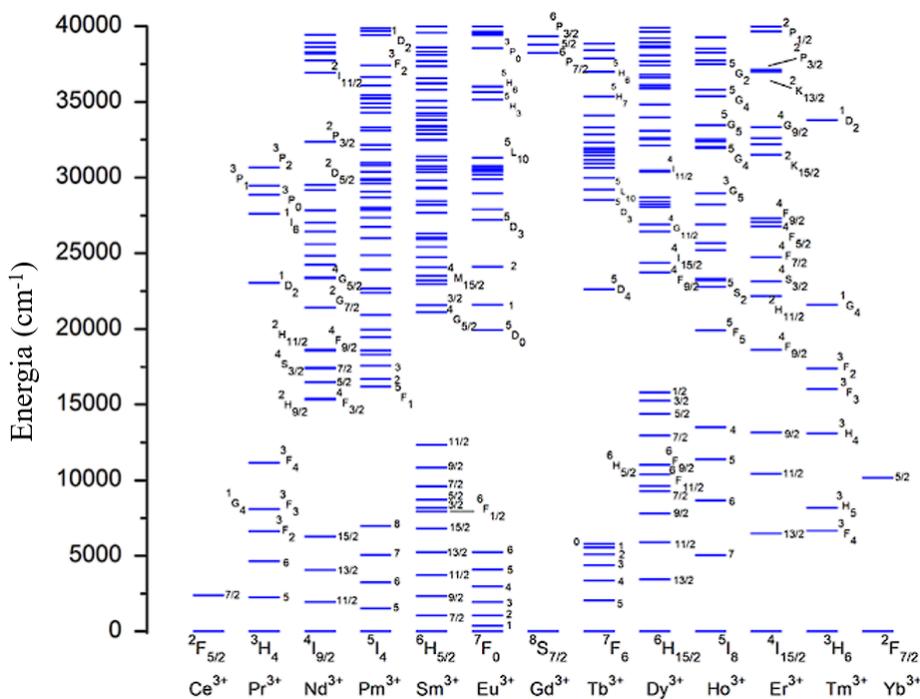


Figura 13 - Níveis de energia calculados para íons lantanídeos trivalentes. Adaptado de <sup>77</sup>.

Devido a blindagem exercida pelos orbitais 5s e 5p sobre as interações entre os ligantes e os orbitais f, as transições intraconfiguracionais 4f<sup>n</sup> originam espectros com bandas finas. Os níveis de energia para estes íons são descritos por um Hamiltoniano <sup>79</sup>, o qual apresenta os fatores de quebra total ou parcial de degenerescência.

$$H = H_{RE} + H_{SO} + H_{CC} \quad (\text{Equação 1})$$

$$H = H_{\text{íon livre}} + H_{\text{CC}} \quad (\text{Equação 2})$$

Desse modo, a degenerescência depende de diversas perturbações sob um íon lantanídeo, como a repulsão intereletrônica ( $H_{\text{RE}}$ ), interação spin-orbital ( $H_{\text{SO}}$ ) e a perturbação do campo cristalino ( $H_{\text{CC}}$ )<sup>80</sup>. O valor de  $H_0$ , dependente dos números quânticos principal e de momento angular, descreve a separação energética de aproximadamente  $10^5 \text{ cm}^{-1}$  entre as diferentes configurações eletrônicas (5p, 4f, 5d). A degenerescência presente nas configurações 4f é eliminada pela interação de repulsão intereletrônica intrínseca a sistemas multieletrônicos, representada por  $H_{\text{RE}}$ , dando origem a termos na forma  $(2S+1)L$ . Por sua vez, esses termos sofrem influência do acoplamento spin-órbita ( $H_{\text{SO}}$ ), responsável por remover a degenerescência dos termos  $(2S+1)L$  em relação aos seus componentes  $2S+1$  do momento angular total, resultando nos níveis  $(2S+1)L_J$ <sup>81,82</sup>. No caso do Hamiltoniano de campo cristalino ( $H_{\text{CC}}$ ), ele descreve a perturbação do ambiente químico sobre o íon livre que inicialmente estava em campo esférico e quebra a degenerescência dos níveis em J, originando os níveis Stark, os quais, dependendo da simetria do campo ligante, podem se subdividir em até  $2J+1$ . Quando somado ao Hamiltoniano do íon livre, tem-se Hamiltoniano total (Equação 2).

Todos os fatores mencionados são representados na Figura 14.

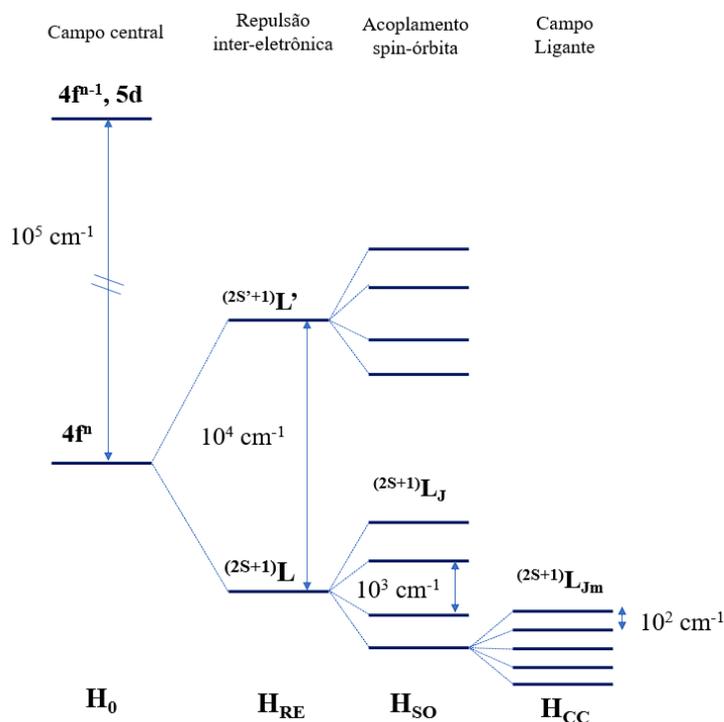


Figura 14 - Representação dos efeitos das perturbações sobre níveis de energia dentro de uma configuração  $4f^n$ . Adaptado de<sup>70,83</sup>

### 1.3.1. Íon Európio(III) como sonda estrutural

Dentre os diferentes íons Lantanídeos, o íon  $\text{Eu}^{3+}$  possui importante destaque pela sua capacidade de ser usado como sonda estrutural para estudos espectroscópicos de matrizes hospedeiras. Com uma configuração eletrônica de  $[\text{Xe}]4f^6$ , o  $\text{Eu}^{3+}$  possui 6 elétrons restantes que ocupam a camada 4f e são blindados pelos orbitais  $5s^2$  e  $5p^6$ , podendo ser organizados em 3003 microestados distintos nos sete orbitais 4f, distribuídos em 119 multipletos e com 295 níveis de energia diferentes. Suas transições comumente observadas estão representadas na Figura 15.

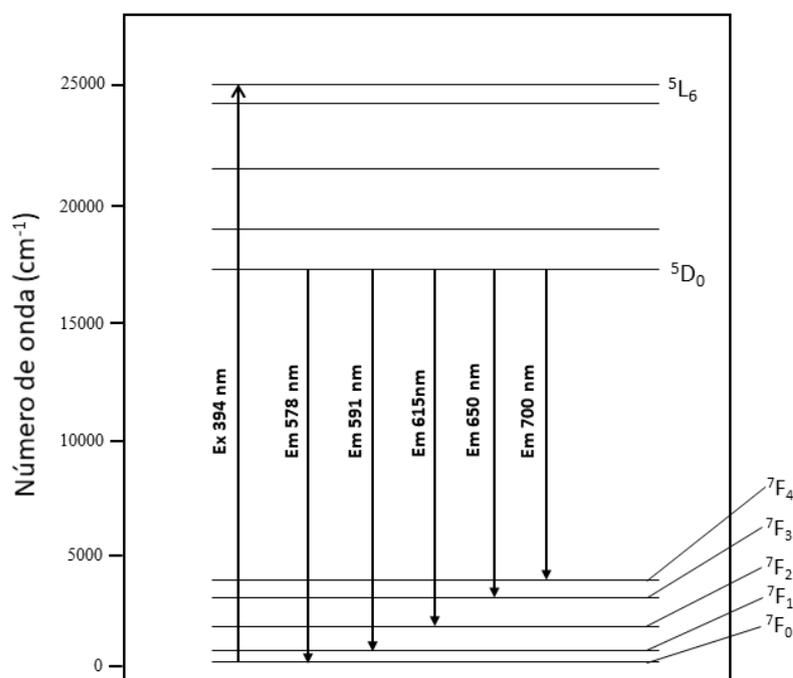


Figura 15 - Diagrama de níveis de energia da configuração  $4f^6$  do íon európio(III). Adaptado de <sup>84,85</sup>.

As transições mais comumente estudadas são <sup>86,87</sup>:  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , uma transição estritamente proibida por Laporte que ocorre por dipolo elétrico e indica a presença do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em sítios de simetria baixa, como  $C_{nv}$ ,  $C_n$  e  $C_s$ , possuindo uma intensidade relativamente fraca entre 570 e 585 nm (Figura 16);  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , uma transição com intensidade que independe do ambiente devido ao seu caráter de dipolo magnético e é geralmente forte, usada como referência em comparações espectrais e encontrada entre 585 nm e 600 nm. Por essa razão, ela é utilizada como constante para razões de intensidade entre  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2/{}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  e cálculos de parâmetros de intensidade;  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , apresenta uma transição hipersensível, dependendo fortemente da

simetria local, ou seja, uma menor simetria indica maior intensidade e vice versa, sendo encontrada entre 610 nm e 630 nm;  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ , transição proibida e a menos estudada em comparação com as outras 4, sua intensidade é extremamente baixa, encontrada na faixa de 640 - 660 nm; e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ , entre 680 e 710 nm, é uma transição que requer uma maior atenção ao se analisar, pois reside numa região espectroscópica de baixa sensibilidade e sua intensidade é de extrema importância, sendo ela utilizada para comparação entre as outras transições do  $\text{Eu}^{3+}$  (principalmente  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ) para determinar a coordenação de simetria e covalência.

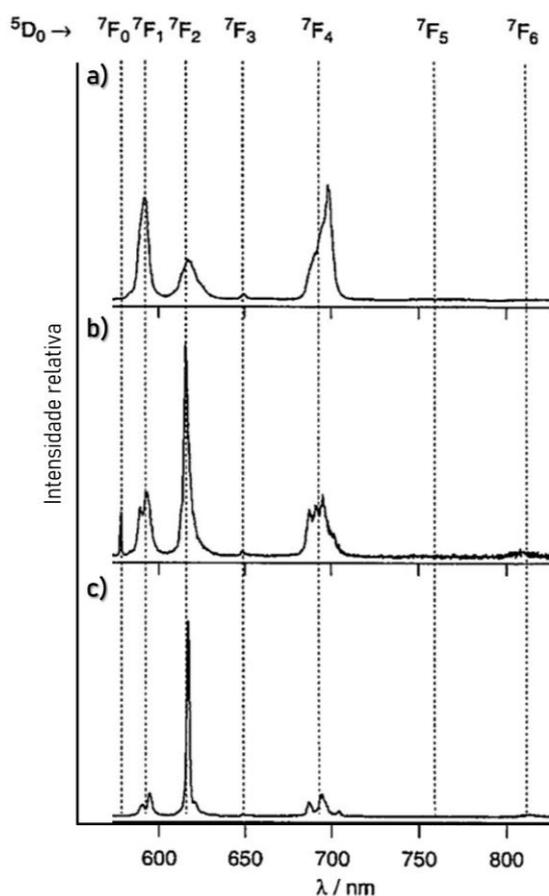


Figura 16 – Espectros de luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  e suas transições em diferentes ambientes de simetria, sendo (a)  $\text{Eu}^{3+}$  em água, (b)  $[\text{Eu}(\text{DPA})]^+$  em água e (c)  $[\text{Eu}(\text{DPA})_3]^{3+}$  em água. Adaptado de <sup>87</sup>.

Conforme o íon é excitado com uma fonte de energia correspondente à região ultravioleta, os níveis energéticos superiores relaxam de maneira não radiativa, populando o estado  ${}^5D_0$ , tornando possível observar emissões associadas a transições para os estados  ${}^7F_J$  de menor energia em uma luminescência de cor vermelha característica do  $\text{Eu}^{3+}$  <sup>87,88</sup>. A banda relativa à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ocorre por mecanismo de dipolo magnético e, portanto, sua intensidade não depende do campo cristalino. Esse fato exclusivo do  $\text{Eu}^{3+}$  permite obter

facilmente parâmetros de emissão a partir de espectros dos materiais estudados, como por exemplo, parâmetros de intensidade 4f-4f ( $\Omega\lambda$ ), tempos de vida ( $\tau$ ), taxas de decaimento ( $A_{\text{rad}}$  e  $A_{\text{nrad}}$ ) e eficiência quântica <sup>87</sup>. E como o nível emissor  $^5D_0$  não é degenerado, o número de componentes das transições pode ser um caminho para determinar a simetria do sítio de coordenação ocupado pelo íon  $\text{Eu}^{3+}$ , tornando o európio uma ótima sonda estrutural.

Utilizando intensidade integrada das bandas de emissão ( $S_{0\lambda}$ ) e do baricentro das transições f-f ( $\nu_{0\lambda}$ ), torna-se possível determinar os valores dos coeficientes de emissão espontânea ( $A_{0\lambda}$ ).

$$A_{0\lambda} = A_{01} \left( \frac{S_{0\lambda}}{S_{01}} \right) \left( \frac{\nu_{01}}{\nu_{0\lambda}} \right) \quad (\text{Equação 3})$$

Com base na intensidade da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  e os espectros de emissão do európio, a Equação 3 é aplicada considerando o coeficiente de emissão de  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  como constante:  $A_{01} = 15.n^3$ , no qual  $n$  é o índice de refração do meio em que o íon está inserido. Através da soma dos valores de emissão calculados para cada uma das transições do íon em questão, obtém-se o coeficiente de emissão espontânea ( $A_{\text{total}}$ ) para o nível  $^5D_0$ , assim como o tempo de vida radiativo aplicando o inverso, conforme descrito na Equação 4. Esse tempo de vida radiativo é então utilizado juntamente com tempos de vida experimentais para se obter resultados de eficiência quântica da emissão de determinadas amostras dopadas (Equação 5).

$$A_{\text{total}} = \sum A_{0j} = A_{00} + A_{01} + A_{02} + A_{03} + A_{04}$$

$$\tau_{\text{RAD}} = \frac{1}{A_{\text{total}}} \quad (\text{Equação 4})$$

$$\eta = \frac{\tau_{\text{exp}}}{\tau_{\text{rad}}} \quad (\text{Equação 5})$$

Além desses dados, é possível determinar parâmetros para o estudo mais detalhado do ambiente de coordenação do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Os parâmetros de intensidade de Judd-Ofelt são informações experimentais resultantes da Equação 6, na qual são calculados  $\Omega_2$ , referente a simetria, e  $\Omega_4$ , referente a covalência do sistema.

$$\Omega_{\lambda} = \frac{3\hbar c^3 A_{0\lambda}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle 7F_{\lambda} || U^{(\lambda)} || ^5D_0 \rangle^2} \quad (\text{Equação 6})$$

Sendo assim,  $\chi = n(n + 2)^2/9$  é a correção de campo local de Lorentz, com  $n$  sendo o índice de refração do meio,  $\omega$  corresponde a frequência angular do campo de radiação incidente, e  $\langle 7F_\lambda || U^{(\lambda)} || ^5D_0 \rangle$  são constantes para  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$  (0,0032 e 0,0023, respectivamente)<sup>82</sup>.

### 1.3.2. Transferência de energia

Devido ao fato das transições f-f serem proibidas por Laporte e, conseqüentemente, possuírem coeficientes de absorção molar relativamente baixos ( $\epsilon < 10 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), apenas uma pequena fração da radiação via excitação direta dos níveis 4f é absorvida. Sendo assim, a luminescência dos íons lantanídeos é restringida pela capacidade de absorção de luz limitada e baixa probabilidade de transições f-f<sup>89</sup>.

Neste sentido, processos de transferência de energia surgem como a interação de uma espécie química com uma espécie aceitadora, absorvendo energia e a transferindo para grupos similares ou diferentes de um sistema. Mecanismos de conversão ascendente são um exemplo de transferência de energia, no qual ocorre uma troca entre um íon em seu estado excitado para outro íon, excitando-o. Processos similares ocorrem entre ligante-metal em complexos como  $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ , um sistema já amplamente conhecido e utilizado para melhora na luminescência de diversos materiais.

No caso do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , seu nível emissor  $^5D_0$  pode ser povoado através da sensibilização de um ligante ou matriz orgânica. Por conta de seu alto coeficiente de absorção molar, matrizes orgânicas atuam com maior eficiência ao serem excitados na região do ultravioleta, ou seja, a coordenação do íon lantanídeo em materiais como esse promove processos de transferência de energia intramolecular e gera bandas de emissão relativamente mais intensas<sup>71</sup>.

Ao excitar um sistema utilizando uma fonte de luz, fótons de diferentes comprimentos de onda são absorvidos pela matriz orgânica da estrutura, levando à excitação dos elétrons para um nível vibracional no primeiro estado singleto excitado. Este estado, representado na Figura 17, passa por uma rápida conversão interna para níveis vibracionais mais baixos do estado S1 e seus elétrons podem decair para o estado fundamental através de fluorescência ou passar por um cruzamento intersistema (ISC) de forma não radiativa do estado singleto S1 para o estado tripleto T1, de energia mais baixa. Por fim, o elétron pode decair radiativamente para o estado fundamental por processos de fosforescência, ou por meio da transferência de energia do estado

triplete da matriz para o estado excitado do íon  $\text{Ln}^{3+}$  <sup>90,91</sup>. Vale ressaltar que para que esse fenômeno ocorra, o nível de energia T1 precisa estar em ressonância com o estado excitado do íon  $\text{Ln}^{3+}$ .

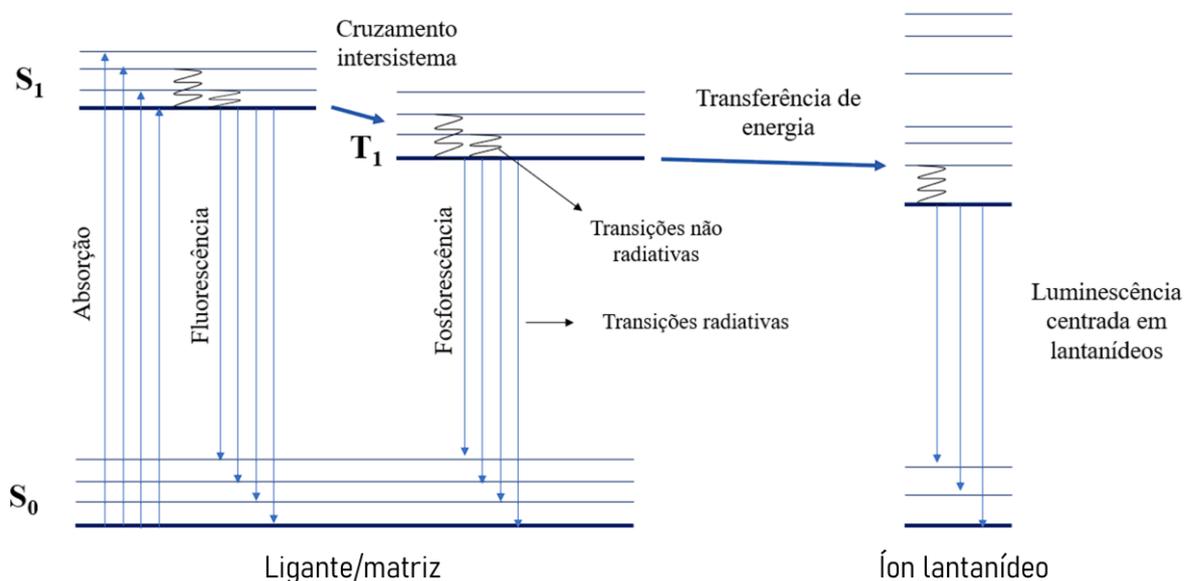


Figura 17 – Esquema para os processos de transferência de energia entre matriz e íon lantanídeo. Adaptado de <sup>87</sup>.

Sendo assim, processos de transferência de energia envolvendo os aminoácidos aromáticos que constituem a estrutura da fibroína da seda (sendo Trp o principal) <sup>39</sup>, e/ou a matriz dos nanocristais de celulose para íons como  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  foram um dos objetivos de estudos de luminescência deste trabalho, a fim de compreender a funcionalidade desse mecanismo para a produção de materiais compósitos de *whiskers* + fibroína +  $\text{Ln}^{3+}$ .

## 2. Objetivos

### 2.1. Geral

Obtenção de nanocristais de celulose (*whiskers*) dopados com lantanídeos ( $\text{Ln}^{3+}$ ) e interação com fibroína para obtenção de filmes colestéricos luminescentes, visando o estudo de novos materiais que possuem cor estrutural e com potenciais propriedades para o desenvolvimento de sensores.

### 2.2. Específicos

- Estudar a interação de  $\text{Ln}^{3+}$  sobre *whiskers*;
- Estudar a formação de cristal líquido colestéricos a partir dos *whiskers*;
- Estudar a formação de filmes colestéricos entre *whiskers* e fibroína;
- Preparar filmes colestéricos luminescentes a partir de *whiskers* de celulose dopados com íons  $\text{Ln}^{3+}$  e fibroína;
- Estudar as propriedades de luminescência dos filmes colestéricos (fibroína e *whiskers*) com variação na proporção de *whiskers* dopados com  $\text{Ln}^{3+}$ .

### 3. Conclusão

Os resultados obtidos nesse trabalho foram condizentes e positivos em relação aos objetivos previamente determinados no item 2. Foi possível estudar e caracterizar suspensões de nanocristais de celulose preparadas por diferentes variações na metodologia de extração, etapa de grande destaque visto que a obtenção de *whiskers* utilizando a celulose bacteriana como fonte principal é pouco estudada na literatura, ganhando destaque apenas nos anos recentes, principalmente em relação à produção de filmes colestéricos. Além disso, fatores da extração são parâmetros que influenciam diretamente na orientação estrutural e na formação da organização nemática quiral essencial para iridescência de filmes. Por meio da mudança nos ácidos utilizados e procedimentos de sonicação, pode-se avaliar e compreender o efeito na carga de superfície, tamanho e morfologia dos nanocristais resultantes. Grupos sulfato que restaram da hidrólise ácida contribuíram para a diminuição da carga superficial para valores negativos, afetando a taxa de distanciamento dos *whiskers* em suspensão e, conseqüentemente, alterando a organização dos nanocristais e seu passo colestérico, modificando os efeitos de interação com a luz como observado pelas variações de transmitância.

A caracterização das variações de extração permitiu a obtenção de resultados inovadores, visto que pode-se produzir filmes iridescentes autossuportados e em diferentes cores de reflectância a partir da matriz de celulose bacteriana, geralmente produzidos utilizando outras fontes celulósicas como algodão e madeira macia. O destaque dessa etapa se dá pela capacidade de controle da banda de reflectância da estrutura de acordo com as condições de preparo da suspensão e de secagem do filme, viabilizando potenciais aplicações do material em dispositivos fotônicos.

Foi realizado um estudo da interação dos nanocristais de celulose com a fibroína da seda em ordem de se obter uma melhora das propriedades mecânicas dos filmes resultantes e ainda se ter um filme colestérico. Essas matrizes são geralmente exploradas individualmente ou associadas com a nanofibras de celulose ao invés dos nanocristais, sendo uma combinação relevante por se tratar de dois materiais biocompatíveis, não tóxicos e biodegradáveis. O ajuste do pH durante o preparo da mistura proporcionou a produção de filmes semitransparentes e levemente flexíveis, otimizando a característica de reforço dos *whiskers* com a resistência mecânica da fibroína. Apesar de não apresentar iridescência, os filmes compósitos exibiram propriedades óticas interessantes, visto que o fenômeno de birrefringência, gerado pela

interferência construtiva entre os diferentes planos colestéricos, se mantiveram de forma intensa após a combinação dos dois materiais, realçando sua utilidade dentro do campo de sistemas óticos.

A análise de luminescência da suspensão de *whiskers* dopada com o íon  $\text{Eu}^{3+}$  mostrou uma dependência da emissão com base na temperatura submetida durante as medidas, uma vez que houve uma diminuição da razão da intensidade das transições  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ , indicando a possível mudança de coordenação do lantanídeo causada pela alteração de passo colestérico com a elevação da temperatura.

Para os filmes de *whiskers* iridescentes dopados, tanto com  $\text{Eu}^{3+}$  quanto  $\text{Tb}^{3+}$ , notou-se a dependência da intensidade das bandas de emissão de acordo com o ângulo de incidência do feixe de luz utilizado na análise, sendo ela mais intensa para ângulos maiores. Esse efeito se deu pela leve sobreposição da região larga da banda de reflexão dos filmes com a banda de excitação dos íons lantanídeos, ocorrendo um deslocamento para comprimentos de onda menores conforme o ângulo foi aumentado e conseqüentemente permitindo a excitação do material sem complicações.

Especificamente para o filme iridescente dopado com  $\text{Tb}^{3+}$ , além da dependência da intensidade da emissão com os ângulos, houve uma seleção de comprimentos de onda de excitação de acordo o método de preparo do filme e seu passo colestérico. Esse resultado foi em decorrência da sobreposição da única banda de excitação do  $\text{Tb}^{3+}$  com a banda de reflectância na região do ultravioleta do filme sem sonicação, enquanto o filme com sonicação apresentou a banda de reflectância na região próxima do vermelho, não coincidindo com a região de excitação do íon e não havendo então a obstrução na excitação do material.

Os filmes compostos de *whiskers* + fibroína dopados com  $\text{Ln}^{3+}$  apresentaram resultados de luminescência interessantes. Por meio dos espectros de excitação, observou-se a combinação das bandas características de cada matriz em uma larga banda no início da faixa do visível e uma maior intensidade das bandas de emissão ao excitar nessa região, confirmando a transferência de energia eficiente para os íons  $\text{Ln}^{3+}$  e dependente das concentrações das matrizes usadas. Esse comportamento foi reforçado pelos tempos de vida médio relativamente altos para matrizes orgânicas similares retratadas na literatura. Esse aumento na eficiência de transferência de energia pode ser explicado pela melhora na interação dos *whiskers* com a fibroína, induzindo a formação de estruturas na conformação de  $\beta$ -folha da proteína e gerando um impedimento da

entrada de moléculas de água, portanto, a baixa concentração de grupos OH na matriz diminui a desexcitação dos níveis emissores via mecanismos vibracionais. Os filmes compósitos dopados com  $Tb^{3+}$  apresentaram uma espectros de emissão com bandas relativamente mais intensas, visto que a banda de excitação do íon lantanídeo se encontra na região correspondente da matriz da fibroína e da celulose, ocasionando em uma sensibilização mais eficiente do íon.

Por fim, foram produzidos filmes codopados com  $Eu^{3+}/Tb^{3+}$  visando o estudo de processos de sensibilização pela matriz. Por conta de a banda larga da matriz sobrepor a única banda de excitação do íon  $Tb^{3+}$  próxima do ultravioleta e corresponder a apenas uma das transições do  $Eu^{3+}$ , houve uma sensibilização preferencial do térbio, promovendo uma maior contribuição para emissão. Porém, observou-se uma emissão combinada de bandas no vermelho e no verde, características de cada íon utilizado, além da emissão no azul pela matriz, o que permitiu uma emissão próxima ao branco para o filme preparado na proporção da  $0,5\%Eu^{3+} + 0,5\%Tb^{3+}$ .

Esses resultados mostraram a possibilidade de se obter um material luminescente à base de nanocristais de celulose e fibroína. Utilizando a capacidade de controle do passo colestérico dos filmes de *whiskers* iridescentes dopados com íons lantanídeos, a dependência de emissão de acordo com o ângulo de incidência de luz e a seleção do comprimento de onda de excitação expande o espectro de aplicações desse tipo de material como um possível sensor, através de amplificação ou atenuação de sinal, ou até o possível confinamento de comprimentos de onda similar à cristais fotônicos. Enquanto isso, os filmes compósitos de *whiskers* + fibroína dopados possuem propriedades luminescentes promissoras a serem exploradas. A birrefringência do material mantida mesmo após a interação dos nanocristais de celulose com a proteína, assim como a sensibilização eficiente da matriz para os íons  $Ln^{3+}$ , abre caminho para possíveis aplicações de luminescência polarizada e dispositivos óticos.

#### 4. Referências bibliográficas

1. Silveira de Farias, S., Maria Costa Siqueira, S., Híade Silva Cristino, J. & Marçal da Rocha, J. BIOPOLÍMEROS: UMA ALTERNATIVA PARA PROMOÇÃO DO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. *REVISTA GEONORTE* **7**, 61–77 (2016).
2. Humar, M. *et al.* Toward biomaterial-based implantable photonic devices. *Nanophotonics* **6**, 414–434 (2017).
3. Cebrian, A. V. S. *et al.* Development of Conformable Substrates for OLEDs Using Highly Transparent Bacterial Cellulose Modified with Recycled Polystyrene. *Adv Sustain Syst* **6**, (2022).
4. Du, Y. & Feng, G. When nanocellulose meets hydrogels: the exciting story of nanocellulose hydrogels taking flight. *Green Chemistry* **25**, 8349–8384 (2023).
5. Silva, R. R. *et al.* Microbial nanocellulose adherent to human skin used in electrochemical sensors to detect metal ions and biomarkers in sweat. *Talanta* **218**, 121153 (2020).
6. Vasconcelos, N. F. *et al.* Bacterial cellulose nanocrystals produced under different hydrolysis conditions: Properties and morphological features. *Carbohydr Polym* **155**, 425–431 (2017).
7. Frka-Petesic, B. & Vignolini, S. So much more than paper. *Nat Photonics* **13**, 365–367 (2019).
8. Bidhendi, A. J. & Geitmann, A. Relating the mechanics of the primary plant cell wall to morphogenesis. *J Exp Bot* **67**, 449–461 (2016).
9. Updegraff, D. M. Semimicro determination of cellulose in biological materials. *Anal Biochem* **32**, 420–424 (1969).
10. Klemm, D. *et al.* Nanocellulose as a natural source for groundbreaking applications in materials science: Today's state. *Materials Today* **21**, 720–748 (2018).
11. de Souza Lima, M. M. & Borsali, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromol Rapid Commun* **25**, 771–787 (2004).
12. De Jesus Silva, D. & D'Almeida, M. L. O. Nanocristais de celulose. *O Papel (Brazil)* **70**, 34–52 (2009).
13. Klemm, D., Heublein, B., Fink, H. & Bohn, A. Cellulose: Fascinating Biopolymer and Sustainable Raw Material. *Angewandte Chemie International Edition* **44**, 3358–3393 (2005).
14. Santos, M. V. dos. Bacterial cellulose and silk fibroin biopolymers: biotemplates to design nanostructured materials for optical applications. (Universidade Estadual Paulista (Unesp), 2016).
15. Frka-Petesic, B. *et al.* Structural Color from Cellulose Nanocrystals or Chitin Nanocrystals: Self-Assembly, Optics, and Applications. *Chem Rev* **123**, 12595–12756 (2023).
16. File:Cellulose Sessel.svg - Wikimedia Commons. [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cellulose\\_Sessel.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cellulose_Sessel.svg).
17. Domingues, R. M. A., Gomes, M. E. & Reis, R. L. The Potential of Cellulose Nanocrystals in Tissue Engineering Strategies. *Biomacromolecules* **15**, 2327–2346 (2014).
18. Du, Y. & Feng, G. When nanocellulose meets hydrogels: the exciting story of nanocellulose hydrogels taking flight. *Green Chemistry* **25**, 8349–8384 (2023).

19. Costa, J. F. da *et al.* Nanocristais de celulose bacteriana: da obtenção, sob diferentes condições de hidrólise, à incorporação como reforço em poli(L-ácido láctico). *Matéria (Rio de Janeiro)* **22**, (2018).
20. Silva, V. R. da & Pinheiro, I. F. Modificação superficial de nanocristais de celulose para a utilização como reforço em matrizes poliméricas hidrofóbicas. *Revista Científica da FHO/Uniararas* **7**, 43–53 (2019).
21. Iguchi, M., Yamanaka, S. & Budhiono, A. Bacterial cellulose - a masterpiece of nature's arts. *J Mater Sci* **35**, 261–270 (2000).
22. Donini, Í. A. N. *et al.* Biossíntese e recentes avanços na produção de celulose bacteriana. *Eclética Química* **35**, 165–178 (2010).
23. Azeredo, H. M. C., Barud, H., Farinas, C. S., Vasconcellos, V. M. & Claro, A. M. Bacterial Cellulose as a Raw Material for Food and Food Packaging Applications. *Front Sustain Food Syst* **3**, (2019).
24. Deusanilde de Jesus Silva & Maria Luiza Otero D'Almeida. Nanocristais de celulose Cellulose whiskers. *O PAPEL vol. 70, num. 07* 34–52 (2009).
25. É. Pecoraro, D. Manzani, Y. Messaddeq & S.J.L. Ribeiro. Bacterial cellulose from *Glucanacetobacter xylinus*: preparation, properties and applications. Monomers, polymers and composites from renewable resources. *Elsevier* 369–383 (2007).
26. Gea, S. *et al.* Investigation into the structural, morphological, mechanical and thermal behaviour of bacterial cellulose after a two-step purification process. *Bioresour Technol* **102**, 9105–9110 (2011).
27. Liu, D. *et al.* Structure-color mechanism of iridescent cellulose nanocrystal films. *RSC Adv* **4**, 39322–39331 (2014).
28. Chu, G., Qu, D., Camposeo, A., Pisignano, D. & Zussman, E. When nanocellulose meets diffraction grating: freestanding photonic paper with programmable optical coupling. *Mater Horiz* **7**, 511–519 (2020).
29. Beck-Candanedo, S., Roman, M. & Gray, D. G. Effect of Reaction Conditions on the Properties and Behavior of Wood Cellulose Nanocrystal Suspensions. *Biomacromolecules* **6**, 1048–1054 (2005).
30. Guidetti, G., Sun, H., Ivanova, A., Marelli, B. & Frka-Petesic, B. Co-Assembly of Cellulose Nanocrystals and Silk Fibroin into Photonic Cholesteric Films. *Adv Sustain Syst* **5**, (2021).
31. Ude, A. U. *et al.* Bombyx mori silk fibre and its composite: A review of contemporary developments. *Mater Des* **57**, 298–305 (2014).
32. Pugina, R. S., Maurício, J. & Caiut, A. Silk: history, obtaining, structure and properties of an old material in the development of new technologies. *INTERNATIONAL JOURNAL OF ADVANCES IN MEDICAL BIOTECHNOLOGY-IJAMB* **27**, 2021 (2021).
33. Kasoju, N. & Bora, U. Silk Fibroin in Tissue Engineering. *Adv Healthc Mater* **1**, 393–412 (2012).
34. Altman, G. H. *et al.* Silk-based biomaterials. *Biomaterials* **24**, 401–416 (2003).
35. Pugina, R. S. Estudo de fibroína dopada com terras raras para potenciais aplicações fotônicas. (Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2018). doi:10.11606/D.59.2018.tde-28032018-131311.

36. Rockwood, D. N. *et al.* Materials fabrication from *Bombyx mori* silk fibroin. *Nat Protoc* **6**, 1612–1631 (2011).
37. Vepari, C. & Kaplan, D. L. Silk as a biomaterial. *Prog Polym Sci* **32**, 991–1007 (2007).
38. Lopes, J. R. Síntese de nanopartículas de prata (NPsAg) em soluções aquosas de fibroína de seda e gelatina. (Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2017).
39. Pugina, R. S., da Rocha, E. G., Ribeiro, S. J. L. & Caiut, J. M. A. Study of the energy transfer process in rare earth-doped silk fibroin for future application in luminescent compounds. *J Lumin* **205**, 423–428 (2019).
40. Motta, A., Fambri, L. & Migliaresi, C. Regenerated silk fibroin films: Thermal and dynamic mechanical analysis. *Macromol Chem Phys* **203**, 1658–1665 (2002).
41. Arai, T., Freddi, G., Innocenti, R. & Tsukada, M. Biodegradation of *Bombyx mori* silk fibroin fibers and films. *J Appl Polym Sci* **91**, 2383–2390 (2004).
42. Shang, S., Zhu, L. & Fan, J. Physical properties of silk fibroin/cellulose blend films regenerated from the hydrophilic ionic liquid. *Carbohydr Polym* **86**, 462–468 (2011).
43. Cao, T.-T. & Zhang, Y.-Q. Processing and characterization of silk sericin from *Bombyx mori* and its application in biomaterials and biomedicines. *Materials Science and Engineering: C* **61**, 940–952 (2016).
44. Ude, A. U. *et al.* *Bombyx mori* silk fibre and its composite: A review of contemporary developments. *Mater Des* **57**, 298–305 (2014).
45. Rojas, J. E. U. *et al.* Silk fibroin hydrogels for potential applications in photodynamic therapy. *Biopolymers* **110**, (2019).
46. Yang, Y., Shao, Z., Chen, X. & Zhou, P. Optical Spectroscopy To Investigate the Structure of Regenerated *Bombyx mori* Silk Fibroin in Solution. *Biomacromolecules* **5**, 773–779 (2004).
47. da Silva, R. R. *et al.* Silk fibroin biopolymer films as efficient hosts for DFB laser operation. *J Mater Chem C Mater* **1**, 7181 (2013).
48. Moraes, M. L., Lima, L. R., Silva, R. R., Cavicchioli, M. & Ribeiro, S. J. L. Immunosensor Based on Immobilization of Antigenic Peptide NS5A-1 from HCV and Silk Fibroin in Nanostructured Films. *Langmuir* **29**, 3829–3834 (2013).
49. Duan, C. *et al.* Chiral Photonic Liquid Crystal Films Derived from Cellulose Nanocrystals. *Small* vol. 17 Preprint at <https://doi.org/10.1002/sml.202007306> (2021).
50. Casado, U., Mucci, V. L. & Aranguren, M. I. Cellulose nanocrystals suspensions: Liquid crystal anisotropy, rheology and films iridescence. *Carbohydrate Polymers* vol. 261 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.117848> (2021).
51. Zhang, Z., Chen, Z., Shang, L. & Zhao, Y. Structural Color Materials from Natural Polymers. *Adv Mater Technol* **6**, 2100296 (2021).
52. Kim, H. *et al.* Structural colour printing using a magnetically tunable and lithographically fixable photonic crystal. *Nat Photonics* **3**, 534–540 (2009).
53. Gibbons, W. M., Shannon, P. J., Sun, S.-T. & Swetlin, B. J. Surface-mediated alignment of nematic liquid crystals with polarized laser light. *Nature* **351**, 49–50 (1991).
54. Zhang, X. *et al.* Liquid crystal-templated chiral nanomaterials: from chiral plasmonics to circularly polarized luminescence. *Light Sci Appl* **11**, 223 (2022).

- 
55. Bechtold, I. H. Cristais líquidos: um sistema complexo de simples aplicação. *Revista Brasileira de Ensino de Física* **27**, 333–342 (2005).
  56. Frka-Petesic, B. *et al.* Structural Color from Cellulose Nanocrystals or Chitin Nanocrystals: Self-Assembly, Optics, and Applications. *Chem Rev* **123**, 12595–12756 (2023).
  57. Xu, M. *et al.* Mechanically Responsive Circularly Polarized Luminescence from Cellulose-Nanocrystal-Based Shape-Memory Polymers. *Advanced Materials* **35**, (2023).
  58. Entao Tian *et al.* Colorful humidity sensitive photonic crystal hydrogel. *J Mater Chem* (2008).
  59. Yumiko Ohtsuka & *et al.* Thermally Tunable Hydrogels Displaying Angle-Independent Structural Colors. *Angewandte Chemie* (2015).
  60. Entao Tian & *et al.* Color-Oscillating Photonic Crystal Hydrogel. *Macromol Rapid Commun* (2009).
  61. Lagerwall, J. P. F. *et al.* Cellulose nanocrystal-based materials: from liquid crystal self-assembly and glass formation to multifunctional thin films. *NPG Asia Mater* **6**, e80–e80 (2014).
  62. Wu, W. & Pauly, M. Chiral plasmonic nanostructures: recent advances in their synthesis and applications. *Mater Adv* **3**, 186–215 (2022).
  63. Hirai, A., Inui, O., Horii, F. & Tsuji, M. Phase Separation Behavior in Aqueous Suspensions of Bacterial Cellulose Nanocrystals Prepared by Sulfuric Acid Treatment. *Langmuir* **25**, 497–502 (2009).
  64. Zhang, Y. P., Chodavarapu, V. P., Kirk, A. G. & Andrews, M. P. Nanocrystalline cellulose for covert optical encryption. in (eds. Tabor, C., Kajzar, F., Kaino, T. & Koike, Y.) 825808 (2012). doi:10.1117/12.906770.
  65. Kose, O., Tran, A., Lewis, L., Hamad, W. Y. & MacLachlan, M. J. Unwinding a spiral of cellulose nanocrystals for stimuli-responsive stretchable optics. *Nat Commun* **10**, 510 (2019).
  66. Beck, S., Bouchard, J. & Berry, R. Controlling the reflection wavelength of iridescent solid films of nanocrystalline cellulose. *Biomacromolecules* **12**, 167–172 (2011).
  67. Abrão, A. QUÍMICA E TECNOLOGIA DAS TERRAS-RARAS.
  68. Lucas, J. & Lucas, P. *Rare Earths Science, Technology, Production and Use*. (Elsevier, 2015).
  69. Martins, T. S. & Isolani, P. C. Terras raras: Aplicações industriais e biológicas. *Quim Nova* **28**, 111–117 (2005).
  70. Sousa Filho, P. C. de. Estudos sobre síntese, propriedades estruturais e espectroscópicas de oxossais de terras raras para aplicações como luminóforos de ultravioleta de vácuo. (Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2013). doi:10.11606/T.59.2013.tde-25072013-095144.
  71. Cotton, S. *Lanthanide and Actinide Chemistry*.
  72. Bünzli, J.-C. G. & Eliseeva, S. v. Basics of Lanthanide Photophysics. in 1–45 (2010). doi:10.1007/4243\_2010\_3.
  73. Rivera, V. A. G., Ferri, F. A. & Marega, E. Localized Surface Plasmon Resonances: Noble Metal Nanoparticle Interaction with Rare-Earth Ions. in *Plasmonics - Principles and Applications* (InTech, 2012). doi:10.5772/50753.

- 
74. Martins, T. S. & Isolani, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Quim Nova* **28**, 111–117 (2005).
75. Gai, S., Li, C., Yang, P. & Lin, J. Recent progress in rare earth micro/nanocrystals: Soft chemical synthesis, luminescent properties, and biomedical applications. *Chemical Reviews* vol. 114 2343–2389 Preprint at <https://doi.org/10.1021/cr4001594> (2014).
76. Kodaira, C. A. Síntese e espectroscopia de sistemas envolvendo tungstato e íons de terras raras. (São Paulo, 2003). doi:10.11606/T.46.2003.tde-06032007-145553.
77. Ma, C. G. *et al.* Energy level schemes of fN electronic configurations for the di-, tri-, and tetravalent lanthanides and actinides in a free state. *J Lumin* **170**, 369–374 (2016).
78. Bünzli, J.-C. Lanthanides. in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 1–43 (2013).
79. Sousa Filho, P. C. de, Lima, J. F. & Serra, O. A. From Lighting to Photoprotection: Fundamentals and Applications of Rare Earth Materials. *J Braz Chem Soc* (2015) doi:10.5935/0103-5053.20150328.
80. Sastri, V. R., Perumareddi, J. R. & *et al.* *Modern Aspects of Rare Earths and Their Complexes*. (Elsevier, 2003).
81. Malta, O. L. & Carlos, L. D. *INTENSITIES OF 4f-4f TRANSITIONS IN GLASS MATERIALS*. *Quim. Nova* vol. 26 (2003).
82. Moura, R. T., Carneiro Neto, A. N., Longo, R. L. & Malta, O. L. On the calculation and interpretation of covalency in the intensity parameters of 4f-4f transitions in Eu<sup>3+</sup> complexes based on the chemical bond overlap polarizability. *J Lumin* **170**, 420–430 (2016).
83. Torres, F. R. Biocompósitos de goma gelana dopada com Eu<sup>3+</sup> e nanocristais de celulose para impressão 3D. (Universidade de São Paulo, 2022).
84. Caiut, J. M. A. Estudo de aluminóxanos dopados com íons Eu<sup>3+</sup> e preparação de híbridos orgânicos-inorgânicos. (2006).
85. Babu, A. M., Jamalajah, B. C., Suhasini, T., Rao, T. S. & Moorthy, L. R. Optical properties of Eu<sup>3+</sup> ions in lead tungstate tellurite glasses. *Solid State Sci* **13**, 574–578 (2011).
86. Syamchand, S. S. & Sony, G. Europium enabled luminescent nanoparticles for biomedical applications. *Journal of Luminescence* vol. 165 190–215 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.04.042> (2015).
87. Binnemans, K. Interpretation of europium(III) spectra. *Coordination Chemistry Reviews* vol. 295 1–45 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015> (2015).
88. Caiut, J. M. A. *et al.* Synthesis and luminescence properties of water dispersible Eu<sup>3+</sup>-doped boehmite nanoparticles. *Nanotechnology* **18**, (2007).
89. Malta, O. *et al.* *Spectroscopic Properties of a New Light-Converting Device Eu(Thenoyltrifluoroacetate), 2(Dibenzyl Sulfoxide). A Theoretical Analysis Based on Structural Data Obtained from a Sparkle Model*. *ELSEVIER Journal of Luminescence* vol. 75 (1997).
90. Binnemans, K. Lanthanide-based luminescent hybrid materials. *Chem Rev* **109**, 4283–4374 (2009).
91. Thejo Kalyani, N. & Dhoble, S. J. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* vol. 16 2696–2723 Preprint at <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.021> (2012).
-