



**dQF** | Departamento  
de Química Fundamental

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FUNDAMENTAL**

**NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COMO DISPOSITIVOS  
NANOESTRUTURADOS CONVERSORES DE LUZ (DNCL)**

**ELAINE CAVALCANTI RODRIGUES VAZ**

**Recife**

**2015**

**ELAINE CAVALCANTI RODRIGUES VAZ**

**NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS COMO DISPOSITIVOS  
NANOESTRUTURADOS CONVERSORES DE LUZ (DNCL)**

Tese de doutorado apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química pelo Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco.

Orientador: Prof. Petrus D'Amorim Santa Cruz Oliveira

Co-orientador: Prof. Oscar Manoel Loureiro Malta

**Recife**

**2015**

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB 4-1758

V393n Vaz, Elaine Cavalcanti Rodrigues.  
Nanotubos de carbono funcionalizados como dispositivos nanoestruturados conversores de luz (DNCL) / Elaine Cavalcanti Rodrigues Vaz. – 2015.  
181 f.: fig., tab.

Orientador: Petrus D'Amorim Santa Cruz Oliveira.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Química, Recife, 2015.  
Inclui referências, apêndice e anexo.

1. Química inorgânica. 2. Nanotecnologia. 3. Metais de terras-raras. 4. Materiais nanoestruturados. I. Oliveira, Petrus D'Amorim Santa Cruz. (Orientador). II. Título.

546 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2016-11

**ELAINE CAVALCANTI RODRIGUES VAZ**

**Nanotubos de Carbono Funcionalizados como Dispositivos  
Nanoestruturados Conversores de luz (DNCL)**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação no Departamento de Química Fundamental da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Química.

Aprovado em: 28/08/2015.

**BANCA EXAMINADORA**

---

**Prof. Petrus D'Amorim Santa Cruz Oliveira (Orientador)**

Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Aldo José Gorgatti Zarbin**

Departamento de Química  
Universidade Federal do Paraná

---

**Prof. Cid Bartolomeu de Araújo**

Departamento de Física  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Alfredo Arnóbio de Souza da Gama**

Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco

---

**Prof. Ricardo Luiz Longo**

Departamento de Química Fundamental  
Universidade Federal de Pernambuco

---

*Ao meu esposo, sempre presente me incentivando.*

*À minha família, sempre acolhedora.*

*Aos amigos, mesmo distantes sempre presentes.*

---

## AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Petrus Santa-Cruz por todas as discussões científicas e não científicas na orientação deste trabalho. Pelas oportunidades, conselhos e pela amizade ao longo destes anos. Ao Prof., Oscar Malta agradeço pela co-orientação, atenção e discussões científicas.

Aos amigos do laboratório Land-Foton, Felipe, Carolina, Daniela, Karen, Francielly, José Lúcio (Abissal) e Lays, obrigada pela compreensão e apoio em todos os momentos. Aos amigos que passaram pelo Land-Foton, cuja amizade supera a distância e estão sempre disponíveis para discussões científicas: Prof. Ricardo Schneider e Profa. Raquel Aline.

Ao Dr. José Lúcio pela ajuda com os ensaios utilizando artêmias.

À professora Janaína Versiani, por disponibilizar o seu laboratório e seu tempo, estando sempre disponível a ajudar, contribuindo também para minha formação pessoal.

À doutoranda Audrey Nunes que além de colaboradora é uma amiga, agradeço pela ajuda no desenvolvimento da metodologia que apresentou os melhores resultados.

Ao laboratório BSTR, pelas medidas de luminescência e tempo de vida, em especial aos amigos Rodrigo Viana e Leonis Lourenço.

À Profa. Rosa Dutra pela ajuda na aquisição das medidas eletroquímicas e discussões. Aos seus alunos que me ajudaram e me acolheram com carinho, em especial à Blanca, Priscila e Diego Ricardo.

Ao Prof. Cláudio Gabriel e ao estudante Daniel pela ajuda com os ensaios de toxicidade realizados no laboratório de biofísica de membranas da UFPE.

Ao Departamento de Física da UFC na figura dos profs. Antônio Gomes e Alexandre Paschoal pelas medidas de espectroscopia Raman e discussões.

Ao CETENE, pelas imagens de MEV e pelas medidas de espectroscopia Raman.

À Central Analítica da UFPE, em especial a Eliete, Conceição e Elaine pelas medidas de espectroscopia no infravermelho e ultravioleta-visível

Ao Departamento de Química Fundamental da UFPE, aos seus professores, alunos e funcionários (em especial a Gustavo, Maurílio e Patrícia pelo suporte dados no período do doutorado), por toda a ajuda, que nunca me foi negada.

Ao CNPq, pela bolsa concedida. Ao INCT-INAMI, CAPES e FACEPE pelo suporte financeiro.

---

*“O conhecimento humanista produz ideias. As ideias produzem sonhos. Os sonhos transformam a sociedade...”*  
*Augusto Cury*

---

## RESUMO

Este trabalho foi iniciado com a funcionalização de nanotubos de carbono (CNT) com a finalidade de se obter materiais nanoestruturados marcados para serem aplicados em estudos futuros do impacto de nanoestruturas em sistemas biológicos. Constatado aumento na eficiência quântica na luminescência desses materiais, em que a parte nanoestruturada pode atuar como antena secundária, desenvolveu-se uma nova classe de materiais: Dispositivos Nanoestruturados Conversores de Luz (DNCL). Esses nanodispositivos, utilizando inicialmente complexos de európio, foram obtidos por quatro metodologias: substituição, interação eletrostática, síntese utilizando micro-ondas e síntese utilizando refluxo. Os DNCLs foram caracterizados pelas técnicas espectroscópicas de Infravermelho, Raman e Luminescência. Com o intuito de observar a morfologia do material após marcação, utilizou-se Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os espectros de infravermelho mostraram a presença dos ligantes orgânicos utilizados para síntese dos complexos. A espectroscopia Raman indicou modificação nos CNTs pelas razões das bandas e deslocamento das mesmas. Espectros de luminescência mostraram bandas estreitas características do íon európio. Foram realizados os cálculos de tempo de vida da luminescência, eficiência quântica do sistema e as taxas radiativas e não radiativas. Os DNCLs apresentando maior tempo de vida de luminescência foram obtidos utilizando micro-ondas e refluxo, tendo como ligantes oxadiazol e fenantrolina. As imagens de microscopia permitiram verificar o recobrimento dos nanotubos, que em muitas amostras mostrou-se uniforme, bem como a presença de cristais do complexo. Os primeiros testes do impacto em sistemas biológicos foram realizados utilizando microcrustáceos da espécie *Artemia salina*, alimentados com microalgas sonicadas com as nanoestruturas produzidas, avaliando-se as alterações de comportamento das artêmias em função da funcionalização utilizada. Ao final dos experimentos havia artêmias em estágio avançado de desenvolvimento, o que sugere biocompatibilidade. Além disso, os DNCLs não apresentaram toxicidade quando submetidos a ensaios com células tronco. Foi possível constatar que o nanotubo de carbono pode funcionar como uma antena nanoestruturada, nos moldes das antenas definidas nos dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) propostos por J.-M. Lehn, de forma a melhorar as propriedades luminescentes dos dispositivos moleculares. A nova classe de nanodispositivos desenvolvida apresenta potencial para ser aplicada em diferentes sensores, bem como para rastrear nanoestruturas no meio ambiente e em sistemas biológicos.

**Palavras-chave:** Nanotubos de Carbono. Marcadores Luminescentes. Antena Nanoestruturada.

---

## ABSTRACT

This work began with the functionalization of carbon nanotubes (CNT), aiming to obtain marked nanostructured materials to be applied in future impact studies of nanostructures in biological systems. An enhancement of quantum efficiency was reached in these new hybrid luminescent materials produced, wherein the nanostructured part may act as a secondary antenna, and a new class of materials was developed: Light Conversion Nanostructured Device (LCND). These nanodevices, using initially europium complexes, were produced by four methods: substitution, electrostatic interaction, microwave-assisted synthesis and synthesis using reflux. The LCNDs were characterized by spectroscopic techniques of Infrared, Raman and Luminescence. In order to observe the morphology of the new hybrid material, it was used Scanning Electron Microscopy (SEM). Infrared spectra showed the presence of the organic ligands used for synthesis of the complex. Raman spectroscopy indicated the CNTs modification, by the ratio between the bands and its shifts. Luminescence spectra showed narrow bands, characteristics of the europium ion. The luminescence lifetime calculations were performed as well as quantum efficiency and the radiative and non-radiative rates, for comparative analyzes on all systems. The LCNDs presenting higher luminescence lifetime were obtained using microwave and reflux, with oxadiazol and phenanthroline as ligands. The microscopy images allowed verifying the coating of nanotubes, uniform in most samples, as well as the presence of crystals of the complex. The first impact tests in biological systems were performed using microcrustaceans of *Artemia salina* species, fed with microalgae sonicated with the nanostructures, and the changes of artemia behavior was observed as a function of the employed functionalization. At the end of the experiments, it was observed artemia in advanced stage of development, which suggests biocompatibility. Furthermore, no toxicity was observed with LCNDs when undergoing stem cells assays. It was found that the CNT may act as a nanostructured antenna, in the way defined in the Light Conversion Molecular Devices (LCMD) proposed by J.-M. Lehn, improving the luminescent properties of the molecular devices. The new class of nanodevices developed here, presents potential to be applied as the active part of sensors, as well as to track nanostructures on the environment and in biological systems.

**Keywords:** Carbon nanotubes. Luminescent labels. Nanostructured antenna.

---

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**C&T&I** = Ciência, Tecnologia e Inovação  
**DMCL** = Dispositivo Molecular Conversor de Luz  
**DNCL** = Dispositivo Nanoestruturado Conversor de Luz  
**EPI** = Equipamentos de proteção individual  
**FTIR** = Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier  
**MEV** = Microscopia Eletrônica de Varredura  
**EDS** = Energy Dispersive X-ray Spectroscopy  
**TGA** = Análise Termogravimétrica  
**CNT** = Carbon Nanotubes  
**MWCNT** = Multi-Walled Carbon Nanotubes  
**SWCNT** = Single-Walled Carbon Nanotubes  
**|S0⟩** = Estado Fundamental singleto  
**|S1⟩** = Estado Excitado singleto  
**NIET** = Nonradiative Intramolecular Energy Transfer  
**u.a.** = unidades arbitrárias  
**Arad** = Taxa radiativa  
**Anrad** = Taxa não radiativa  
**BTFA** = 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona  
**SDS** = dodecil sulfato de sódio  
**MTT** = brometo de 3-[4,5-dimetil-tiazol-2-il]-2,5-difeniltetrazólio  
**CNT<sup>©</sup>** = nanotubos comerciais não manipulados (sem tratamento)  
**CNT<sub>a</sub>** = nanotubos funcionalizados por tratamento ácido  
**CNT<sub>uv</sub>** = nanotubos funcionalizados via azida/UV  
**CNT<sub>uv</sub>#** = nanotubos puros misturados com o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$   
**CNT<sub>uv</sub>@** = nanotubos submetidos a processo de acoplamento de  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  ao CNT<sub>uv</sub> sem utilizar base  
**CNT<sub>uv</sub>T@** = nanotubos submetidos a processo de acoplamento de  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  ao CNT<sub>uv</sub> utilizando trietilamina como base.  
**CNTS** = nanotubos funcionalizado com SDS.  
**CNTSB** = nanotubos marcados por interação eletrostática com o ligante BTFA na formação do complexo de európio no nanotubo.  
**CNTSBOH** = nanotubos marcados por interação eletrostática com os ligantes BTFA e ácido hidroxibenzoico na formação do complexo de európio no nanotubo.  
**CNTSBP** = nanotubos marcados por interação eletrostática com os ligantes BTFA e o-fenantrolina na formação do complexo de európio no nanotubo.  
**CNT<sub>uv</sub>μ** = nanotubos marcados assistidos por micro-ondas utilizando apenas cloreto de európio hexa-hidratado com CNT<sub>uv</sub>.  
**CNT<sub>uv</sub>μPO** = nanotubos marcados assistidos por micro-ondas utilizando cloreto de európio hexa-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com CNT<sub>uv</sub>.  
**CNT<sub>uv</sub>μP** = nanotubos marcados assistidos por micro-ondas utilizando cloreto de európio hexa-hidratado e o-fenantrolina com CNT<sub>uv</sub>.  
**CNT<sub>μ</sub>PO** = nanotubos marcados assistidos por micro-ondas utilizando cloreto de európio hexa-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com CNT<sup>©</sup>.  
**CNT<sub>μ</sub>P** = nanotubos marcados assistidos por micro-ondas utilizando cloreto de európio hexa-hidratado e o-fenantrolina com CNT<sup>©</sup>.

---

**CNTuv\*** = nanotubos marcados assistidos por refluxo utilizando apenas cloreto de európio hexa-hidratado com CNTuv.

**CNTuv\*PO** = nanotubos marcados assistidos por refluxo utilizando cloreto de európio hexa-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com CNTuv.

**CNTuv\*P** = nanotubos marcados assistidos por refluxo utilizando cloreto de európio hexa-hidratado e o-fenantrolina com CNTuv.

**CNT\*PO** = nanotubos marcados assistidos por refluxo utilizando cloreto de európio hexa-hidratado, o-fenantrolina e oxadiazol com CNT©.

**Eu(oxd)(fen)paba** = complexo obtido por refluxo utilizando cloreto de európio hexa-hidratado, o-fenantrolina, oxadiazol e ácido 4-aminobenzoico (precursor da azida utilizada para preparar CNTuv).

**Gd-CNTuv\*PO** = nanotubos marcados assistidos por refluxo utilizando apenas cloreto de gadolínio hexa-hidratado com CNTuv.

**Tb-CNTuv\*PO** = nanotubos marcados assistidos por refluxo utilizando apenas cloreto de térbio hexa-hidratado com CNTuv.

---

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono: A) SWCNT e B) MWCNT <sup>18</sup> .	23
<b>Figura 2:</b> Representação das diversas metodologias empregada para funcionalizar CNT <sup>29</sup> .	25
<b>Figura 3:</b> Quebra de degenerescência dos níveis de energia dos orbitais 4f, partindo do íon livre até a estrutura fina produzida pelo efeito Stark.	27
<b>Figura 4:</b> Diagrama dos níveis de energia mostrando os processos de transferência de energia intramolecular nos complexos de lantanídeos: a seta preta contínua indica a excitação do ligante, a tracejada azul decaimento não-radiativo, as tracejadas pretas indicam transferência de energia e a vermelha, luminescência do íon lantanídeo <sup>38</sup> .	28
<b>Figura 5:</b> Cadeia de vetorização dos nanotubos, em duas etapas.	31
<b>Figura 6:</b> Artemia salina <sup>45</sup> .	32
<b>Figura 7:</b> Estrutura química dos ligantes utilizados para obtenção dos nanotubos marcados.	40
<b>Figura 8:</b> Representação do procedimento para vetorização de nanotubos em artêmias.	41
<b>Figura 9:</b> Representação esquemática da reação entre nanotubo de carbono e ácido 4-azido benzoico.	46
<b>Figura 10:</b> Curvas termogravimétricas das amostras CNT©, CNTa e CNTuv. Parâmetros: Taxa de aquecimento- 10 °C/mim, atmosfera de N <sub>2</sub> (50 mL/mim).	47
<b>Figura 11:</b> Espectro de FTIR da amostra CNTa.	48
<b>Figura 12:</b> Espectros de FTIR do ácido 4-azido-benzoico e da amostra CNTuv.	48
<b>Figura 13:</b> Espectros Raman das amostras CNT©, CNTa e CNTuv.	50
<b>Figura 14:</b> : Dispersões de CNTuv em diferentes solventes: 1-água, 2-etanol, 3-clorofórmio, 4-dimetilformamida (DMF), 5-tetrahidrofurano (THF), 6-tolueno e 7-acetato de etila; a) imediatamente após sonicação, b) 30 minutos após sonicação e c) 7 dias após sonicação e tensão superficial dos solventes (d).	51
<b>Figura 15:</b> Espectros de UV-Vis de CNT©, CNTa e CNTuv dispersos em etanol.	52
<b>Figura 16:</b> Absorbância (em 268 nm) em função do tempo: CNT©, CNTa e CNTuv dispersos em etanol.	53
<b>Figura 17:</b> Espectro de Infravermelho da amostra CNTuv# comparado com o do complexo Eu(btfa) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .	55
<b>Figura 18:</b> Espectro de Infravermelho da amostra CNTuv@ comparado com o do complexo Eu(btfa) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .	56
<b>Figura 19:</b> Espectro de Infravermelho da amostra CNTuv@T comparado com o do complexo Eu(btfa) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .	57
<b>Figura 20:</b> Estrutura do complexo Eu(btfa) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> .	58
<b>Figura 21:</b> Possível forma de ligação entre o complexo de európio e CNTuv.	58
<b>Figura 22:</b> Espectros Raman dos nanotubos de carbono marcados por substituição.	59
<b>Figura 23:</b> Imagens de MEV (25.000x, 100.000x e 200.000x) e EDS dos nanotubos sem tratamento (CNT©).	61

<b>Figura 24:</b> Imagens de MEV(50.000x, 100.000x e 150.000x) e espectro de EDS da amostra CNTuv#.	62
<b>Figura 25:</b> Representação esquemática do recobrimento apresentado pela amostra CNTuv#.	
<b>Figura 26:</b> Imagens de MEV (100.000x, 50.000x e 50.000x) e espectro de EDS da amostra CNTuv@.	64
<b>Figura 27:</b> Imagens de MEV (324x, 20.000x e 50.000x), e espectro de EDS da amostra CNTuv@T.	65
<b>Figura 28:</b> Espectro de FTIR da mostra CNTSB em comparação com CNTS.	66
<b>Figura 29:</b> Representação esquemática proposta para a amostra CNTSB.	68
<b>Figura 30:</b> Espectro de FTIR da amostra CNTSBOH em comparação com CNTS.	68
<b>Figura 31:</b> Representação esquemática proposta para a amostra CNTSBOH.	69
<b>Figura 32:</b> Espectro de FTIR da amostra CNTSBP em comparação com CNTS.	70
<b>Figura 33:</b> Espectro de FTIR da amostra CNTSBP em comparação com o complexo Eu(btfa) <sub>3</sub> fen.	70
<b>Figura 34:</b> Representação esquemática proposta para a amostra CNTSBP.	71
<b>Figura 35:</b> Espectros Raman dos nanotubos de carbono marcados por interação eletrostática.	71
<b>Figura 36:</b> Imagens de MEV (50.000x, 100.000x e 200.000x), e espectro de EDS da amostra CNTS.	73
<b>Figura 37:</b> Imagens de MEV (2.575x, 100.000x, 8.000x e 20.000x) da amostra CNTSB.	74
<b>Figura 38:</b> Imagens de MEV (1000x e 12.000x), indicando pontos onde foram feitas as medidas de EDS da amostra CNTSB.	75
<b>Figura 39:</b> Imagens de MEV (150.000x, 50.000x e 20.000x), EDS da amostra CNTSBOH.	76
<b>Figura 40:</b> Imagens de MEV (50.000x, 150.000x e 25.000x), e EDS da amostra CNTSBP.	77
<b>Figura 41:</b> Espectro de FTIR da amostra CNTuvμ, em comparação como de EuCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O.	78
<b>Figura 42:</b> Estrutura proposta para o CNTuvμ, com funcionalização assistida por micro-ondas.	80
<b>Figura 43:</b> Espectros de FTIR da amostra CNTuvμPO e dos ligantes fenantrolina e oxadiazol.	80
<b>Figura 44:</b> Estrutura proposta para o CNTuvμPO, com funcionalização assistida por micro-ondas.	81
<b>Figura 45:</b> Espectros de FTIR de CNTuvμPO em comparação com o complexo sem nanotubos de carbono.	82
<b>Figura 46:</b> Espectros de FTIR da amostra CNTuvμP e do ligante 1,10-fenantrolina.	82
<b>Figura 47:</b> Representação da estrutura proposta para a amostra CNTuvμP.	83
<b>Figura 48:</b> Espectros de FTIR da amostra CNTμPO e dos ligantes oxadiazol e fenantrolina.	84
<b>Figura 49:</b> Espectros de FTIR da amostra CNTμP e do ligante fenantrolina.	85
<b>Figura 50:</b> Espectros Raman dos CNTs marcados por acoplamento assistido por micro-ondas.	86
<b>Figura 51:</b> Imagens de MEV (3.000x, 100.000x e 150.000x), e espectro de EDS da amostra CNTuvμ.	88

<b>Figura 52:</b> Imagens de MEV (1.500x, 50.000x, 20.000x), e espectro de EDS da amostra CNTuv $\mu$ PO. _____	89
<b>Figura 53:</b> Imagens de MEV (1.544x, 150.000x e 20.000x), e espectro EDS obtido no ponto EDS1 da amostra CNTuv $\mu$ P. _____	
<b>Figura 54:</b> Imagens de MEV (5.000x, (50.000x e 20.000x), e espectro EDS do ponto EDS1 da amostra CNT $\mu$ PO. _____	91
<b>Figura 55:</b> Imagens de MEV (25.000x, 100.000x e 80.000x), e espectro EDS da amostra CNT $\mu$ P. _____	92
<b>Figura 56:</b> Espectros de FTIR da amostra CNTuv* e do EuCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> . _____	93
<b>Figura 57:</b> Espectros de FTIR da amostra CNTuv*P em comparação com o ligante fenantrolina e o EuCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> . _____	95
<b>Figura 58:</b> Aproximação dos espectros de FTIR da amostra CNTuv*P em comparação com o ligante fenantrolina e o EuCl <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> . _____	95
<b>Figura 59:</b> Espectros de FTIR da amostra CNTuv*PO e dos ligantes oxadiazol e fenantrolina. _____	97
<b>Figura 60:</b> Espectros de FTIR da amostra CNT*PO e dos ligantes oxadiazol e fenantrolina. _____	98
<b>Figura 61:</b> Espectros de FTIR da amostra CNT*PO em comparação com CNTuv*PO. _____	99
<b>Figura 62:</b> Espectros de FTIR do complexo Eu(oxd)(fen)paba em comparação com a amostra CNTuv*PO. _____	100
<b>Figura 63:</b> Espectros de FTIR do complexo Eu(oxd)(fen)paba em comparação com o complexo [Eu <sub>2</sub> (oxd) <sub>6</sub> (fen) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O)] e com a amostra CNTuv*PO. _____	101
<b>Figura 64:</b> Espectros Raman dos CNTs marcados utilizando refluxo (laser em 532 nm). _____	102
<b>Figura 65:</b> Imagem da amostra CNTuv*PO obtida em microscópio confocal. _____	103
<b>Figura 66:</b> Mapeamento Raman da amostra CNTuv*PO monitorando em 2530 cm <sup>-1</sup> . Imagem obtida com área 20 $\mu$ m x 20 $\mu$ m usando o laser em 532 nm. _____	103
<b>Figura 67:</b> Mapeamento Raman da amostra CNTuv*PO monitorando em: a) 1345 cm <sup>-1</sup> (banda D) e b) 1579 cm <sup>-1</sup> (banda G). Imagens obtida com área 20 $\mu$ m x 20 $\mu$ m usando o laser em 532 nm. _____	104
<b>Figura 68:</b> Espectros Raman da amostra CNTuv*PO, na região mais clara, em comparação com o complexo Eu(oxd)(fen)paba (laser em 532 nm). _____	105
<b>Figura 69:</b> Espectros Raman dos nanotubos marcados utilizando refluxo (laser em 632,8 nm). _____	105
<b>Figura 70:</b> Imagens de MEV (70x, 40.000x e 80.000x) e espectro de EDS da amostra CNTuv*. _____	107
<b>Figura 71:</b> Imagens de MEV (70x, 40.000x e 80.000x) e espectro de EDS da amostra CNTuv*P. _____	108
<b>Figura 72:</b> Imagens de MEV (2.000x, 50.000x e 100.000x) e espectro de EDS da amostra CNTuv*PO. _____	109
<b>Figura 73:</b> Imagens de MEV (80x, 40.000x e 80.000x) e espectro de EDS da amostra CNT*PO. _____	110
<b>Figura 74:</b> Imagens de MEV (80x, 4.000x e 40.000x) e espectro de EDS do complexo Eu(oxd)(fen)paba. _____	111

<b>Figura 75:</b> Espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , monitorando-se em 612 nm a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon $\text{Eu}^{3+}$ (298 K, amostra sólida).	112
<b>Figura 76:</b> Espectro de emissão do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , excitado em 325 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).	
<b>Figura 77:</b> Curva de decaimento do estado excitado do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , excitado em 325 nm e monitorado em 614 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).	114
<b>Figura 78:</b> Espectros de excitação das amostras: a) CNTuv#, b) CNTuv@ e c) CNTuv@T, monitorados em 612 nm (amostra sólida, a 298 K).	115
<b>Figura 79:</b> Espectro de emissão da amostra CNTuv#, excitada em 364 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).	116
<b>Figura 80:</b> Espectro de emissão da amostra CNTuv@ excitada em 368 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).	117
<b>Figura 81:</b> Espectro de emissão da amostra CNTuv@T, excitada em 325 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 5 nm, associada à fenda utilizada (2,4 mm).	118
<b>Figura 82:</b> Curva de decaimento do estado excitado do marcador, monitorado em 612 nm, na amostra CNTuv#, excitada em 364 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).	119
<b>Figura 83:</b> Curva de decaimento do estado excitado do marcador, monitorado em 612 nm, na amostra CNTuv@ excitada em 368 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).	119
<b>Figura 84:</b> Curva de decaimento do estado excitado do marcador, monitorado em 612 nm, na amostra CNTuv@T excitada em 325 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).	120
<b>Figura 85:</b> Espectros de excitação das amostras: a) CNTSB, b) CNTSBOH e c) CNTSBP, monitorados em 612 nm (amostra sólida, 298 K).	122
<b>Figura 86:</b> Espectro de emissão da amostra CNTSB, excitada em 396 nm. As divisões menores, no eixo x, indicam a resolução espectral, de 8 nm, associada à fenda utilizada (3,8 mm).	123
<b>Figura 87:</b> Espectro de emissão da amostra CNTSBOH, excitada em 339 nm. As divisões menores, no eixo x, indicam a resolução espectral, de 10 nm, associada à fenda utilizada (4,8 mm).	124
<b>Figura 88:</b> Espectro de emissão da amostra CNTSBP, excitada em 339 nm. As divisões menores, no eixo x, indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).	124
<b>Figura 89:</b> Curva de decaimento do estado excitado do marcador, monitorado em 612 nm, na amostra CNTSB, excitada em 325 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).	126
<b>Figura 90:</b> Curva de decaimento do estado excitado do marcador, monitorado em 612 nm, na amostra CNTSBOH, excitada em 325 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).	126
<b>Figura 91:</b> Curva de decaimento do estado excitado do marcador, monitorado em 612 nm, na amostra CNTSBP, excitada em 325 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).	127
<b>Figura 92:</b> Espectros de excitação das amostras: a) CNTuv $\mu$ , b) CNTuv $\mu$ PO, c) CNTuv $\mu$ P, d) CNT $\mu$ PO, monitorados em 612 nm (amostras sólidas, a 298 K).	128

<b>Figura 93:</b> Espectro de emissão da amostra CNTuv $\mu$ excitada em 337 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).	129
<b>Figura 94:</b> Espectro de emissão da amostra CNTuv $\mu$ PO excitada em 340 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).	130
<b>Figura 95:</b> Espectro de emissão da amostra CNTuv $\mu$ P excitada em 296 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 5 nm, associada à fenda utilizada (2,4 mm).	130
<b>Figura 96:</b> Espectro de emissão da amostra CNT $\mu$ PO excitada em 297 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).	131
<b>Figura 97:</b> Espectro de emissão da amostra CNT $\mu$ P excitada em 294 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 5 nm, associada à fenda utilizada (2,4 mm).	131
<b>Figura 98:</b> Curva de decaimento para a amostra CNTuv $\mu$ , excitada em 337 nm e monitorada em 612 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).	133
<b>Figura 99:</b> Curva de decaimento para a amostra CNTuv $\mu$ PO excitada em 340 nm e monitorada em 612 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).	133
<b>Figura 100:</b> Curva de decaimento para a amostra CNTuv $\mu$ P excitada em 296 nm e monitorada em 612 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).	134
<b>Figura 101:</b> Curva de decaimento para a amostra CNT $\mu$ PO excitada em 297 nm e monitorada em 612 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).	134
<b>Figura 102:</b> Curva de decaimento para a amostra CNT $\mu$ P excitada em 294 nm e monitorada em 612 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).	135
<b>Figura 103:</b> Luminescência do DNCL CNTuv $\mu$ PO sob excitação UV, comparada com o CNT não marcado.	136
<b>Figura 104:</b> Espectros de excitação das amostras: a) CNTuv*, b) CNTuv*P, c) CNTuv*PO, d) CNT*PO, e) Eu(oxd)(fen)paba, monitorados em 612 nm (298 K).	137
<b>Figura 105:</b> Espectro de emissão da amostra CNTuv* excitada em 325 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).	138
<b>Figura 106:</b> Espectro de emissão da amostra CNTuv*P excitada em 340 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).	139
<b>Figura 107:</b> Espectro de emissão da amostra CNTuv*PO excitada em 340 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).	139
<b>Figura 108:</b> Espectro de emissão da amostra CNT*PO excitada em 343 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).	140

<b>Figura 109:</b> Espectro de emissão do complexo Eu(oxd)(fen)paba excitada em 350 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).	140
<b>Figura 110:</b> Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ , do íon $Eu^{3+}$ em CNTuv* excitado em 325 nm e monitorado em 612 nm.	
<b>Figura 111:</b> Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ , do íon $Eu^{3+}$ em CNTuv*P excitado em 340 nm e monitorado em 612 nm.	141
<b>Figura 112:</b> Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ , do íon $Eu^{3+}$ em CNT*PO excitado em 343 nm e monitorado em 612 nm.	142
<b>Figura 113:</b> Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ , do íon $Eu^{3+}$ em CNTuv*PO excitado em 340 nm e monitorado em 612 nm.	142
<b>Figura 114:</b> Curva de decaimento do estado excitado $^5D_0$ , do íon $Eu^{3+}$ em Eu(oxd)(fen)paba excitado em 350 nm e monitorado em 612 nm.	143
<b>Figura 115:</b> Espectro de excitação de Gd-CNTuv*PO, monitorado em 390 nm (11 K).	145
<b>Figura 116:</b> Espectros de emissão de Gd-CNTuv*PO excitado em 330 nm, 324 nm e 254 nm (11 K).	145
<b>Figura 117:</b> Diagrama de níveis de energia para o DNCL CNTuv*PO, montado a partir da espectroscopia das amostras com $Gd^{3+}$ e $Eu^{3+}$ , e o mecanismo de transferência de energia proposto para o DNCL.	146
<b>Figura 118:</b> Tempo de vida da emissão do Gd-CNTuv*PO excitado em 330 nm e monitorado em 390 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho), medido a 11 K.	147
<b>Figura 119:</b> Espectro de emissão do Complexo $[Gd_2(oxd)_6(fen)_2]H_2O$ , excitado em 375 nm (11 K).	148
<b>Figura 120:</b> Espectro de emissão do CNT $\odot$ , excitado em 375 nm (298 K).	148
<b>Figura 121:</b> Esquema com possíveis processos de transferência de energia nos DNCL.	149
<b>Figura 122:</b> a) Espectros de emissão da amostra CNTuv*PO (excitando em 340 nm) em função da dose de radiação UV-A. b) Os mesmos espectros, normalizados pela intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ .	152
<b>Figura 123:</b> Intensidades da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ (preto) e área integrada do espectro de emissão (azul) da amostra CNTuv*PO, em função da dose de radiação UV-A.	152
<b>Figura 124:</b> Voltamogramas cíclicos para os eletrodos: CV, CV/CNT $\odot$ , CV/CNTuv e CV/CNTuv*PO. O meio utilizado foi $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (5mmol L $^{-1}$ ) preparado em KCl (0,1M).	154
<b>Figura 125:</b> Circuito do tipo Randles <sup>67</sup> .	155
<b>Figura 126:</b> Diagramas de Nyquist para os eletrodos: CV/CNT $\odot$ , CV/CNTuv e CV/CNTuv*PO. O meio utilizado foi $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ (5mmol L $^{-1}$ ) preparado em KCl (0,1M).	155
<b>Figura 127:</b> Ampliação dos diagramas de Nyquist da figura 127, entre 70 e 280 Ohms.	156
<b>Figura 128:</b> Representação estrutural proposta para:	157
<b>Figura 129:</b> Imagens de artêmias adultas (~5 mm), após alimentação com nanotubos incorporados nas microalgas num dos experimentos.	159
<b>Figura 130:</b> Viabilidade celular em função da concentração de CNT $\odot$ . O controle possui valor de concentração zero.	161

- 
- Figura 131:** Viabilidade celular em função da concentração de CNTuv. O controle possui valor de concentração zero. \_\_\_\_\_ 161
- Figura 132:** Viabilidade celular em função da concentração de CNTuv\*PO. O controle possui valor de concentração zero. \_\_\_\_\_ 162
- Figura 133:** Viabilidade celular em função da concentração de Tb-CNTuv\*PO. O controle possui valor de concentração zero. \_\_\_\_\_ 162

---

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Nanotubos funcionalizados com SDS e respectivos ligantes acoplados por interação eletrostática. _____	38
<b>Tabela 2:</b> Reagentes utilizados para funcionalização dos nanotubos por micro-ondas (Série CNT $\mu$ ). _____	39
<b>Tabela 3:</b> Reagentes utilizados para funcionalização dos nanotubos utilizando refluxo (Série CNT*). _____	40
<b>Tabela 4:</b> Massa e concentração correspondente de nanotubos fornecidos às artêmias a cada dia. _____	41
<b>Tabela 5:</b> Correspondências das bandas observadas nos espectros de FTIR do ácido 4-azidobenzoico e da amostra CNTuv. _____	49
<b>Tabela 6:</b> Posição das bandas D, G, G' e razão $I_D / I_G$ dos espectros Raman para cada tipo de nanotubo. _____	50
<b>Tabela 7:</b> Atribuições para as bandas presentes no espectro da amostra CNTuv# (Fig. 17). _____	55
<b>Tabela 8:</b> Bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTuv@ e respectivas atribuições. _____	56
<b>Tabela 9:</b> Identificação das principais bandas de absorção no espectro FTIR da amostra CNTuv@T. _____	57
<b>Tabela 10:</b> Razões $I_D/I_G$ e bandas correspondentes nos espectros Raman dos nanotubos marcados por substituição. _____	59
<b>Tabela 11:</b> Atribuições às principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTS. _____	67
<b>Tabela 12:</b> Atribuições às principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTSB. _____	67
<b>Tabela 13:</b> Atribuições às principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTSBOH. _____	69
<b>Tabela 14:</b> Bandas D, G, G' e razão $I_D / I_G$ do Raman dos nanotubos marcados por interação eletrostática. _____	72
<b>Tabela 15:</b> Principais bandas de absorção no infravermelho, para $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . _____	79
<b>Tabela 16:</b> Principais bandas de absorção no infravermelho, para CNTuv $\mu$ . _____	79
<b>Tabela 17:</b> Principais bandas de absorção no IV, da amostra CNTuv $\mu$ PO. _____	81
<b>Tabela 18:</b> Principais bandas de absorção no infravermelho e respectivas atribuições, para a amostra CNTuv $\mu$ P. _____	83
<b>Tabela 19:</b> Principais bandas de absorção no infravermelho na amostra CNT $\mu$ PO, e respectivas atribuições. _____	84
<b>Tabela 20:</b> Principais bandas de absorção identificadas no espectro FTIR da amostra CNT $\mu$ P. _____	85
<b>Tabela 21:</b> Razões $I_D/I_G$ das bandas dos espectros Raman, dos nanotubos com acoplamento dos marcadores assistido por micro-ondas. _____	87

---

<b>Tabela 22:</b> Principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTuv*, e respectivas atribuições. _____	94
<b>Tabela 23:</b> Principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTuv*P, e respectivas atribuições. _____	96
<b>Tabela 24:</b> Principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTuv*PO, e respectivas atribuições. _____	97
<b>Tabela 25:</b> Principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNT*PO, e respectivas atribuições. _____	99
<b>Tabela 26:</b> Bandas D, G , G' e razões $I_D/I_G$ das bandas dos espectros Raman dos nanotubos marcados utilizando refluxo. _____	102
<b>Tabela 27:</b> Bandas D, G, G' e razões $I_D/I_G$ das bandas dos espectros Raman dos nanotubos marcados utilizando refluxo utilizando laser em 632,8 nm) _____	106
<b>Tabela 28:</b> Parâmetros de intensidade, taxas radiativa e não-radiativa, eficiência quântica de emissão e tempo de vida do estado excitado das amostras, em comparação com dados da literatura. _____	120
<b>Tabela 29:</b> Parâmetros espectroscópicos para os nanotubos marcados por acoplamento eletrostático. _____	127
<b>Tabela 30:</b> Máxima eficiência de excitação para cada DNCL _____	129
<b>Tabela 31:</b> Parâmetros espectroscópicos para nanotubos marcados por acoplamento assistido por micro-ondas. _____	136
<b>Tabela 32:</b> Máxima eficiência de excitação para cada amostra obtida utilizando refluxo. _	138
<b>Tabela 33:</b> Parâmetros espectroscópicos para os DNCLs obtidos utilizado refluxo e referências. _____	143
<b>Tabela 34:</b> Dados eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica dos eletrodos: CV, CV/CNT©, CV/CNTuv e CV/CNTuv*PO. _____	154
<b>Tabela 35:</b> Parâmetros de espectroscopia de impedância estimados para os eletrodos: CV, CV/CNT©, CV/CNTuv e CV/CNTuv*PO. _____	156

---

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	22
1.1 Nanotubos de Carbono.....	23
1.1.1 Funcionalização de Nanotubos de Carbono .....	24
1.2 Marcadores Luminescentes.....	26
1.2.1 Complexos de Lantanídeos .....	27
1.2.2 Parâmetros de Intensidades Fenomenológicos.....	29
1.3 DNCL em Vetores Vivos para Estudo de Impacto em Sistemas Biológicos .....	30
1.3.1 Artêmias como Alimentos Vivos Funcionalizados para Vetorização de Nanotubos de Carbono .....	31
1.3.2 Artemia Salina.....	32
2 OBJETIVOS.....	33
3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	34
3.1 Pré-funcionalização de Nanotubo de Carbono .....	34
3.1.1 Pré-funcionalização de MWCNT por Tratamento Ácido: CNTa .....	35
3.1.2 Pré-funcionalização de MWCNT por Rota UV: CNTuv .....	35
3.2 Marcadores para Nanotubos de Carbono: Estudo de Rotas para Funcionalização em Direção aos DNCLs .....	36
3.2.1 Funcionalização através de Acoplamento de Marcadores por Substituição .....	36
3.2.2 Funcionalização através de Acoplamento de Marcadores por Interação Eletrostática .....	37
3.2.3 Funcionalização através de Acoplamento de Marcadores por Micro-ondas.....	39
3.2.4 Funcionalização através de Acoplamento de Marcadores utilizando Refluxo .....	39
3.3 Estudos Preliminares da Incorporação de Nanotubos em Artêmias .....	41
3.4 Toxicidade de Nanotubos de Carbono em Células-tronco .....	42
3.5 Técnicas de Caracterização.....	42
3.5.1 Espectroscopia no Infravermelho – FTIR .....	42
3.5.2 Análise Termogravimétrica.....	43
3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	
3.5.4 Espectroscopia Raman .....	43
3.5.5 Espectroscopia UV-Vis .....	44
3.5.6 Espectroscopia de Emissão, Excitação, Tempo de Vida e Eficiência Quântica .....	44
3.5.7 Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância .....	44
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	46
4.1 Funcionalização de CNT com Grupos –COOH por Rota UV.....	46
4.1.1 Avaliação da Dispersão de CNTuv .....	51
4.2 Estudo das Rotas para Funcionalização de CNT como DNCL .....	54

---

4.2.1 Acoplamento de Marcadores por Substituição.....	54
4.2.2 Acoplamento de Marcadores por Interação Eletrostática .....	66
4.2.4 Acoplamento de Marcadores utilizando Refluxo.....	93
4.2.5 Espectroscopia de Luminescência.....	112
4.3 Funcionamento do Dispositivo Nanoestruturado Conversor de Luz (DNCL) .....	144
4.4 Fotoestabilidade do Dispositivo Nanoestruturado Conversor de Luz- CNTuv*PO.....	151
4.5 Características Eletroquímicas do DNCL.....	153
4.6 Estudos Preliminares da Incorporação do DNCL em Artêmias .....	157
4.7 Avaliação da Toxicidade do DNCL em Células-tronco .....	160
5 CONCLUSÕES .....	164
6 PERSPECTIVAS .....	167
REFERÊNCIAS .....	168
APÊNDICE A- GC/MS do Ácido 4-azido benzoico.....	174
APÊNDICE B- Estudo do tempo de refluxo utilizado para obtenção do DNCL.....	175
APÊNDICE C- Espectro de FTIR do DNCL obtido por refluxo utilizando Gd .....	178
(Gd-CNTuv*PO) .....	178
APÊNDICE D- Espectros de emissão e excitação de Gd-CNTuv*PO nos mesmos comprimentos de onda de excitação e monitoramento dos espectros obtidos para o complexo [Gd <sub>2</sub> (oxd) <sub>6</sub> (fen) <sub>2</sub> ]H <sub>2</sub> O .....	179
ANEXO A- Protocolos utilizados para toxicidade em células-tronco .....	180

---

## 1 INTRODUÇÃO

Nanotecnologia é um dos termos mais utilizados em C&T&I na última década, despertando muito interesse e envolvendo esforços de diversas áreas para explorar novas propriedades associadas ao controle do tamanho de estruturas, em escala atômica e molecular. Atualmente o interesse não está só em desenvolver materiais em função das necessidades da comunidade científica, mas também o estudo do impacto que os materiais nanoestruturados podem causar em diversas áreas e situações, tema em pauta nos últimos dez anos<sup>1,2</sup>.

O presente trabalho estudou a marcação de nanotubos de carbono com marcadores luminescentes (complexos de lantanídeos) para rastreamento no estudo do impacto dos mesmos no meio ambiente e em organismos vivos.

Com os nanotubos de carbono marcados com os complexos de lantanídeos, constituiu-se uma nova classe de materiais, apresentada neste trabalho. Esses novos materiais foram denominados Dispositivos Nanoestruturados Conversores de Luz (DNCL), em que o nanotubo de carbono atua como antena nanoestruturada, absorvendo energia e transferindo para o íon lantanídeo emissor. Os DNCLs são baseados nos Dispositivos Moleculares de Conversão de Luz (DMCL) proposto por J.-M. Lehn no início dos anos 90<sup>3</sup>. O funcionamento do DMCL decorre do processo chamado "efeito antena", em que ligantes orgânicos absorvem de forma seletiva a radiação ultravioleta, atuando como antenas na conversão da radiação ultravioleta em visível. As antenas transferem de forma eficiente essa energia para o centro de emissão fotônica, tipicamente um íon lantanídeo, que emite, na maioria das vezes, na região visível.

O desempenho do dispositivo depende de vários fatores, como a eficiência de absorção, transferência efetiva de energia do ligante para o centro emissor e a eficiência do processo de emissão, resultando na luminescência emitida pelo íon<sup>4</sup>.

Estudos teóricos e experimentais de DMCL foram realizados em nosso grupo de pesquisa<sup>5</sup>, levando ao desenvolvimento de dispositivos fotônicos como sensores e dosímetros, com diferentes materiais<sup>6-8</sup>. Várias pesquisas foram desenvolvidas para obter sistemas eficientes, através da concepção de complexos de lantanídeos estáveis, tendo em conta as suas potenciais aplicações<sup>9-13</sup>.

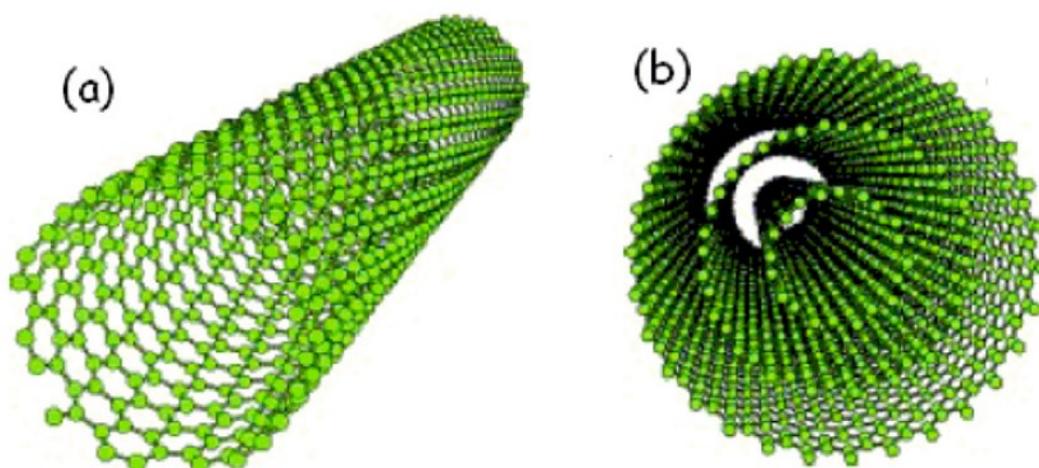
Neste contexto, foram estudadas diferentes metodologias para obtenção de DNCL, de forma que esses dispositivos apresentassem melhores propriedades fotônicas do que os dispositivos convencionais. Foi possível constatar que o nanotubo de carbono pode atuar como antena nanoestruturada primária ou secundária no DNCL.

## 1.1 Nanotubos de Carbono

O mais representativo dos materiais nanoestruturados sintetizados pelo homem é o nanotubo de carbono (CNT), obtido e descrito assim pela primeira vez em 1991 por Iijima<sup>14</sup>, dez anos depois do desenvolvimento da instrumentação que permitiria a inspeção da matéria nesta escala: o microscópio de tunelamento. Vale ressaltar que há relatos, mais de cem anos antes, de método de produção de filamentos de carbono formados a partir da decomposição térmica de hidrocarbonetos como fonte de carbono, em cadinhos de metal em altas temperaturas sob atmosfera controlada, numa patente norte-americana depositada por dois inventores britânicos<sup>15</sup>.

Os CNTs podem ser classificados quanto ao número de paredes concêntricas, em duas famílias: nanotubos de carbono de parede simples (*single-wall carbon nanotubes* – SWCNT), conceitualmente construído por um plano de grafeno (formado por hexágono de carbonos  $sp^2$ ) enrolado em função da quiralidade, em forma cilíndrica com “um átomo de espessura”; e nanotubos de múltiplas paredes (*multi-wall carbon nanotubes* - MWCNT), com fraco acoplamento entre os cilindros de carbono concêntricos<sup>16</sup>. Assim, os CNTs têm normalmente uma faixa de diâmetro de um a algumas dezenas de nanômetros e podem ter comprimento de alguns micrômetros<sup>17</sup>. A representação esquemática desses dois tipos de nanotubos está apresentada na figura 1.

**Figura 1:** Representação esquemática da estrutura de nanotubos de carbono: A) SWCNT e B) MWCNT <sup>18</sup>.



A tese foi toda desenvolvida utilizando MWCNT comercial, mas pretende-se que as metodologias aqui apresentadas para funcionalização de MWCNT possam vir a ser empregadas em nanotubos de carbono a serem produzidos localmente, inclusive nanotubos dopados com nitrogênio<sup>19</sup>.

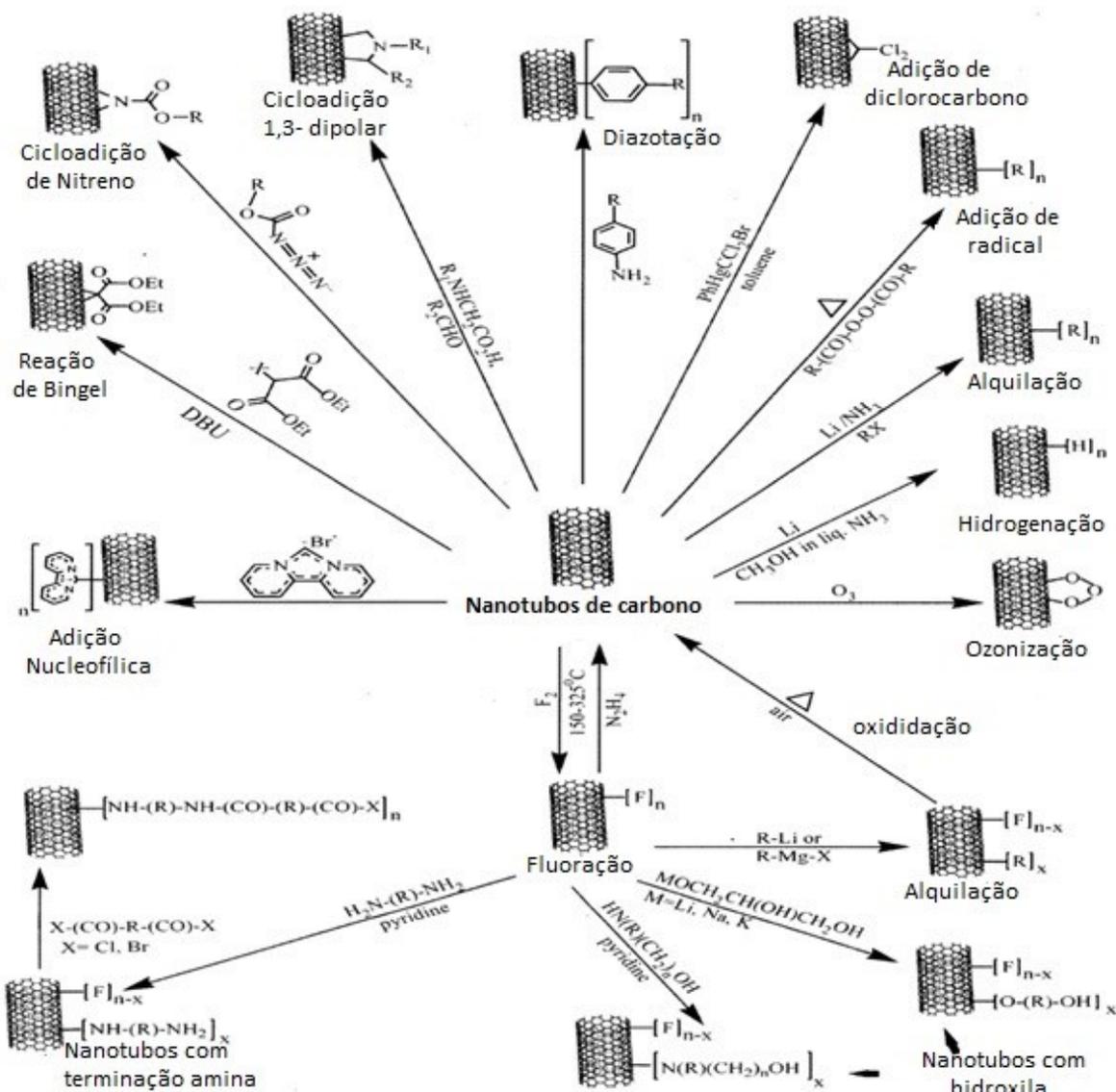
Desde que o CNT foi desenvolvido, surgiram inúmeras aplicações para este material, devido às propriedades mecânicas, eletrônicas e ópticas, diferenciadas pela nanoestrutura. Em função de suas propriedades elétricas, os CNTs podem apresentar características metálicas, semicondutoras ou até supercondutoras, de acordo com sua quiralidade, diâmetro e número de camadas<sup>20</sup>.

Dentre as inúmeras aplicações para os CNTs, pode-se citar a obtenção de compósitos condutores ou de alta resistência mecânica<sup>21</sup>, armazenamento de hidrogênio<sup>22</sup> e o reconhecimento de DNA<sup>23</sup>, evidenciando a versatilidade deste material. Para aumentar esta versatilidade, muito esforço tem sido empregado na funcionalização dos nanotubos de carbono, para criar materiais funcionais avançados com características particulares, incluindo especificidade nas interações. Nos últimos anos, os nanotubos de carbono têm apresentado potenciais aplicações que envolvem a área biológica<sup>24</sup>, em reconhecimento imunológico e terapêutico<sup>25</sup>; neurociência e engenharia de tecidos<sup>26</sup>; tratamento do câncer<sup>27</sup>, entre outras.

### **1.1.1 Funcionalização de Nanotubos de Carbono**

Os CNTs possuem alta estabilidade química, e poucos átomos ou moléculas podem interagir diretamente com suas paredes. A modificação da superfície dos nanotubos pode ser conseguida por meio de ligação covalente ou metodologias de interação não covalentes. Entre as várias vias existentes para a funcionalização da superfície de nanotubos (figura 2), a maior parte é covalente. A funcionalização não covalente por adsorção é interessante, uma vez que permite manter as propriedades eletrônicas e estruturais da rede de carbono<sup>28</sup>. Uma das vias normalmente utilizadas para remover carbono amorfo ou metais usados na síntese dos CNTs é o tratamento ácido. Este tratamento é mais utilizado, pois pode introduzir grupos -COOH em CNT (há possibilidade do átomo de carbono do grupamento -COOH se ligar covalentemente com os átomos de carbono do nanotubo), o que posteriormente possibilita a remoção do grupo OH e a ligação de outros grupos ou moléculas mais complexas.

Figura 2: Representação das diversas metodologias empregada para funcionalizar CNT<sup>29</sup>.



O tratamento ácido, pode gerar produtos secundários, denominados fragmentos carbonáceos carboxilados (*CCFS*), decorrentes do processo de oxidação<sup>30</sup>, que são produtos consideráveis na química de superfície de nanotubos de carbonos. A mistura de *CCFS* aos nanotubos de carbono é complexa e altamente condensada, como foi apresentado nos estudos de Stéfani e colaboradores<sup>31</sup>. Os *CCFS* podem influenciar em propriedades coloidais e na estabilidade de dispersões em água, uma vez que podem atuar como pseudosurfactantes<sup>32</sup>.

As azidas são moléculas interessantes pelas possibilidades de reações orgânicas em que são empregadas<sup>33</sup>. Para os estudos aqui apresentados, a azida empregada possui um grupo –COOH que serviu de base para acoplamento dos marcadores luminescentes em CNT. Uma rota alternativa foi utilizada, envolvendo a inserção de aziridinas à superfície dos MWCNTs via reação de cicloadição com azidas.

## 1.2 Marcadores Luminescentes

Os lantanídeos compreendem os elementos que vão do lantânio ( $Z=57$ ) até o lutécio ( $Z=71$ ), caracterizados por apresentarem preenchimento gradativo da subcamada  $4f$ , blindada pelas subcamadas  $5s$  e  $5p$ , totalmente preenchidas.

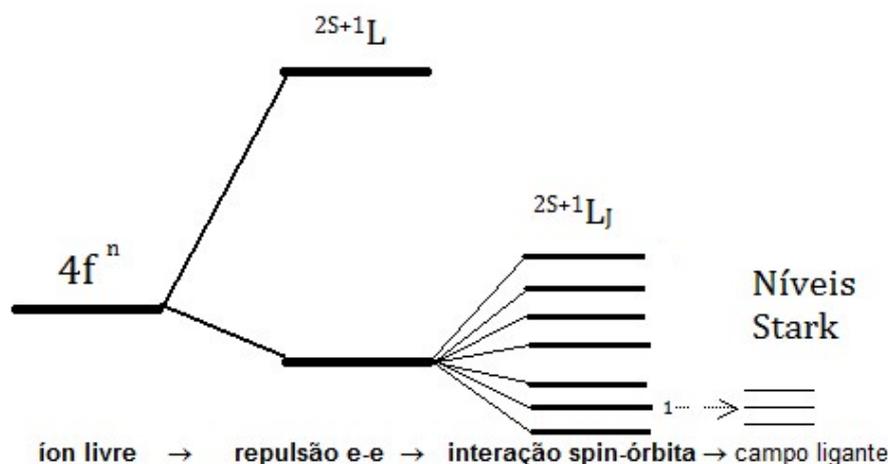
Esses elementos são quimicamente semelhantes entre si por conta das camadas externas totalmente preenchidas. As diferenças aparecem, principalmente, nas propriedades físicas como, por exemplo, as estruturas cristalinas; nas propriedades magnéticas provenientes do desemparelhamento de elétrons da camada  $4f$ , e nas propriedades óticas, que dependem da configuração eletrônica  $4f$ .

Os íons lantanídeos (maioria com estado de oxidação  $3+$ ) possuem configuração eletrônica no estado fundamental  $[Xe] 4f^n$  e as propriedades óticas são decorrentes das transições  $f-f$ , com exceção do lantânio ( $n=0$ ) e do lutécio ( $n=14$ ). Os níveis de energia dos estados  $4f^n$  são representados pelos termos espectroscópicos  $^{2S+1}L_J$ , em que  $L$  é o número quântico de momento angular orbital total,  $S$  é o momento angular de spin total e  $J$  é o número quântico de momento angular total ( $L+S$ ).

Esses níveis de energia, dependendo da simetria ao redor do íon lantanídeo, podem sofrer quebra de degenerescência parcial ou total de seus  $2J+1$  estados (figura 3) pelo efeito do campo elétrico produzido pelos átomos vizinhos (efeito Stark)<sup>34</sup>.

Em meios centrossimétricos, as transições  $4f-4f$  por mecanismo de dipolo elétrico são proibidas por paridade (Regra de Laporte)<sup>35</sup>. Estas transições ocorrem por quebra de simetria, de forma mais eficiente em simetrias mais baixas, ocorrendo em região que vai do infravermelho próximo ao ultravioleta próximo, sendo a maior parte delas na região visível do espectro eletromagnético. Em contraste com os elementos de transição (orbitais  $d$ ), os espectros correspondentes às transições  $4f-4f$  apresentam larguras de linha bastante estreitas e são extremamente ricos em número de transições, com forças de oscilador típicas entre  $10^{-7}$  e  $10^{-5}$ .

**Figura 3:** Quebra de degenerescência dos níveis de energia dos orbitais 4f, partindo do íon livre até a estrutura fina produzida pelo efeito Stark.



### 1.2.1 Complexos de Lantanídeos

Devido às características citadas das transições  $4f-4f$ , a excitação direta do íon lantanídeo apresenta absorção com baixa intensidade. O uso de ligantes orgânicos com esses íons trivalentes formam complexos com intensa luminescência, devido à transferência de energia intramolecular ligante-íon, após absorção da radiação pelos ligantes.

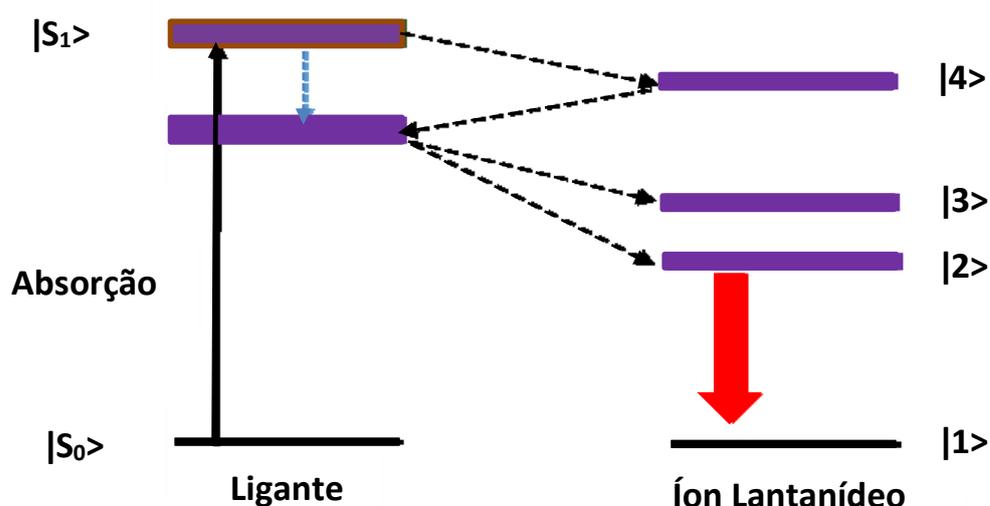
O primeiro estudo descritivo das características de emissão de complexos com íons lantanídeos trivalentes e ligantes orgânicos foi reportado em 1942, por Weissman<sup>36</sup>.

Quando estes complexos apresentam alta eficiência quântica de emissão na região visível, são considerados Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL)<sup>4</sup>. O processo de transferência de energia entre os ligantes orgânicos, com excelente absorção de radiação UV, e o íon central emissor (lantanídeo) é o que possibilita a emissão eficiente de luz. A absorção de radiação pelo ligante, seguida de transferência de energia ao lantanídeo, é denominado “efeito antena”.

Inicialmente o ligante absorve energia, passando do estado fundamental singlete  $|S0\rangle$  para um estado excitado  $|S1\rangle$ . Depois desta absorção, podem ocorrer três processos de transferência de energia intramolecular (figura 4), através do qual o estado emissor  $4f|2\rangle$  pode ser populado<sup>37</sup>:

- i. O ligante excitado para o estado  $|S1\rangle$  transfere energia ao estado excitado  $4f\ |4\rangle$ , de mais alta energia, que decai não-radiativamente, populando o estado emissor  $|2\rangle$ ;
- ii. O ligante no estado  $|S1\rangle$  transfere energia ao estado excitado  $4f\ |4\rangle$ , que transfere energia de volta ao estado tripleto do ligante  $|T1\rangle$ , que finalmente transfere energia aos estados  $|3\rangle$  ou  $|2\rangle$  do íon emissor;
- iii. O ligante excitado, passa do estado  $|S1\rangle$  para o estado  $|T1\rangle$ , que transfere energia para o estado  $|3\rangle$  ou  $|2\rangle$  do íon emissor.

**Figura 4:** Diagrama dos níveis de energia mostrando os processos de transferência de energia intramolecular nos complexos de lantanídeos: a seta preta contínua indica a excitação do ligante, a tracejada azul decaimento não-radiativo, as tracejadas pretas indicam transferência de energia e a vermelha, luminescência do íon lantanídeo<sup>38</sup>.



Para os íons lantanídeos trivalentes, o mecanismo mais aceito é o (iii), que envolve a transferência de energia para o estado excitado do metal a partir do estado tripleto do ligante. Para complexos com o íon lantanídeo  $\text{Eu}^{3+}$ , os estados excitados de interesse, em ordem crescente de energia, são:  $^5D_0$ ,  $^5D_1$ ,  $^5D_2$ ,  $^5D_3$ ,  $^5L_6$  e  $^5D_4$ . É observada emissão decorrente das transições do estado excitado  $^5D_0$  para multipletos do estado fundamental  $^7F_J$  ( $J=0-6$ ), com predominância da luminescência no vermelho, principalmente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ . Os principais picos do espectro de emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  correspondem às transições:

- ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  (mecanismo de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico);
- ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (mecanismo de dipolo magnético), sua intensidade quase insensível ao ambiente químico em torno do íon;
- ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (mecanismo de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico), considerada a transição mais sensível à vizinhança química em torno do íon (hipersensitiva);
- ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  (mecanismo de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico);
- ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  (mecanismo de dipolo elétrico forçado e acoplamento dinâmico), bastante sensível à vizinhança em torno do íon.

Neste trabalho, foram utilizados ligantes orgânicos já estudados tanto em nosso grupo de pesquisa em pesquisas aplicadas<sup>4-7,39</sup> quanto em outros grupos do Departamento de Química Fundamental (DQF/UFPE). Os complexos sintetizados com esses ligantes são considerados bons DMCLs, e pretende-se aqui que resultem em bons DNCLs. Esses ligantes e suas estruturas serão apresentados no procedimento experimental e resultados.

A análise da luminescência dos complexos de  $\text{Eu}^{3+}$  como marcadores de nanotubos e dos nanotubos marcados será feita a partir dos espectros de excitação, emissão e decaimento do estado emissor  ${}^5D_0$ . A partir desses espectros serão obtidas taxas radiativas e não radiativas de decaimento, bem como os parâmetros de intensidade fenomenológicos.

### 1.2.2 Parâmetros de Intensidades Fenomenológicos

Os parâmetros de intensidades fenomenológicos serão calculados a partir de dados experimentais com base na teoria de *Judd-Ofelt*, publicada em 1962<sup>40,41</sup>. Para estes cálculos, são utilizadas as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  para determinar os parâmetros de *Judd-Ofelt*  $\Omega_\lambda$ , respectivamente  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , de acordo com a expressão abaixo<sup>42</sup>:

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0J}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle {}^7F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2};$$

em que,

$\hbar$  = Constante de Planck dividida por  $2\pi$ ;

$c$  = Velocidade da luz no vácuo;

$A_{0J}$  = Coeficiente de emissão espontânea das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  para  $J=2$  e  $4$ ;

$e$  = carga do elétron;

$\omega$  = energia do baricentro da transição em frequência angular;

$\chi = n(n^2+2)^2/9$  (Fator de Lorentz, para correção do campo elétrico local);

$n$  = Índice de refração do meio;

$\langle {}^7F_J \| U^{(\lambda)} \| {}^5D_0 \rangle^2$  = Elementos de matriz reduzidos quadrados das transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (0,0032) e  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  (0,0023).

Os coeficientes de emissão espontânea foram calculados utilizando a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  como referência, uma vez que esta transição ocorre por mecanismo de dipolo magnético, sendo, portanto, quase insensível a mudanças no ambiente químico em torno do íon európio. A expressão para o  $A_{0J}$  é dada a seguir<sup>43</sup>:

$$A_{0J} = A_{01} \left( \frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \left( \frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right),$$

em que  $S$  é a área sob a curva do espectro de emissão e  $\nu_{0J}$  é a energia do baricentro da transição (em  $\text{cm}^{-1}$ ). O coeficiente de emissão espontânea  $A_{01}$ , é dado pela expressão:

$$A_{01} = 0,31 \times 10^{11} n^3 (\nu_{01})^3,$$

em que  $n^3$  é a correção do campo local para mecanismos de dipolo magnético.

Para  $n=1,5$ , o valor estimado de  $A_{01}$  foi de  $50 \text{ s}^{-1}$ . As constantes nos cálculos dos  $\Omega_\lambda$  foram utilizadas no sistema CGS.

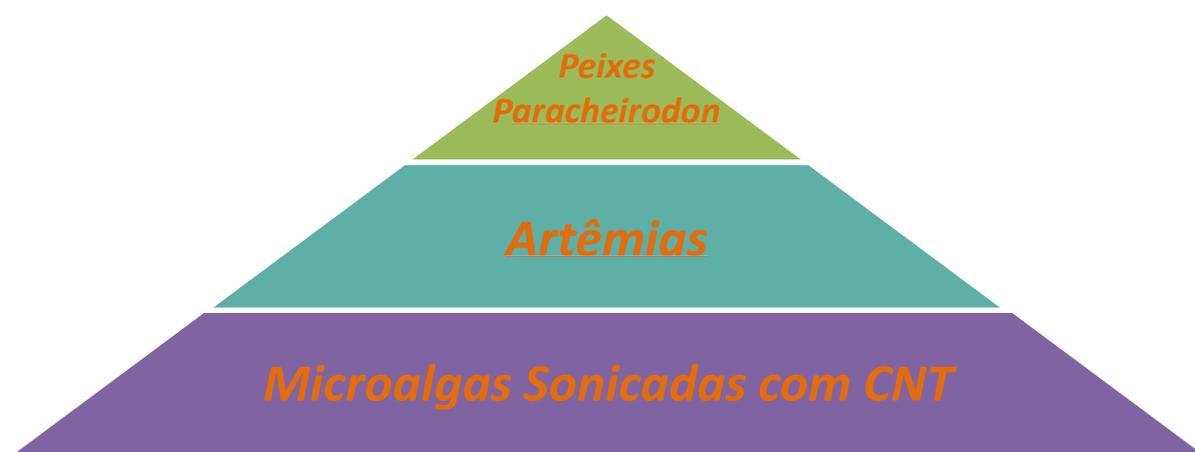
### 1.3 DNCL em Vetores Vivos para Estudo de Impacto em Sistemas Biológicos

Para possibilitar ensaios futuros no estudo do impacto de nanotubos de carbono em sistemas biológicos, nosso Grupo pretende utilizar os DNCLs como nanotubos rastreáveis, em peixes do gênero *Paracheirodon*, no Biotério de Espécies Nanoestruturadas (BEN/UFPE), para o desenvolvimento de modelos para estudos de neurotoxocidade, no âmbito da Rede SisNano da UFPE (LARnano). Para isto, alimentos vivos serão utilizados como vetores no transporte e incorporação dos DNCLs.

### 1.3.1 Artêmias como Alimentos Vivos Funcionalizados para Vetorização de Nanotubos de Carbono

Artêmias (*Artemia salina*) são microcrustáceos filtradores que serão utilizados como vetores vivos no transporte de nanotubos de carbono para futuro estudo dos DNCLs em peixes. Para incorporar os nanotubos nas artêmias vivas, por sua vez, outro vetor biológico foi empregado: microalgas de sua cadeia alimentar (*Nannochloropsis oculata*), sonicadas com os nanotubos, resultando num processo em duas etapas. Uma representação dessas vetorizações é mostrada na figura 5.

**Figura 5:** Cadeia de vetorização dos nanotubos, em duas etapas.



Na base da pirâmide se apresentam as microalgas, alimento das artêmias, e, em seguida, as artêmias, alimento dos peixes, estabelecendo-se uma cadeia alimentar para a vetorização de nanotubos de carbono, em duas etapas.

Para que este esquema tenha sucesso, faz-se necessário que:

- a incorporação de nanotubos nas microalgas seja eficiente - processo feito por sonicação (emprego de ultrassom);
- os nanotubos marcados mantenham as propriedades luminescentes após a incorporação nas artêmias e nos peixes, viabilizando seu rastreamento, se possível *in vivo*, para garantir mapeamento, e correlações mais precisas com possíveis implicações toxicológicas e comportamentais, associadas ao sistema neurológico.

### 1.3.2 *Artemia Salina*

A *Artemia salina* (figura 6) foi utilizada em bioensaio pela primeira vez em 1956<sup>44</sup>. Desde então, vários trabalhos fazem uso desta para bioensaios de letalidade (monitoramento da toxicidade), e atualmente o ensaio com artêmias é proposto como teste padrão para toxicidade. Neste trabalho, as artêmias terão inicialmente função de bioindicador da toxicidade comparada entre nanotubos com diversas funcionalizações, para uso posterior como vetor vivo de nanotubos rastreáveis na forma de DNCL nos peixes.

**Figura 6:** *Artemia salina*<sup>45</sup>.



O material híbrido desenvolvido neste trabalho é inédito, havendo necessidade de avaliação sobre toxicidade e biocompatibilidade. As artêmias servirão inicialmente para ensaios de toxicidade/biocompatibilidade, e posteriormente como vetores vivos dos DNCLs como CNTs rastreáveis. Os primeiros testes para incorporação de nanotubos em artêmias serão apresentados neste trabalho, e um planejamento de estudo para ensaios mais elaborados está em andamento.

---

## 2 OBJETIVOS

O principal objetivo deste trabalho é a obtenção de uma nova classe de materiais híbridos: os Dispositivos Nanoestruturados Conversores de Luz (DNCL), compostos por complexos de lantanídeos e nanotubos de carbono como antenas nanoestruturadas. Além disso, o trabalho visa estudar a possibilidade de aplicar esses dispositivos na verificação do impacto de nanoestruturas em sistemas biológicos.

Como objetivos específicos, o trabalho apresenta:

- Estudo de rotas de funcionalização de nanotubos de carbono que apresentem melhores dispersões, principalmente em água;
- Estudo de rotas para obtenção de material híbrido caracterizado como DNCL, formado por complexos de íons lantanídeos e nanotubos de carbono, em particular com complexação *in situ*;
- Caracterização dos novos materiais híbridos obtidos;
- Estudo das propriedades luminescentes dos DNCLs obtidos;
- Estudo da atuação do nanotubo de carbono como antena no DNCL;
- Estudo eletroquímico do DNCL;
- Estudo da toxicidade dos materiais obtidos;
- Estudo do impacto toxicológico e comportamental da exposição de artêmias a nanotubos de carbono em função da funcionalização utilizada nos DNCL.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Os MWCNTs utilizados foram produzidos e cedidos pela empresa coreana CNT Co. Ltd., apresentando diâmetros entre 10 e 70 nm, comprimentos entre 8 e 20  $\mu\text{m}$  e 90% de pureza. Devido ao processo de síntese utilizado, de descarga em arco com eletrodos de grafite na presença de catalisadores, há presença de carbono amorfo e traços desses catalisadores, como irídio, alumínio, cobalto e níquel.

Há mais de vinte anos, na Conferência RIO'92, foi proposto formalmente o Princípio da Precaução: a “garantia contra os riscos potenciais que, de acordo com o estado atual do conhecimento, não podem ser ainda identificados”. Na ausência da certeza científica formal, segundo este princípio, a existência de risco de um dano sério requer a implementação de medidas que possam prever este dano. A toxicidade dos nanotubos de carbono não é totalmente conhecida em muitas situações, mas já foram relatadas possíveis interferências com sinapses de neurônios em animais, que também deverão ser avaliadas indiretamente neste projeto, através da análise comportamental de peixes, incluindo padrões como “nado errático” associado a alteração do quadro neurológico. Do ponto de vista dos operadores, além dos equipamentos de proteção individual (EPI) usuais, foi utilizada dupla máscara com filtro (*Advantage*) como EPI para manuseio dos nanotubos, pesados em balança analítica de alta precisão (*Sartorius*, 0,00001 g) acondicionada em câmara de luvas (*glove box*). Para auxiliar o tratamento ácido, foi utilizada cuba ultrassônica (*UltraSonic Cleaner*) com 40 MHz de frequência, e temperatura entre 30 e 50 °C.

Os solventes e reagentes utilizados foram das marcas Aldrich, Merck e Vetec. Os solventes não precisaram de purificação prévia. A trietilamina anidra foi obtida através de secagem com hidróxido de sódio sob refluxo, seguido de destilação.

#### 3.1 Pré-funcionalização de Nanotubo de Carbono

As amostras são inseridas no trabalho utilizando as siglas: **CNT<sup>©</sup>** para os nanotubos comerciais não manipulados (sem tratamento), **CNTa** para os nanotubos pré-funcionalizados por tratamento ácido e **CNTuv** para os nanotubos pré-funcionalizados via azida/UV.

### 3.1.1 Pré-funcionalização de MWCNT por Tratamento Ácido: CNTa

Em um recipiente de vidro contendo 7 mg de MWCNT previamente pesados, foram adicionados  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc (9 mL) e  $\text{HNO}_3$  conc (3 mL) com proporção 3:1, seguido de um banho de ultrassom durante 4 horas. Após o tratamento com ácido, as amostras foram neutralizadas com  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , filtrou-se e lavou-se várias vezes com água e etanol para remover a matéria orgânica não associada aos nanotubos. O material lavado foi transferido para um recipiente de vidro e transportado para uma mufla de secagem (100 °C por 4 h).

### 3.1.2 Pré-funcionalização de MWCNT por Rota UV: CNTuv

Esta rota, desenvolvida em trabalho anterior<sup>46</sup> e aplicada neste trabalho, envolve a inserção de aziridinas à superfície dos MWCNTs via reação de cicloadição envolvendo azidas, e utilização o equipamento TL-200 Ultraviolet Translinker/Crosslinker da UVP, que permite exposições em doses absolutas controladas de radiação UV-A, B ou C.

As azidas foram sintetizadas no Laboratório de Síntese Orgânica do DQF-UFPE. A molécula de azida utilizada neste trabalho foi o ácido 4-azido benzoico, sintetizado de acordo com literatura<sup>47</sup>: ácido 4-aminobenzóico (2,0 g, 15 mmol) foi dissolvido em 10 mL de água e uma mistura de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  conc. (3 mL) e água destilada (3 mL) foi adicionada. A suspensão foi mantida a 0 °C e uma solução de  $\text{NaNO}_2$  (1,06 g, 15,8 mmol) em 3 mL de água destilada foi adicionada sob agitação constante. Deixou-se o sistema sob agitação por 20 minutos. Em seguida,  $\text{NaN}_3$  (1,20 g, 18,5 mmol) foi adicionado à solução e deixou-se mais 30 min sob agitação. O precipitado formado foi filtrado, lavado diversas vezes com água destilada, dissolvido em acetato de etila e seco com  $\text{MgSO}_4$ . O rendimento obtido foi de 77,6%, com pureza de 88,1% (dados de GC/MS estão no apêndice A).

Para a pré-funcionalização por rota UV, MWCNTs foram pesados (7 mg) e colocados em recipiente de quartzo, por ser transparente à faixa de radiação UV a ser utilizada. Neste processo, a azida sintetizada (*ácido 4-azido benzoico*- 240 mg) é dissolvida em etanol P.A. e misturada aos MWCNT. O recipiente de quartzo é lacrado e exposto a uma dose de 17 J/cm<sup>2</sup> de radiação UV-B. Ao término do tratamento, o material é filtrado (funil e papel) e lavado diversas vezes com etanol para remoção de qualquer matéria orgânica não associada aos nanotubos. O material lavado é transferido para um recipiente de vidro e levado à estufa para secagem.

## 3.2 Marcadores para Nanotubos de Carbono: Estudo de Rotas para Funcionalização em Direção aos DNCLs

O processo de marcação de nanotubos de carbono com complexos luminescentes para produção dos DNCLs foi realizado neste trabalho por quatro métodos, descritos a seguir.

### 3.2.1 Funcionalização através de Acoplamento de Marcadores por Substituição

O primeiro método utilizado para acoplar marcadores aos nanotubos de carbono para desenvolvimento dos DNCLs, a ser descrito neste tópico, envolve a substituição de moléculas de água pelo ácido benzoico presente nos nanotubos pré-funcionalizados CNTuv, apresentados no tópico anterior. Um outro método para funcionalização de nanotubos com complexos de íons lantanídeos é reportado na literatura por Chao Zhao e colaboradores<sup>48</sup>, no entanto, envolvendo várias etapas. No presente trabalho, o produto final marcado é obtido em apenas duas etapas.

Foram avaliadas amostras obtidas por mistura física, a serem utilizadas como referência para se monitorar a formação de ligação química. Além desta amostra, o estudo da rota foi realizado sem e com a presença de base para desprotonar o ácido presente no CNTuv. As amostras apresentadas neste trabalho serão intituladas da seguinte forma:

**CNTuv#** - mistura de nanotubos CNTuv com o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ ;

**CNTuv@** - nanotubos submetidos a processo de acoplamento de  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  ao CNTuv, sem utilizar base;

**CNTuv@T** - nanotubos submetidos a processo de acoplamento de  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  ao CNTuv, utilizando trietilamina como base.

### ***Síntese do Cloreto de Európio ( $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )***

A síntese do cloreto de európio foi realizada utilizando 1 mmol de óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) Aldrich e 0,833 mL de ácido clorídrico concentrado (HCl). Em um béquer, o óxido de európio foi disperso em 30 mL de água destilada. O béquer foi colocado em placa agitadora com aquecimento. O ácido clorídrico foi adicionado aos poucos até a solução ficar incolor. O sistema foi mantido sob agitação e aquecimento a 140 °C até a evaporação do ácido. Para ajustar o pH entre 5 e 6 foi adicionada água destilada. Em seguida, adicionou-se 1 mL de etanol duas vezes. O cloreto de európio obtido foi armazenado em dessecador com sílica gel com indicador azul.

### **Síntese do Complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$**

Foi montado um sistema de refluxo, com banho de óleo, balão de fundo redondo com duas saídas, condensador e rolha. No balão, foram dissolvidos 120 mg (0,33 mmol) de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  em 10 mL de etanol P. A., mantendo o sistema sob agitação. Em um béquer, 216 mg (1 mmol) de 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (BTFA) foram dissolvidos em 5 mL de etanol e o pH foi ajustado para 6 utilizando solução de NaOH (1 M). Esta solução foi adicionada ao sistema sob agitação e a saída do balão foi fechada com uma rolha. O sistema foi mantido em refluxo por 4 horas. Após este período, o solvente foi evaporado e o material recristalizado, utilizando acetona/água. Ambos os processos foram realizados à temperatura ambiente. O rendimento obtido foi de 94%.

### **Funcionalização de Nanotubos de Carbono por Substituição de $\text{H}_2\text{O}$ em $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$**

**CNTuv#:** Nanotubos de carbono CNTuv foram pesados (10 mg) e adicionados a uma solução de  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , preparada com 5 mg do complexo e 20 mL de etanol. O solvente foi evaporado em estufa. Este material não foi lavado.

**CNTuv@:** Nanotubos de carbono CNTuv foram pesados (10 mg) e adicionados a uma solução de  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , preparada com 5mg do complexo e 20 mL de etanol. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 5 dias à temperatura ambiente. Após este período, o material foi filtrado e lavado 10 vezes com água destilada (20 mL) e 10 vezes com etanol P.A. (20 mL), de forma intercalada, até que o último filtrado não apresentasse luminescência.

**CNTuv@T:** Nanotubos de carbono CNTuv foram pesados (10 mg) e adicionados a uma solução de  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , preparada com 5 mg do complexo e 20 mL de etanol. O pH foi ajustado entre 6-7 utilizando trietilamina. O sistema foi mantido sob agitação magnética por 5 dias à temperatura ambiente, em seguida, o material foi filtrado e lavado 10 vezes com água destilada (20 mL) e 10 vezes com etanol P.A. (20 mL), de forma intercalada.

### **3.2.2 Funcionalização através de Acoplamento de Marcadores por Interação Eletrostática**

Esta metodologia envolve a complexação *in situ* para síntese dos DNCLs sem funcionalização covalente dos nanotubos de carbono. O procedimento utilizado neste trabalho foi baseado na literatura<sup>49</sup>, modificando os ligantes orgânicos utilizados. Inicialmente os

nanotubos são revestidos com um surfactante aniônico, dodecil sulfato de sódio (SDS), sendo depois realizada a reação para formação do complexo.

#### ***Pré-funcionalização de Nanotubos com o Surfactante Aniônico SDS: série CNTS***

Foram dispersos 20 mg de CNT<sup>©</sup> em 10 mL de etanol e acrescentou-se 10 mL de solução de SDS em água (1% em massa). O sistema foi mantido sob sonicação (ultrassom) durante 3 horas, e sem seguida o material foi submetido a diversas lavagens com solução etanol/água, e seco em estufa, resultando nos nanotubos designados CNTS.

#### ***Funcionalização através de Síntese in situ de Complexo de Európio em MWCNT***

$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (0,125 mmol) foi dissolvido em 10 mL de etanol e sonicado com 20 mg de CNTS por 10 min. Foi dissolvido 0,375 mmol de 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (BTFA) em 30 mL de água e o pH foi ajustado entre 6-7 utilizando trietilamina como base. Esta solução foi adicionada ao sistema com nanotubos, mantido em ultrassom por 30 min. Depois o material foi lavado diversas vezes com solução etanol/água e seco em estufa. Outros ligantes foram utilizados para substituir moléculas de água. O ácido hidroxibenzoico foi utilizado para tentar obter um complexo com grupos –OH livres, que podem facilitar a dispersão dos nanotubos em água. A tabela 1 mostra as amostras obtidas por esta metodologia, em função dos ligantes utilizados.

**Tabela 1:** Nanotubos funcionalizados com SDS e respectivos ligantes acoplados por interação eletrostática.

Amostra	LIGANTES			
	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	BTFA	Ácido hidroxibenzoico	Fenantrolina
<b>CNTS</b>	----	----	----	----
<b>CNTSB</b>	0,125 mmol	0,375 mmol	----	----
<b>CNTSBOH</b>	0,125 mmol	0,375 mmol	0,125 mmol	----
<b>CNTSBP</b>	0,125 mmol	0,375 mmol	----	0,125 mmol

### 3.2.3 Funcionalização através de Acoplamento de Marcadores por Micro-ondas

Em recipiente apropriado para uso em reator para síntese por micro-ondas, com capacidade para 35 mL, 5 mg de CNTuv foram pesados e adicionou-se aproximadamente 2 mL de metanol. Em seguida 0,082 mmol (0,030 g) de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram solubilizados em metanol (1 mL) e a solução foi adicionada ao CNTuv. Os ligantes ácido 3-[3-(fenil)-1,2,4-oxadiazol-5-il] propanoico, a partir de agora denominado simplesmente oxadiazol, (0,083 mmol- 0,018 g) e 1,10-fenantrolina, a partir de agora denominado de fenantrolina, (0,083 mmol- 0,015 g) foram solubilizados em metanol (2 mL) e adicionados lentamente ao sistema com CNTuv. Água destilada (2 mL) foi adicionada ao sistema e o pH foi ajustado a 6,5-7 utilizando trietilamina destilada. Todo este procedimento foi realizado sob agitação. O recipiente foi lacrado e colocado no reator para síntese por micro-ondas. Na síntese foram utilizadas as seguintes temperaturas: 150 °C (8 min.)/ 130 °C (5 min.)/ 120 °C (3 min.)/ 100 °C (3 min.)/ 80 °C (2 min.). A rampa de aquecimento é decrescente para garantir a formação de cristais do complexo. O material obtido foi filtrado e lavado 10 vezes com água destilada (20 mL) e 10 vezes com etanol P.A. (20 mL) de forma intercalada. Estas lavagens foram monitoradas até que o último filtrado não apresentasse luminescência.

As demais amostras foram obtidas seguindo o método descrito acima, variando a natureza dos ligantes, resultando na série CNT $\mu$ . A tabela 2 apresenta os reagentes utilizados em cada amostra.

**Tabela 2:** Reagentes utilizados para funcionalização dos nanotubos por micro-ondas (Série CNT $\mu$ ).

Amostra	MWCNT	$\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fenantrolina	Oxadiazol
CNTuv $\mu$	5 mg CNTuv	30 mg	-----	-----
CNTuv $\mu$ PO	5 mg CNTuv	30 mg	15 mg	18 mg
CNTuv $\mu$ P	5 mg CNTuv	30 mg	15 mg	-----
CNT $\mu$ PO	5 mg CNT $\odot$	30 mg	15 mg	18 mg
CNT $\mu$ P	5 mg CNT $\odot$	30 mg	15 mg	-----

### 3.2.4 Funcionalização através de Acoplamento de Marcadores utilizando Refluxo

Foi montado um sistema de refluxo, e no balão foram adicionados 5 mg de CNTuv. Em seguida 0,082 mmol (0,030 g) de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  foram solubilizados em metanol (1 mL) e a solução foi adicionada ao CNTuv. Os ligantes oxadiazol (0,083 mmol- 0,018 g) e fenantrolina (0,083 mmol- 0,015 g) foram solubilizados em metanol (2 mL) e adicionados lentamente ao

sistema com CNTuv. Água destilada (2 mL) foi adicionada ao sistema e o pH foi ajustado a 6,5-7 utilizando trietilamina destilada. O sistema foi mantido em agitação sob refluxo durante 4 h. Esse tempo foi escolhido mediante análise prévia avaliando a eficiência quântica do material obtido (apêndice B). O material obtido foi filtrado e lavado 10 vezes com água destilada (20 mL) e 10 vezes com etanol P.A. (20 mL) de forma intercalada. Estas lavagens foram monitoradas até que o último filtrado não apresentasse luminescência.

As demais amostras foram obtidas seguindo o método descrito acima, variando a natureza dos ligantes, resultando na série CNT\*. A tabela 3 apresenta os reagentes utilizados em cada amostra.

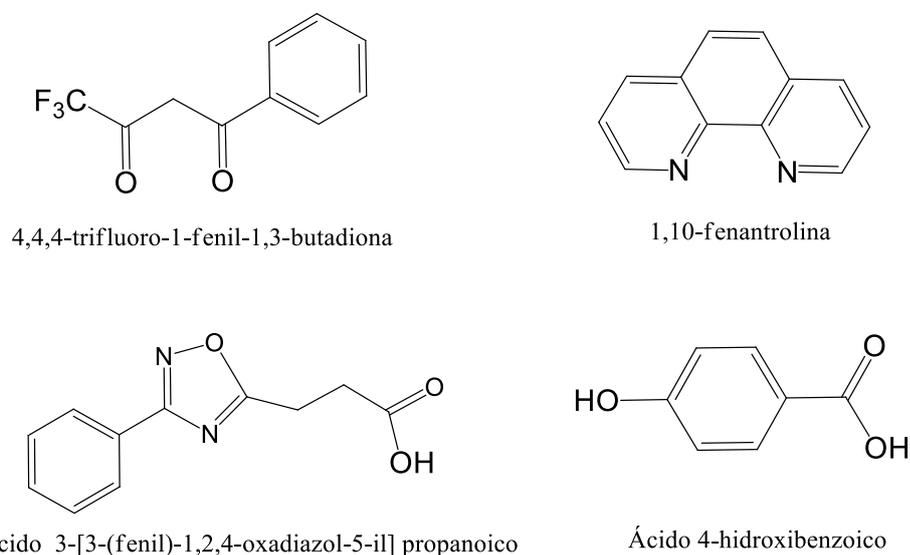
**Tabela 3:** Reagentes utilizados para funcionalização dos nanotubos utilizando refluxo (Série CNT\*).

Amostra	MWCNT	EuCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	Fenantrolina	Oxadiazol
CNTuv*	5 mg CNTuv	30 mg	-----	-----
CNTuv*PO	5 mg CNTuv	30 mg	15 mg	18 mg
CNTuv*P	5 mg CNTuv	30 mg	15 mg	-----
CNT*PO	5 mg CNT©	30 mg	15 mg	18 mg
Eu(oxd)(fen)paba <sup>1</sup>		30 mg	15 mg	18 mg

<sup>1</sup>Além dos ligantes fenantrolina e oxadiazol, nesta amostra foi utilizado o ácido 4-aminobezoico (1mg), precursor da azida utilizada para preparar CNTuv.

Os ligantes oxadiazol e fenantrolina foram escolhidos nas duas últimas metodologias por formarem um complexo estável e com intensa luminescência. A figura 7 mostra as estruturas dos ligantes utilizados nas metodologias descritas para obtenção dos nanotubos marcados.

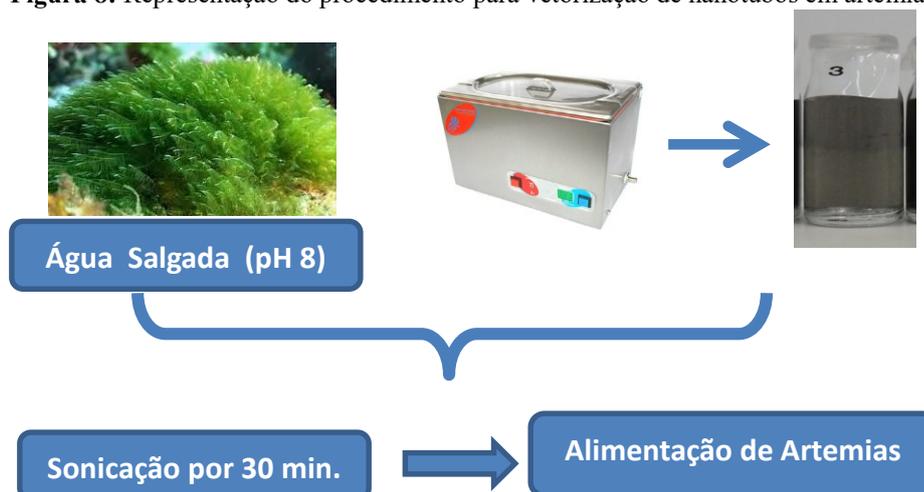
**Figura 7:** Estrutura química dos ligantes utilizados para obtenção dos nanotubos marcados.



### 3.3 Estudos Preliminares da Incorporação de Nanotubos em *Artêmias*

A figura 8 esquematiza o procedimento experimental utilizado nos estudos preliminares de incorporação dos nanotubos em artêmias (*Artemia salina*), em que microalgas como alimento desses microcrustáceos filtradores foram utilizadas como vetores iniciais. Primeiramente, nanotubos de carbono tipo CNTuv e CNTuv $\mu$ PO foram sonicados separadamente, durante uma hora em água com salinidade controlada (sal marinho, 1,023 g/L) e pH 8, para garantir que estariam livres nas mesmas condições de cultura das artêmias, a fim de se obter uma melhor dispersão para incorporação em microalgas. Em seguida esses nanotubos foram sonicados com microalgas, durante 30 minutos, na proporção de 10 mL de água com nanotubos dispersos para 50 mL de água com microalgas dispersas.

**Figura 8:** Representação do procedimento para vetorização de nanotubos em artêmias.



Durante sete dias, dois grupos de artêmias em aquários com 1,2 L de água foram alimentados com as microalgas sonicadas com os nanotubos de carbono tipo CNTuv e CNTuv $\mu$ PO. A cada dia a quantidade de nanotubos fornecidos às artêmias através das microalgas sonicadas foi aumentada, conforme mostra a tabela 4.

**Tabela 4:** Massa e concentração correspondente de nanotubos fornecidos às artêmias a cada dia.

	1º dia	2º dia	3º dia	4º dia	5º dia	6º dia	7º dia
CNT (mg)	0,1 mg	0,5 mg	1,0 mg	1,5 mg	2,0 mg	2,5 mg	3,0 mg
Conc. (g/L)	$7,92 \times 10^{-5}$	$4,76 \times 10^{-4}$	$1,27 \times 10^{-3}$	$2,46 \times 10^{-3}$	$4,04 \times 10^{-3}$	$6,02 \times 10^{-3}$	$8,40 \times 10^{-3}$

Ao longo dos experimentos, o comportamento e coloração das artêmias foi monitorado visualmente. Estas observações serão detalhadas no capítulo dos resultados.

### **3.4 Toxicidade de Nanotubos de Carbono em Células-tronco**

Células-tronco foram utilizadas na avaliação da toxicidade dos nanotubos marcados que se apresentaram como melhores DNCL. A amostra CNTuv\*PO foi avaliada, assim como a mesma amostra obtida utilizando Tb no lugar do Eu (Tb-CNTuv\*PO), além de seus precursores, CNTuv e CNT©.

Foram utilizadas células-tronco mesenquimais isoladas de cordão umbilical humano de partos cesáreos ocorridos no Hospital De Ávila, em Recife. As coletas de cordão umbilical ocorreram após aprovação do protocolo 25000.172291/2006-61 pelo comitê de ética para experimentos com seres humanos do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal de Pernambuco.

Os ensaios de toxicidade foram realizados pelo estudante de iniciação científica, Wyndly Daniel Cardoso Gaião, sob a orientação do Prof. Cláudio Gabriel Rodrigues no Laboratório de Biofísica de Membranas e Células-Tronco – Oleg Krasilnikov, situado no Departamento de Biofísica e Radiobiologia da UFPE.

O protocolo para análise da viabilidade celular e os protocolos para coleta, isolamento e cultivos das células estão descritos no anexo A.

### **3.5 Técnicas de Caracterização**

#### **3.5.1 Espectroscopia no Infravermelho - FTIR**

Para obtenção dos espectros no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), foi utilizado um espectrômetro Brucker IFS66 na Central Analítica do DQF/UFPE. As amostras foram preparadas na forma de pastilhas a partir da prensagem da mistura mecânica homogeneizada com KBr seco, na forma de pó, e os espectros foram obtidos no intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.5.2 Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas no laboratório do Grupo (LandFoton/DQF/UFPE), utilizando-se um equipamento TGA-50H da Shimadzu. As análises foram realizadas em placas de platina sob fluxo constante de nitrogênio (vazão de 50 mL/min) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, numa faixa de temperatura de 25 °C a 900 °C. Antes de cada análise a placa foi submetida a limpeza convencional e a uma limpeza térmica de 25 °C a 900 °C para eliminar eventuais resíduos de natureza orgânica e/ou água e gases adsorvidos. No cálculo das perdas de massa, foi utilizado o programa TA-60 do equipamento. Neste trabalho, esta técnica foi empregada apenas para a primeira etapa de funcionalização, por rota fotoquímica para obtenção de –COOH na superfície dos nanotubos.

### 3.5.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a obtenção de micrografias dos materiais híbridos, utilizou-se no CETENE um microscópio FEI modelo Quanta 200 FEG. Os materiais foram dispostos em fitas de carbono previamente fixadas sobre um porta-amostra. Todas as amostras foram metalizadas com ouro. A tensão de aceleração utilizada foi de 10 kV. A composição elementar das amostras foi obtida por fluorescência de raios-X através de espectroscopia por dispersão em energia (EDS) utilizando os detectores acoplados no próprio microscópio eletrônico.

### 3.5.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos no CETENE em microscópio Raman Confocal WITEC modelo alpha 300. Para excitação, utilizou-se a linha de 514,5 nm de um laser de argônio. Uma objetiva de 20x com abertura numérica de 0.40 foi utilizada para focalização e coleta da radiação. A grade de difração utilizada, com 600 ranhuras/mm, conferiu uma resolução espectral de 0.09  $\text{cm}^{-1}$  aos espectros obtidos.

Para as amostras produzidas pela metodologia utilizando refluxo, os espectros Raman foram obtidos no Laboratório de Espectroscopia Raman do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, sendo utilizado o mesmo equipamento anteriormente citado, sob as mesmas configurações. Para excitação neste caso, utilizou-se o segundo harmônico de um laser de Nd:YAG em 532 nm, além da linha do laser de He-Ne em 632,8 nm.

### 3.5.5 Espectroscopia UV-Vis

Os espectros de absorção na região UV-visível foram obtidos na Central Analítica do DQF/UFPE, utilizando-se um espectrofotômetro PerkinElmer modelo Lambda 650. A espectroscopia de absorção UV-Vis foi utilizada nesta primeira etapa do trabalho para avaliação quantitativa aproximada da dispersão de nanotubos funcionalizados em solventes orgânicos.

### 3.5.6 Espectroscopia de Emissão, Excitação, Tempo de Vida e Eficiência Quântica

Os espectros de emissão, excitação e medidas de tempo de vida do decaimento do nível  $^5D_0$  do íon európio (III), foram obtidos no DQF em um espectrofluorímetro Fluorolog-3 (Horiba Jobin-Yvon) com duplo monocromador FL3-22, com grade de 1200 linhas/mm e dispersão de 2,1 nm/mm, resultando numa resolução  $\Delta\lambda(\text{nm}) = 2,1 \times \text{fenda}(\text{mm})$ , e em um espectrômetro de emissão TRIAX 320 (Horiba Jobin-Yvon), com grade de 1200 linhas/mm e dispersão de 2,64 nm/mm, resultando numa resolução espectral de 0,06 nm para a fenda utilizada (modo microstep), acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P. Todos os espectros de emissão foram corrigidos para a resposta espectral dos monocromadores e o detector, usando espelhos típicos de correção fornecidos pelo fabricante. Utilizou-se como fonte de excitação uma lâmpada de xenônio 450 W / Xenônio flash modelo FL1039/40. Todas as medidas foram feitas com amostras no estado sólido.

### 3.5.7 Voltametria Cíclica e Espectroscopia de Impedância

Ao final das caracterizações descritas anteriormente e avaliação das propriedades espectroscópicas, resolveu-se estudar as propriedades eletroquímicas da amostra CNTuv\*PO, para avaliação de seu uso em aplicações fotônicas, por apresentar a melhor eficiência quântica de emissão, bem como dos seus precursores nanoestruturados (CNT© e CNTuv), como referências. Para tanto, foi utilizado um potenciostato *Ivium CompactStat* (Eindhoven, Holanda) controlado pelo software *IviumSoft*, também utilizado para a análise dos resultados.

Todas as medidas foram realizadas usando um sistema de três eletrodos: um eletrodo de carbono vítreo como eletrodo de trabalho, um fio de platina helicoidal como eletrodo auxiliar e um eletrodo de Ag/AgCl, de referência. Todos os potenciais foram determinados em relação ao eletrodo de referência (Ag/AgCl). A célula eletroquímica foi utilizada à temperatura ambiente e foi utilizando um volume de 10 mL. Como eletrólito, utilizou-se uma solução de  $K_3 [Fe(CN)_6]$  /  $K_4 [Fe(CN)_6]$  ( $5 \text{ mmol L}^{-1}$ ) preparada em KCl (1 M).

O eletrodo de carbono vítreo foi limpo através de polimento em suspensão de alumina 0,5  $\mu\text{m}$  (durante dois minutos), seguido de lavagem com água ultrapura. Esse processo de limpeza foi realizado três vezes. O eletrodo de trabalho foi preparado para cada amostra: os nanotubos foram dispersos em DMF (1mg/mL) em banho ultrassônico por duas horas, e em seguida, 10  $\mu\text{L}$  da dispersão foi depositada na superfície do eletrodo, que foi seco em estufa (50  $^{\circ}\text{C}$ ). Este processo foi repetido quatro vezes, resultando em quatro camadas de material depositadas no eletrodo.

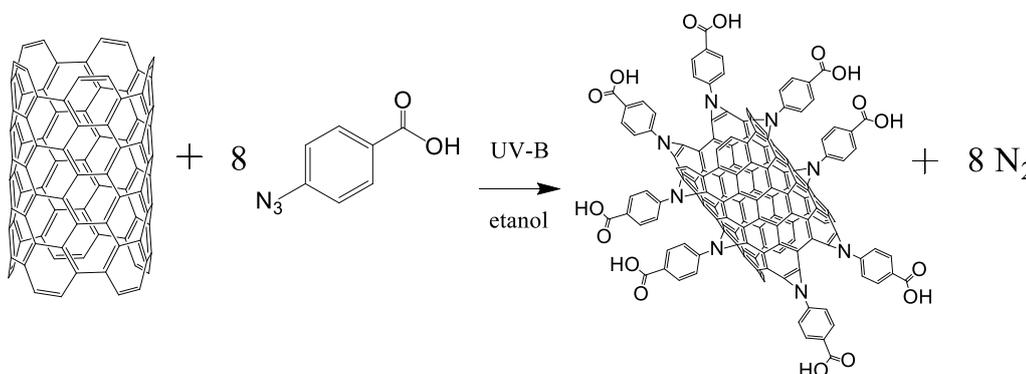
As medidas de voltametria cíclica foram realizadas na faixa de potencial de -0,2 V a 0,6 V, com velocidade de 50 mV/s e acumulação de 3 ciclos, e as medidas de impedância foram realizadas no intervalo de frequência de  $1 \times 10^{-2}$  Hz a  $6,5 \times 10^4$  Hz, em um circuito aberto com uma amplitude de 10 mV e potencial inicial de 0,2450 V.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Funcionalização de CNT com Grupos -COOH por Rota UV

Neste trabalho foi empregada uma metodologia alternativa para inserção de aziridinas à superfície de nanotubos, baseada em sínteses orgânicas sem uso de catalisador<sup>50</sup>, ao contrário dos processos descritos na literatura para SWCNT<sup>51</sup> e MWCNT<sup>52</sup>. A reação de cicloadição entre a molécula de azida e o nanotubo de carbono está apresentada esquematicamente na figura 9.

**Figura 9:** Representação esquemática da reação entre nanotubo de carbono e ácido 4-azido benzoico.

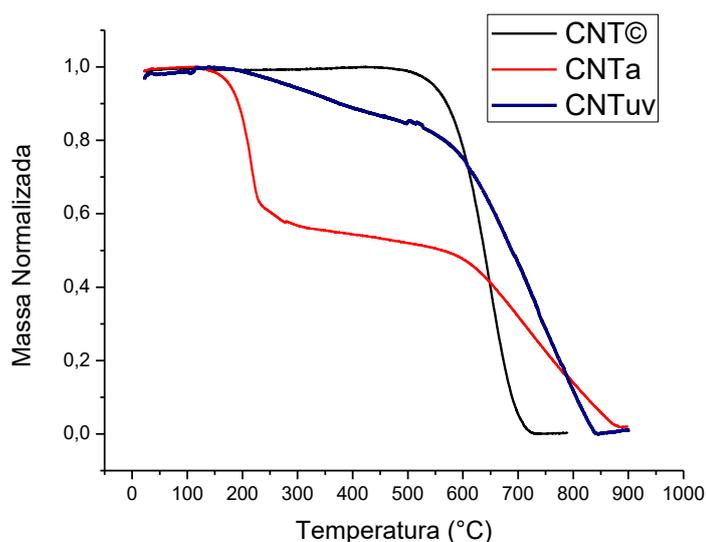


Os grupos azida podem se converter a grupos nitreno, muito reativos, que por sua vez podem reagir com a rede de carbono do nanotubo, produzindo grupos aziridina nas suas paredes laterais, o que orienta os grupos -COOH ativos para as reações subsequentes. As condições desta reação foram estudadas em trabalho anterior<sup>46</sup>. O etanol foi escolhido como o solvente e as reações fotoquímicas foram realizadas sob radiação UV-B.

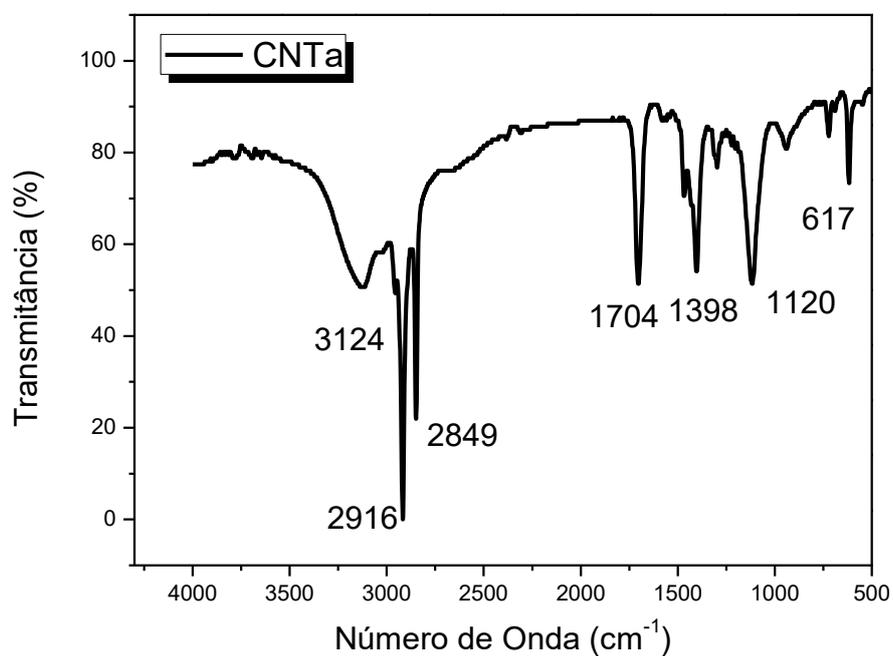
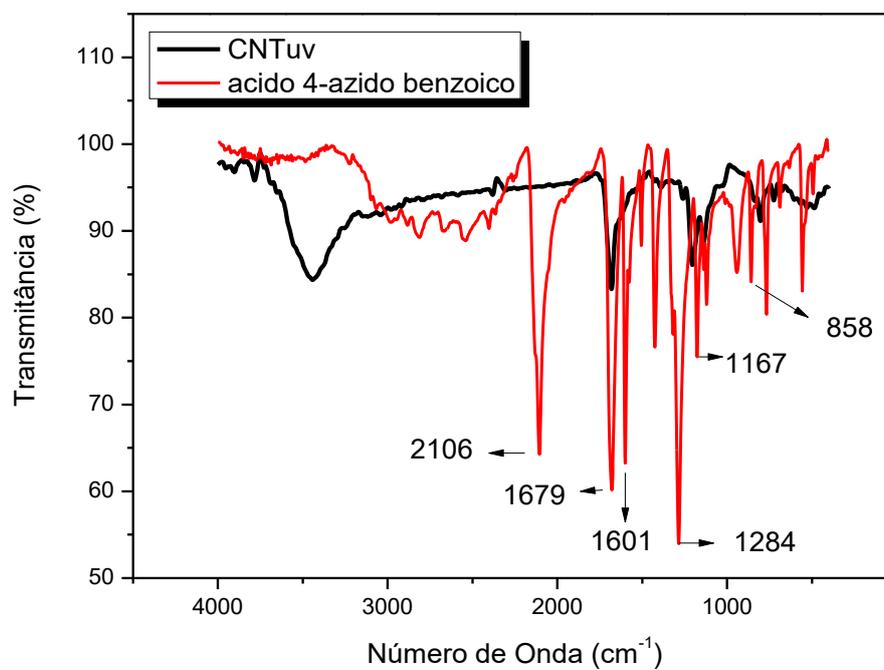
Os dados obtidos por análise termogravimétrica dos nanotubos a) sem tratamento; b) funcionalizados pelo tratamento ácido convencional, e c) pela rota desenvolvida neste trabalho, são mostrados na figura 10. Os nanotubos submetidos ao tratamento ácido (CNTa), e os funcionalizados por rota fotoquímica (CNTuv), apresentaram início de perda de massa em temperaturas inferiores à amostra sem nenhum tratamento (CNT©), que apresentaram início de perda de massa em torno de 500 °C, enquanto que a primeira perda de massa nos nanotubos submetidos ao tratamento ácido ocorreu a partir de 130 °C (33%), e nos submetidos à rota fotoquímica, a partir de 150 °C (25%). As diferentes temperaturas para estas perdas de massa podem indicar a presença de grupos funcionais decorrentes da funcionalização da superfície do

tubo, além disso, a variação de 20 °C entre os nanotubos funcionalizados pode ser explicada pela diferença do grupo funcional. O CNTa apresenta outra perda de massa a 300 °C decorrente da presença de outro grupo funcional, não apresentado neste trabalho, mas este tratamento gera grupos –COOH e –SO<sub>2</sub>OH na superfície dos tubos.

**Figura 10:** Curvas termogravimétricas das amostras CNT<sup>©</sup>, CNTa e CNTuv. Parâmetros: Taxa de aquecimento- 10 °C/mim, atmosfera de N<sub>2</sub> (50 mL/mim).



Os diferentes grupos funcionais presentes no CNTa podem ser identificados na figura 11. O espectro de infravermelho mostra bandas características de grupos -COOH e -SO<sub>2</sub>OH. As bandas em 1398 cm<sup>-1</sup>, 1120 cm<sup>-1</sup> e 617 cm<sup>-1</sup> correspondem ao ácido sulfônico (-SO<sub>2</sub>OH), enquanto que a banda em 1704 cm<sup>-1</sup> corresponde ao ácido carboxílico (-COOH). A banda em 3124 cm<sup>-1</sup> está relacionada com ambos os grupos, enquanto as bandas em 2916 cm<sup>-1</sup> e 2849 cm<sup>-1</sup> são decorrentes dos estiramentos CH. A figura 12 mostra os espectros da azida sintetizada e utilizada na reação fotoquímica (*ácido 4-azidobenzoico*) e dos nanotubos funcionalizados pela rota fotoquímica. Observa-se que os nanotubos funcionalizados não apresentam o pico em 2106 cm<sup>-1</sup>, característico da vibração do estiramento –N<sub>3</sub> de azidas, indicando que a reação ocorre neste grupo como previsto na literatura.

**Figura 11:** Espectro de FTIR da amostra CNTa.**Figura 12:** Espectros de FTIR do ácido 4-azido-benzoico e da amostra CNTuv.

A tabela 5 mostra as bandas características de cada amostra. Observa-se que nos nanotubos funcionalizados as bandas características do grupo –COOH estão presentes, além da banda referente à ligação C-N. Estes resultados indicam que o ácido benzoico está presente nos nanotubos, livre para reações subsequentes, e confirmam a reação envolvendo as duplas ligações dos MWCNTs e o grupo N<sub>3</sub>.

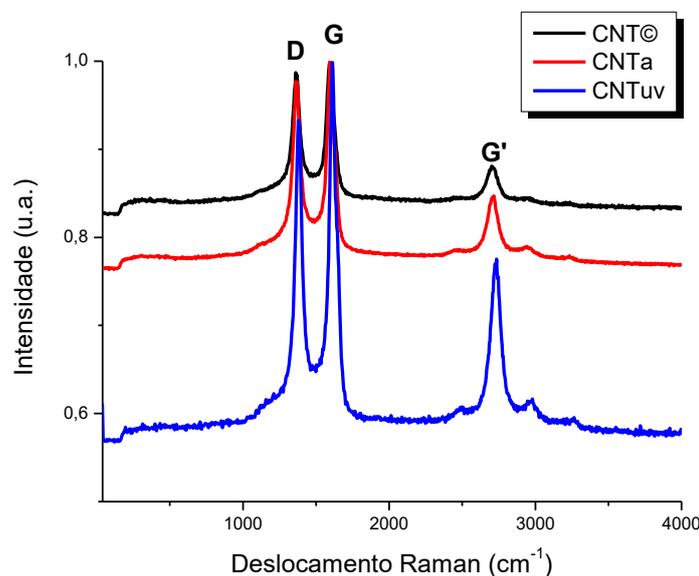
**Tabela 5:** Correspondências das bandas observadas nos espectros de FTIR do ácido 4-azidobenzoico e da amostra CNTuv.

Ácido 4-azido benzoico		CNTa (MWCNT com –COOH por Rota ácida)		CNTuv MWCNT com –COOH - Rota UV	
2973 cm <sup>-1</sup> - 2351 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial de C-H de aromáticos	3124 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial de -OH	3445 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial de -OH
2106 cm <sup>-1</sup>	Estiramento –N <sub>3</sub> de azidas	2916 cm <sup>-1</sup> 2849 cm <sup>-1</sup>	Estiramentos C-H	1679 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial de C=O
1679 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial de C=O	1704 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial de C=O	1210 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial assimétrica de C-O-C
1601 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial das ligações C=C do anel	1398 cm <sup>-1</sup>	Estiramento assimétrico de SO <sub>2</sub>	1135 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial simétrica de C-O-C
1284 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial assimétrica de C-O-C	1120 cm <sup>-1</sup>	Estiramento assimétrico de SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	805 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial C-N
1167 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial simétrica de C-O-C	858 cm <sup>-1</sup>	Alongamento C-S de ácido sulfônico		
858 cm <sup>-1</sup>	Deformação axial C-N de azidas				

As amostras também foram analisadas por espectroscopia Raman, técnica bastante utilizada na caracterização de materiais carbonosos. No caso dos nanotubos de carbono, três bandas merecem destaque: a banda G (1500 a 1600 cm<sup>-1</sup>) decorrente das vibrações do estiramento simétrico C-C no plano, a banda D (1600-1630 cm<sup>-1</sup>), característica da quebra de simetria da rede hexagonal por qualquer defeito (como hibridização sp<sup>3</sup>, heteroátomo, etc.) e a banda G' (~2700 cm<sup>-1</sup>), característica de materiais grafiticos, relacionada à organização estrutural do plano bidimensional (grafeno). Além destas bandas, uma banda lateral G de baixa intensidade, denominada banda D', pode ocorrer decorrente de defeitos. Existe uma região de baixa frequência (correspondendo de 100 a 300 cm<sup>-1</sup>), chamada de modo de respiração radial (RBM), que é visível em nanotubos de carbono de uma única camada. O grande diâmetro externo e as diversas camadas concêntricas dos MWCNTs fazem com que o sinal deste modo seja fraco demais para ser analisado. Nos MWCNTs, a banda G aparece como única, ao contrário dos SWCNTs, em que há o desdobramento em G<sup>+</sup> e G<sup>-</sup> decorrente de vibrações dos átomos na direção ao longo do eixo do tubo e na direção circunferencial.

Os espectros obtidos no presente trabalho foram normalizados pela banda G, e são apresentados na figura 13.

**Figura 13:** Espectros Raman das amostras CNT©, CNTa e CNTuv.



A tabela 6 mostra a posição das bandas D, G e G' para cada tipo de nanotubo analisado, bem como razões das intensidades  $I_D/I_G$ . Geralmente esta razão, entre as bandas D (Desordem) e G (Grafítico), permite a avaliação do grau de desordem do material. Um aumento da relação  $I_D/I_G$  corresponde à maior proporção de carbonos  $sp^3$ , usualmente atribuído à presença de mais defeitos estruturais. Os nanotubos comerciais utilizados neste trabalho apresentaram muitos defeitos, como pode ser observado pelo valor de  $I_D/I_G$ , igual a 0,98.

**Tabela 6:** Posição das bandas D, G, G' e razão  $I_D/I_G$  dos espectros Raman para cada tipo de nanotubo.

Amostra	Banda D ( $cm^{-1}$ )	Banda G ( $cm^{-1}$ )	Banda G' ( $cm^{-1}$ )	$I_D/I_G$
<b>CNT©</b>	1366	1595	2701	0,98
<b>CNTa</b>	1366	1595	2708	0,97
<b>CNTuv</b>	1379	1612	2731	0,93

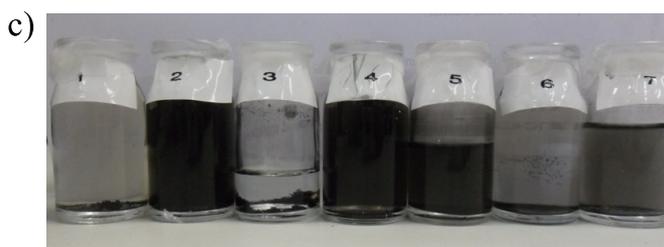
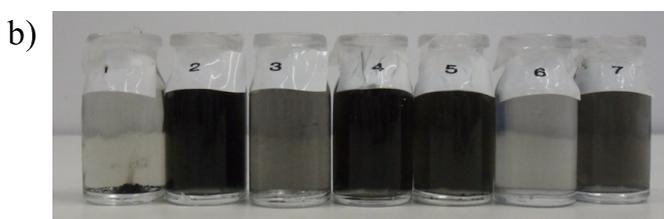
O aumento da razão  $I_D/I_G$  era esperado após a funcionalização, pelo surgimento de novos defeitos (aumento no número de carbonos com hibridização  $sp^3$  nos MWCNTs), no entanto, foi observada a diminuição desta razão. A maior diminuição ocorreu nos nanotubos funcionalizados pela rota fotoquímica ( $I_D/I_G = 0,93$ ), no entanto, a variação observada nos

valores  $I_D/I_G$  está da mesma ordem do desvio padrão calculado (0,04), e por isso a espectroscopia Raman não permitiu a confirmação da inserção de grupos funcionais à superfície dos MWCNTs.

#### 4.1.1 Avaliação da Dispersão de CNTuv

Inicialmente os nanotubos funcionalizados pela rota fotoquímica desenvolvida neste trabalho foram dispersos em sete solventes: 1-água, 2-etanol, 3-clorofórmio, 4-dimetilformamida (DMF), 5-tetrahidrofurano (THF), 6-tolueno e 7-acetato de etila. As dispersões foram preparadas usando uma concentração de nanotubos de 0,056 g/L e sonicadas durante 30 minutos em banho ultrassônico (UltraSonic Cleaner) com frequência de 40 Hz. A figura 14 mostra imagens das dispersões imediatamente após a sonicação, após 30 minutos e após 7 dias. A tabela mostrada na figura 14(d) resume as tensões superficiais dos solventes, que influenciam na molhabilidade do CNT.

**Figura 14:** Dispersões de CNTuv em diferentes solventes: 1-água, 2-etanol, 3-clorofórmio, 4-dimetilformamida (DMF), 5-tetrahidrofurano (THF), 6-tolueno e 7-acetato de etila; a) imediatamente após sonicação, b) 30 minutos após sonicação e c) 7 dias após sonicação e tensão superficial dos solventes (d).



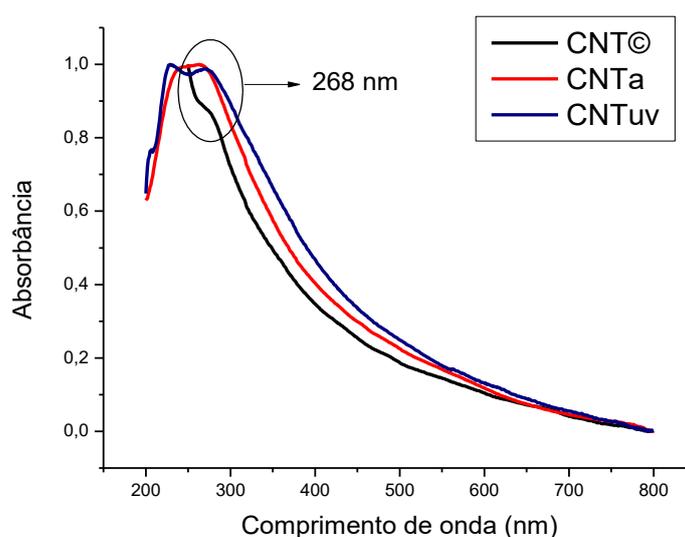
d)

Solvente	Tensão Superficial (mN/m), 20 °C
Água	72,8
Etanol	22,3
Clorofórmio	27,5
DMF	37,1
THF	26,4
Tolueno	28,4
Acetato de Etila	23,8

Pelas imagens, é possível observar que 30 minutos após sonicação as dispersões não apresentaram alterações visuais, e após 7 dias, apenas as dispersões preparadas em etanol e DMF não apresentaram mudanças visualmente. Este fato pode ser explicado pela maior molhabilidade dos nanotubos nestes solventes, além das interações entre as moléculas de ácido benzoico (presentes nos MWCNTs funcionalizados) e as moléculas dos solventes. A variação na tonalidade das dispersões iniciais também pode ser explicada pelo mesmo princípio, uma vez que os nanotubos podem ser molhados e preenchidos com substâncias que possuem baixa tensão superficial, como enxofre, selênio e césio. Soluções com tensão superficial inferior a 200 mN/m proporcionam maior molhabilidade aos nanotubos, enquanto que, em soluções com tensões superficiais maiores, se comportam como hidrofóbicos<sup>53</sup>.

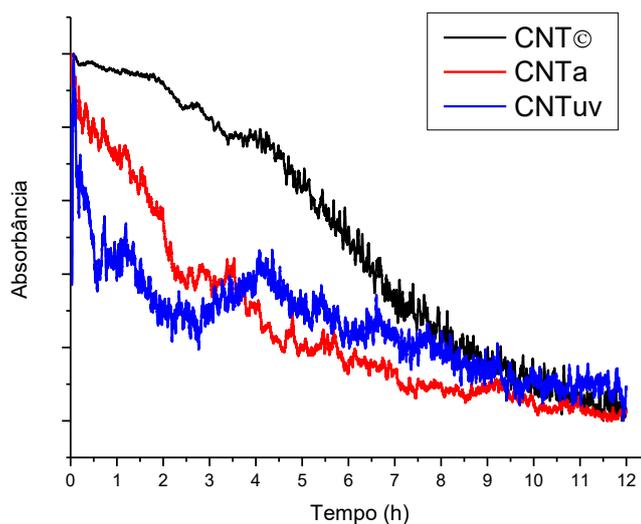
A partir dessas observações (visuais), foi realizado uma comparação da dispersão de nanotubos em etanol: nanotubos sem tratamento, nanotubos submetidos ao tratamento ácido nanotubos funcionalizados por rota UV. Para isto, a espectroscopia de absorção no UV-Vis foi usada, uma vez que é uma das técnicas mais precisas para avaliar a estabilidade da dispersão de nanotubos de carbono<sup>54</sup>. A figura 15 apresenta o espectro de UV-Vis de dispersões com CNT©, CNTa e CNTuv.

**Figura 15:** Espectros de UV-Vis de CNT©, CNTa e CNTuv dispersos em etanol.



A variação da absorbância em função do tempo foi monitorada *in situ* durante 12 horas em intervalos de 10 segundos, em 268 nm, banda que corresponde a transições  $\pi-\pi^*$  em MWCNT<sup>55</sup>. Os gráficos obtidos são apresentados na figura 16. Aumentos eventuais de absorbância em função do tempo podem ser atribuídas a erros intrínsecos no procedimento experimental ( $\sim 5\%$ ), mas também podem estar associados a mecanismos de aglomeração seguido de precipitação, resultando em variações de espalhamento de luz. Em geral, o comportamento das análises para dispersão de MWCNT em função do tempo apresentam características diferentes para cada tipo de MWCNT. CNTuv apresenta um decaimento mais parecido com CNTa do que CNT©.

**Figura 16:** Absorbância (em 268 nm) em função do tempo: CNT©, CNTa e CNTuv dispersos em etanol.



As alterações na absorção ( $A_d$ ) foram calculadas de acordo com a equação abaixo:

$$A_d = \frac{(M_i - M_f) * 100}{M_i}$$

em que,  $M_i$  = média dos 10 primeiros pontos,  $M_f$  = média dos 10 últimos pontos.

As reduções no sinal de absorbância foram de 65,6% (CNT©), 29,9% (CNTa) e 2,06% (CNTuv). Quanto menor a redução da absorbância, maior estabilidade da dispersão, uma vez que se está monitorando o comprimento de onda de absorção máxima (o mesmo para todos os

nanotubos). Se ocorre decantação dos nanotubos a absorbância é menor e a dispersão é menos estável. A dispersão com CNTuv apresenta-se mais estável, com um decaimento de apenas 2,06% (após 12 horas). Conclui-se que esta rota pode ser aplicada para funcionalizar nanotubos de carbono com grupos  $-COOH$ , e esses nanotubos, utilizados em nanocompósitos, por apresentarem dispersões estáveis. Nanocompósitos formados por polivinil butiral (PVB) e nanotubos funcionalizados com a rota descrita foram produzidos em nosso grupo de pesquisa<sup>56</sup>. Além disso, esta rota não produz CCFS, é rápida e pode ser usada com outras moléculas de azidas.

A funcionalização por rota fotoquímica será utilizada em projeto do Grupo para vetorização em organismos vivos em ambiente aquático, uma vez que resulta nos nanotubos com a melhor dispersão, também viável em água.

## 4.2 Estudo das Rotas para Funcionalização de CNT como DNCL

### 4.2.1 Acoplamento de Marcadores por Substituição

#### *Espectroscopia no Infravermelho*

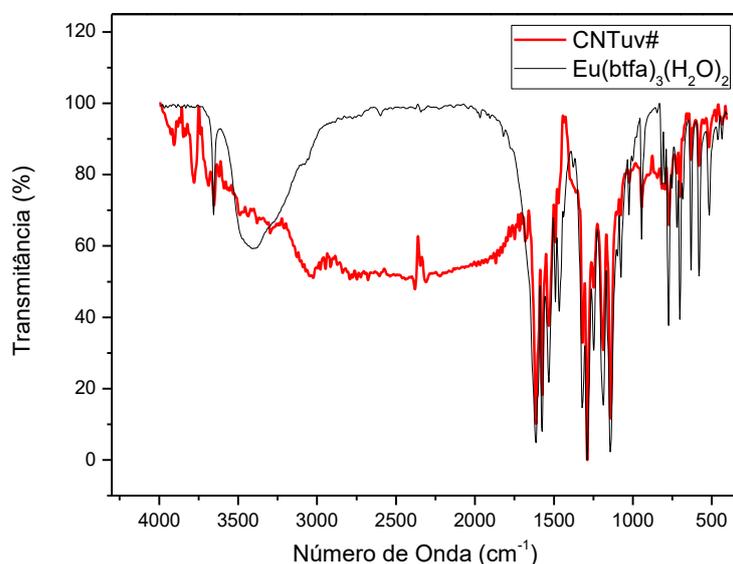
A espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi usada para verificar a substituição de moléculas de água pelo ligante ácido benzoico, além de investigar outras interações que possam existir entre os grupos funcionais em cada amostra.

O trabalho desenvolvido envolve a pré-funcionalização dos nanotubos de carbono, de forma que apresentem grupos carboxílicos livres ao longo da superfície e extremidades do tubo.

A figura 17 mostra o espectro de infravermelho do CNTuv# em comparação com o complexo  $Eu(btfa)_3(H_2O)_2$ , e as respectivas bandas listadas na tabela 7. A amostra CNTuv# foi produzida por uma simples mistura, por isto são observadas as mesmas bandas características do complexo  $Eu(btfa)_3(H_2O)_2$  no espectro de infravermelho.

A mistura física de nanotubos de carbono (CNTuv) com o complexo de európio não apresentou interação química, uma vez que não foram observadas mudanças no espectro de infravermelho. A espectroscopia de luminescência, mostrada posteriormente, estará de acordo com esta conclusão.

**Figura 17:** Espectro de Infravermelho da amostra CNTuv# comparado com o do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .

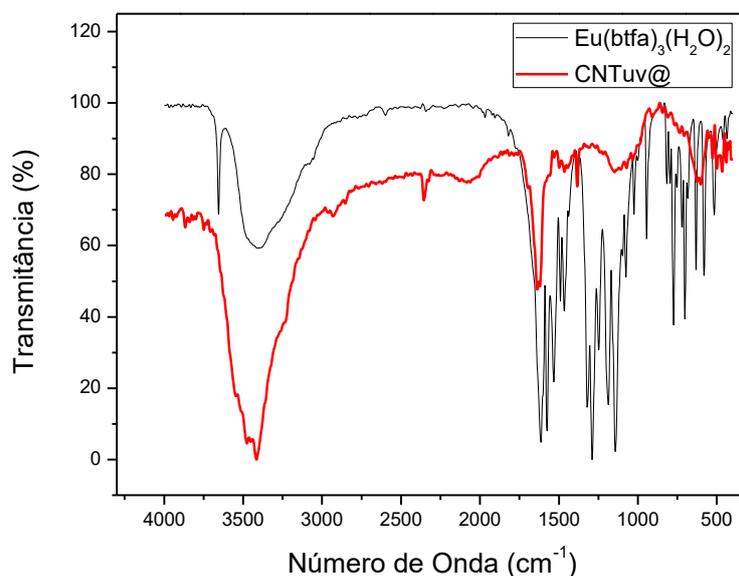


**Tabela 7:** Atribuições para as bandas presentes no espectro da amostra CNTuv# (Fig. 17).

CNTuv#	
Posição da Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição à banda
1616	Estiramento C=O do BTFA
1573	Estiramento C-O
1535	Estiramento assimétrico C=O interagindo com metais
1290	Estiramento C-C-C de cetonas, estiramento $\text{CF}_3$
1190, 1144, 945, 775	Estiramento C-F

Em contraste com o espectro da amostra CNTuv#, espectro de infravermelho da amostra CNTuv@, mostrado na figura 18, não apresenta o perfil do complexo utilizado, sendo ressaltado a banda em  $1635 \text{ cm}^{-1}$ , que apresenta um deslocamento em relação ao estiramento C=O, em  $1616 \text{ cm}^{-1}$  no complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ . Este fato é indicativo de interação entre o grupo  $-\text{COOH}$  do nanotubo funcionalizado e o complexo de európio. Não se pode, no entanto, afirmar que houve substituição de moléculas de água no complexo.

**Figura 18:** Espectro de Infravermelho da amostra CNTuv@ comparado com o do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .



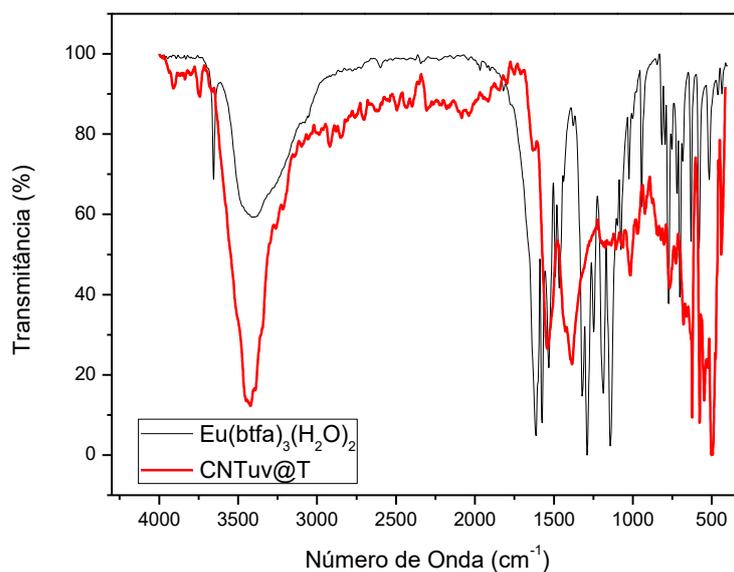
Conforme mostrado na figura 18, o espectro apresenta uma banda larga em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ , de vibrações  $-\text{OH}$  de água remanescente no KBr ou presente no complexo, motivo pelo qual não é possível inferir se as moléculas de água do complexo foram substituídas pelo ácido benzoico. A tabela 8 contém as principais bandas do espectro de infravermelho da amostra CNTuv@, com suas respectivas atribuições.

**Tabela 8:** Bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTuv@ e respectivas atribuições.

CNTuv@	
Posição da Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição à banda
1635	Estiramento $\text{C}=\text{O}$ do BTFA
1535	Estiramento assimétrico $\text{C}=\text{O}$ de $\text{COO}^-$ interagindo com metais
1387	Estiramento simétrico do ânion carboxilato
1150	Estiramento $\text{C}-\text{F}_3$
612	Estiramento $\text{C}-\text{F}$

O espectro de infravermelho da amostra CNTuv@T apresenta perfil diferente, sendo possível observar deslocamentos maiores de algumas bandas, como observado na figura 19.

**Figura 19:** Espectro de Infravermelho da amostra CNTuv@T comparado com o do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .



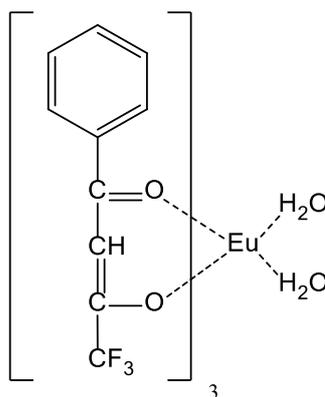
A identificação das bandas é mostrada na tabela 9. Pelos deslocamentos verificados, pode-se inferir que a utilização de uma base para desprotonar o ácido presente nos nanotubos provoca uma interação química, como a substituição de moléculas de água, mas não se pode afirmar que ocorre eficientemente, uma vez que o espectro ainda apresenta uma banda intensa em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda, correspondente a vibrações  $\text{-OH}$ , podem ser do complexo, mas também da água remanescente do KBr utilizado para o pastilhamento. O ruído presente no espectro dificultou uma análise mais completa, particularmente na região de  $1000\text{ a }500\text{ cm}^{-1}$ .

**Tabela 9:** Identificação das principais bandas de absorção no espectro FTIR da amostra CNTuv@T.

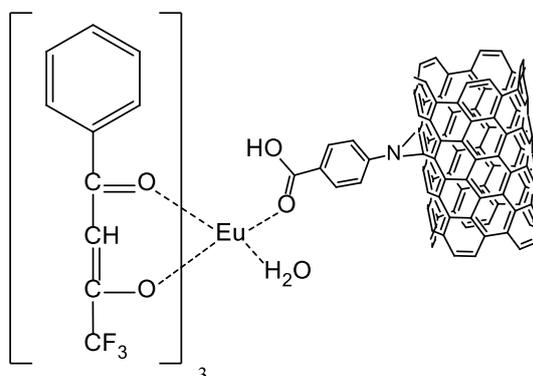
CNTuv@T	
Posição da Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição à banda
1630	Estiramento $\text{C=O}$ do BTFA
1544	Estiramento assimétrico $\text{C=O}$ de $\text{COO}^-$ interagindo com metais
1387	Estiramento do ânion carboxilato
1016	Estiramento $\text{CF}_3$
763	Estiramento $\text{C-F}$

A representação do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  é apresentada na figura 20. Com base nas análises por espectroscopia de infravermelho, uma possível forma de ligação complexo-nanotubo é apresentada na figura 21, lembrando que há interação entre o anel aromático do ligante BTFA e a estrutura dos nanotubos. Estudos de simulação, que estão em andamento, mostram uma interação forte entre o ligante e o nanotubo.

**Figura 20:** Representação esquemática do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ .



**Figura 21:** Possível forma de ligação entre o complexo de európio e CNTuv.



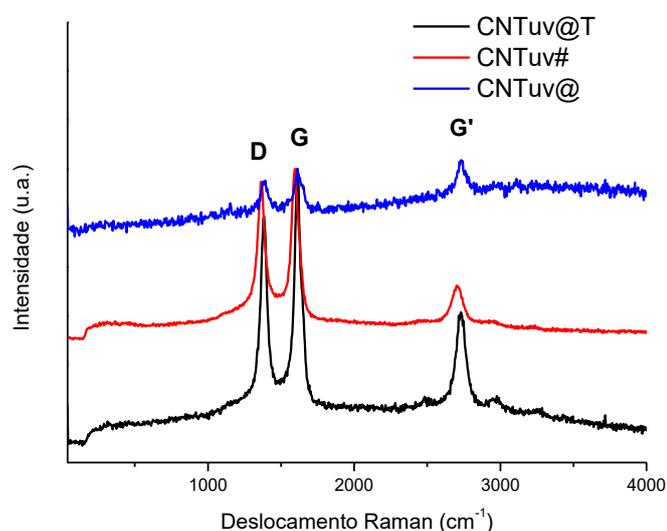
Estas representações estruturais são ilustrativas, mas podem dar uma ideia sobre as interações entre os grupos carboxílicos na superfície dos nanotubos e o complexo utilizado.

A amostra CNTuv# apresentou uma fraca luminescência, visualmente identificada sob exposição à radiação UV, enquanto que as outras amostras não apresentaram luminescência visualmente identificada, mas apenas detectada pelos espectros de luminescência, mostrados posteriormente, que indicam que a funcionalização deve ter ocorrido em “pequena escala”.

### ***Espectroscopia Raman***

Como mostrado anteriormente, a análise dos espectros Raman de nanotubos é esclarecedora, uma vez que apresentam bandas características que, correlacionadas, trazem informações sobre a funcionalização e o impacto desta na estrutura do material. A figura 22 apresenta os espectros Raman das amostras descritas neste tópico, enquanto que a tabela 10 mostra as bandas e as razões  $I_D/I_G$ .

**Figura 22:** Espectros Raman dos nanotubos de carbono marcados por substituição.



**Tabela 10:** Razões  $I_D/I_G$  e bandas correspondentes nos espectros Raman dos nanotubos marcados por substituição.

Amostra	Banda D (cm <sup>-1</sup> )	Banda G (cm <sup>-1</sup> )	Banda G' (cm <sup>-1</sup> )	$I_D/I_G$
CNTuv	1379	1612	2731	0,93
CNTuv#	1362	1595	2705	0,99
CNTuv@	1392	1612	2735	0,99
CNTuv@T	1383	1612	2731	0,95

Os modos de alta frequência (banda G e banda G'), relacionados a estiramentos tangenciais C-C do grafite, são sensíveis a interações eletrostáticas entre os nanotubos e os átomos intercalados nos canais intersticiais nos feixes de nanotubos. A amostra CNTuv#, que é resultante de uma mistura física, apresenta deslocamentos para números de onda menores nas

três principais bandas, quando comparada com a amostra CNTuv. Estes deslocamentos podem estar associados à interação eletrostática entre os nanotubos e o complexo de európio utilizado, como previsto no espectro de infravermelho. Os deslocamentos das bandas também podem ser correlacionados com a presença de interação química entre os nanotubos e as moléculas (ou átomos) provenientes da funcionalização. Esta explicação pode ser atribuída às amostras CNTuv@ e CNTuv@T, já que apresentam mudanças nos espectros de infravermelho. Além disso, a razão  $I_D/I_G$  diminui mediante formação de adutos com metais<sup>57</sup>. No presente trabalho, a complexação ocorre com o íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Este fato é observado na amostra CNTuv@T, que apresenta diminuição de 0,04 na razão  $I_D/I_G$ , porém este valor é da mesma ordem do desvio padrão calculado (0,04) e não pode ser usada para confirmar a formação do complexo.

### ***Microscopia Eletrônica de Varredura***

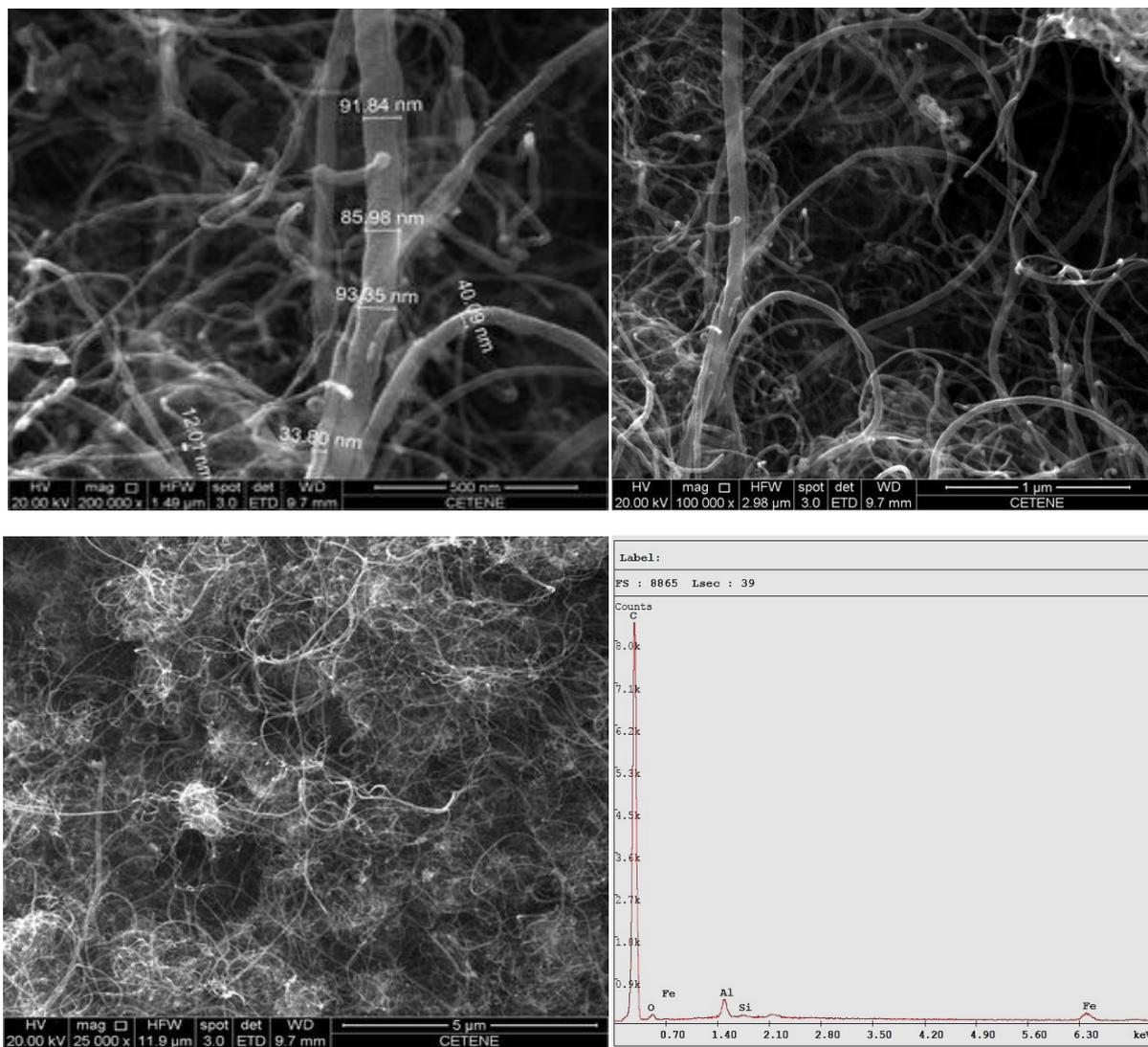
A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada neste trabalho com o objetivo de se observar como está ocorrendo o recobrimento dos nanotubos pelo complexo luminescente nos nanotubos funcionalizados para atuarem como DNCLs, e a morfologia dos mesmos.

A figura 23 mostra as imagens obtidas por MEV, com ampliações de 25.000, 100.000 e 200.000 vezes, dos nanotubos sem tratamento, antes da pré-funcionalização (CNT©).

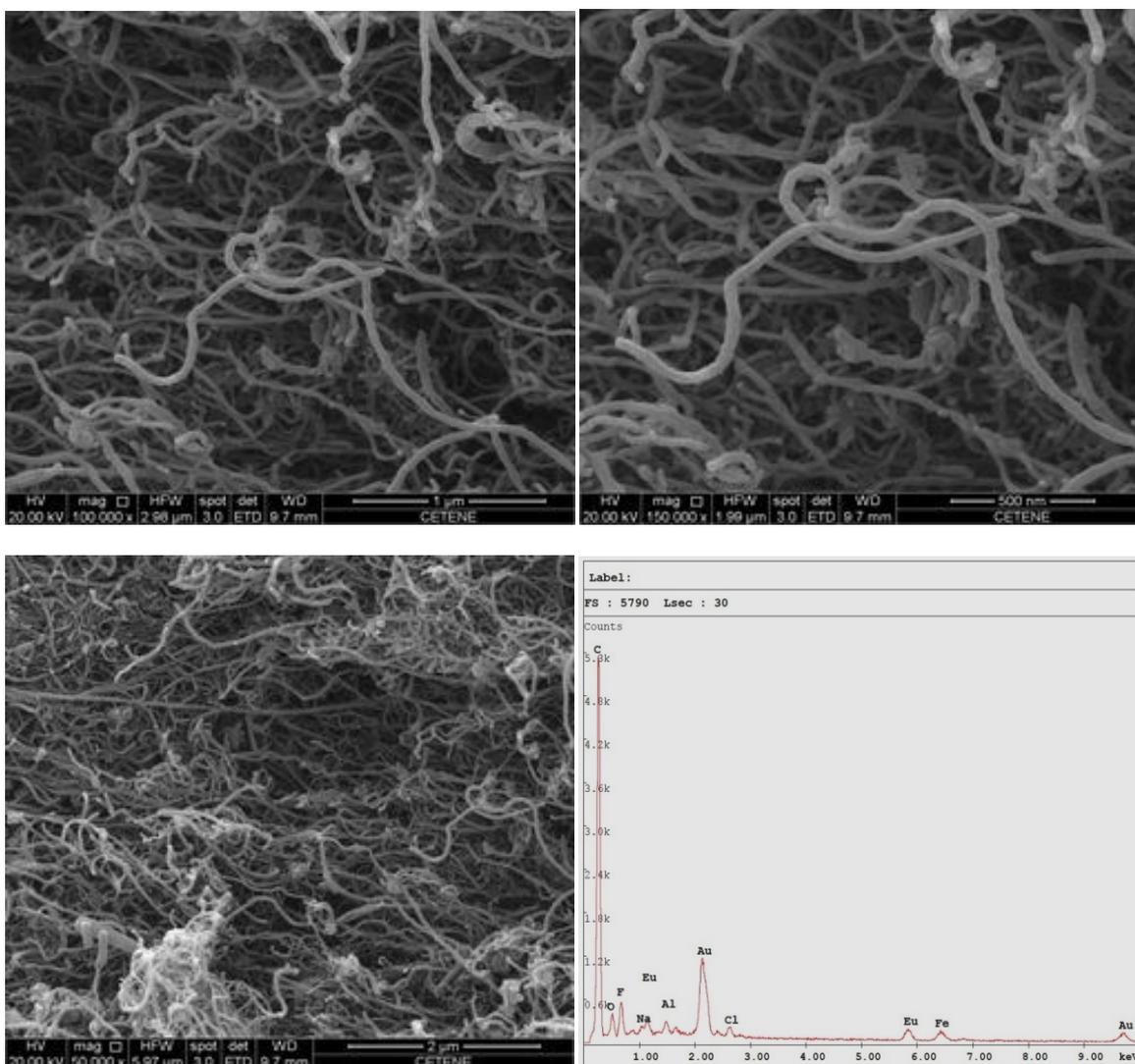
Observa-se que estes nanotubos estão aglomerados, e não apresentam recobrimento algum. É possível se identificar diferentes diâmetros, o que está de acordo com o esperado, uma vez que se trata de MWCNT comerciais sem controle do número das camadas, produzidos por descarga em arco. O espectro de EDS deste material, mostrado na mesma figura, apresenta elementos como Fe e Al, que são traços dos catalisadores utilizados no processo de síntese.

As imagens de MEV da amostra CNTuv#, com ampliações de 50.000, 100.000 e 150.000 vezes, são apresentadas na figura 24, e mostram que esses nanotubos, submetidos à agitação em solução etanólica contendo o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , seguida de evaporação do solvente, apresentam possível recobrimento da superfície pelo complexo. Este fato pode ser comprovado pelo espectro de EDS, que mostra a presença de F, Eu e Cl. O flúor é decorrente do ligante  $\beta$ -dicetonado, e o Cl é remanescente do  $\text{EuCl}_3$  utilizado na síntese do complexo.

**Figura 23:** Imagens de MEV (25.000x, 100.000x e 200.000x) e EDS dos nanotubos sem tratamento (CNT©).



**Figura 24:** Imagens de MEV(50.000x, 100.000x e 150.000x) e espectro de EDS da amostra CNTuv#.

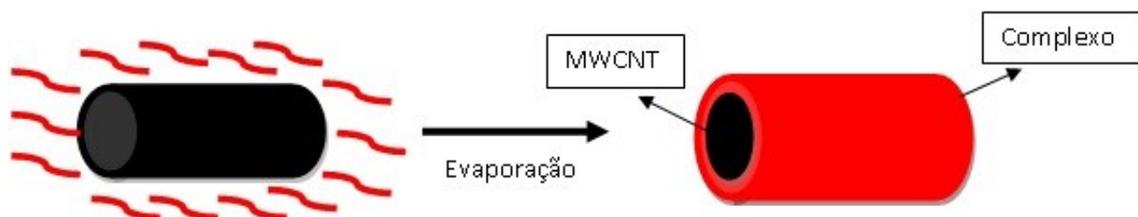


Esperava-se, para esta amostra (CNTuv#), apenas uma mistura física apresentando aglomerados, no entanto, o que se observa é um possível recobrimento homogêneo da superfície dos nanotubos devido provavelmente a interações tipo *van der Waals* entre os anéis aromáticos dos MWCNTs e os anéis presentes nos ligantes utilizados no complexo. Uma representação esquemática deste recobrimento é apresentada na figura 25. O recobrimento é favorecido também pelo aumento da molhabilidade dos nanotubos em etanol, que faz com que a solução penetre melhor no nanotubo, aumentando o contato entre a superfície do nanotubo e o complexo, ao longo da evaporação do solvente.

Este processo, de possível recobrimento uniforme por metodologia simples, pode ser explorado posteriormente. Experimentos sistemáticos estão sendo realizados, com o objetivo

de verificar a estabilidade da interação na interface do recobrimento, através de repetidas lavagens.

**Figura 25:** Representação esquemática do recobrimento apresentado pela amostra CNTuv#.



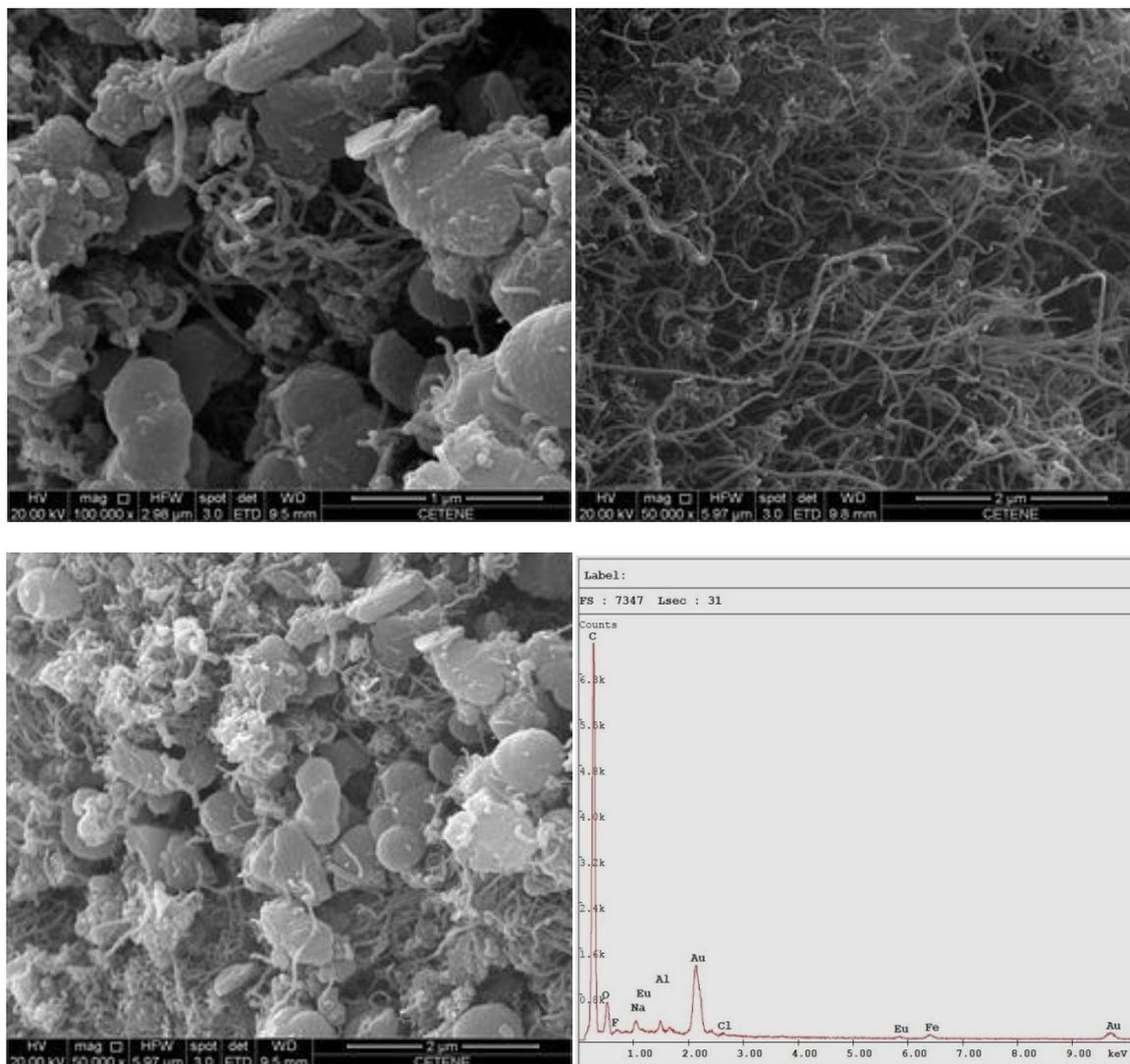
Sendo comprovada a estabilidade do recobrimento, este material poderá ser aplicado como sonda luminescente com características especiais, em DNCL como CNT rastreável.

As micrografias da figura 26 mostram que, para a amostra CNTuv@, além do possível recobrimento dos nanotubos, observa-se aglomerados do complexo utilizado.

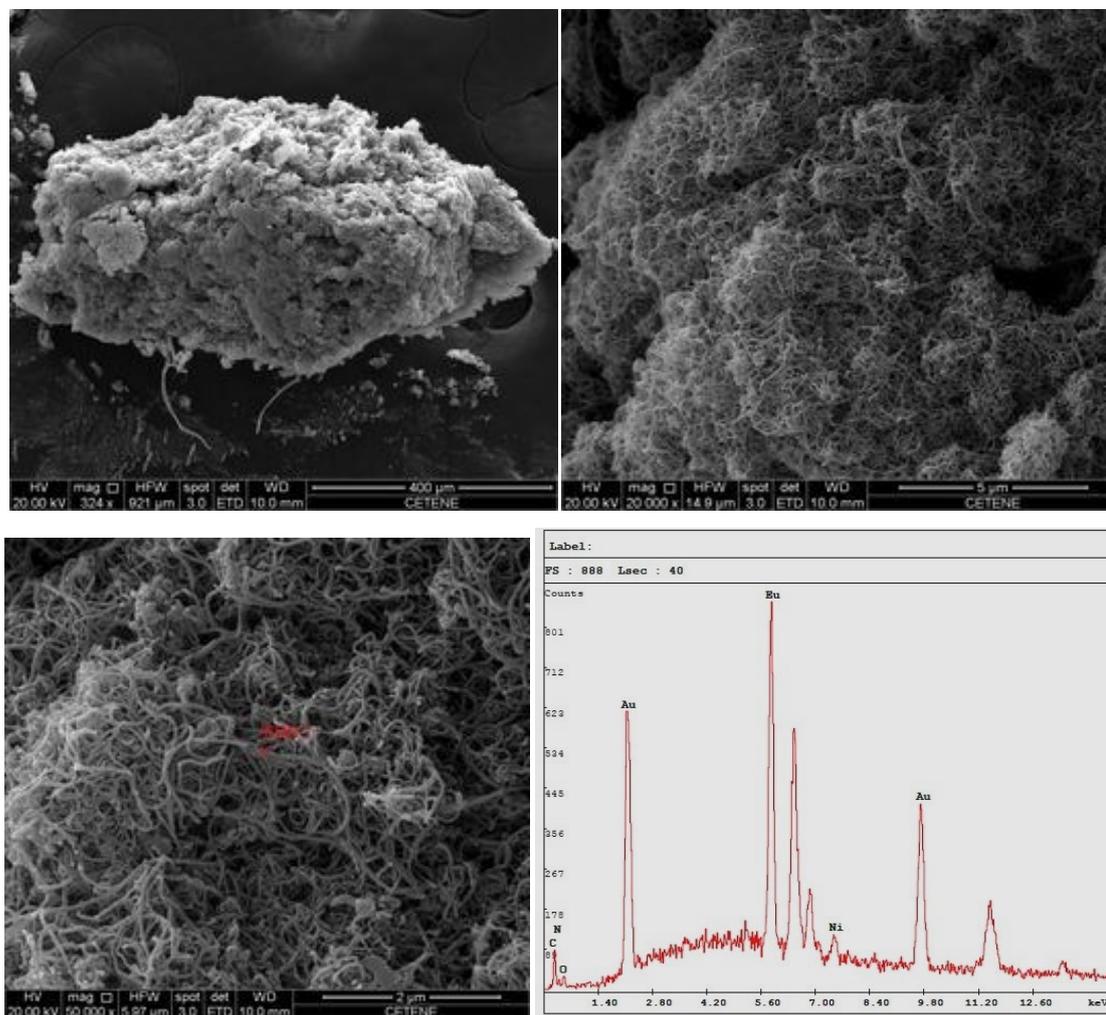
O fato desta amostra apresentar aglomerados do complexo, juntamente com os nanotubos recobertos, pode estar relacionado com o tempo de reação (5 dias) que favoreceu a formação desses aglomerados, além do simples recobrimento, ou seja, favoreceu a recristalização do complexo. Tanto a forma de como ocorreu o recobrimento, quanto a recristalização do complexo, foram avaliadas por espectroscopia de luminescência, apresentada em discussão posterior.

A amostra CNTuv@T foi preparada da mesma forma que a amostra CNTuv@, porém com o uso de trietilamina para ajuste do pH entre 6 e 7. O uso da base alterou morfológicamente o material, conforme mostrado na figura 27, e o que se observa agora é a formação de conglomerados de complexo com nanotubos revestidos.

Figura 26: Imagens de MEV (100.000x, 50.000x e 50.000x) e espectro de EDS da amostra CNTuv@.



**Figura 27:** Imagens de MEV (324x, 20.000x e 50.000x), e espectro de EDS da amostra CNTuv@T.



Ao contrário das outras amostras, o espectro de EDS mostra o pico de fluorescência do európio bem mais intenso do que o do carbono, indicando maior quantidade de complexo no CNT. Provavelmente a interação do complexo com os nanotubos foi mais efetiva devido ao ajuste do pH, por ocorrer a desprotonação do grupo  $-\text{COOH}$  presente nos nanotubos funcionalizados previamente com ácido azido benzoico. Desta forma, pode ter ocorrido substituição de moléculas de água, como proposto inicialmente para esta metodologia de funcionalização.

A avaliação dessas hipóteses será apresentada posteriormente neste trabalho, com auxílio de parâmetros obtidos por espectroscopia de luminescência, importantes no estudo dos complexos com íons lantanídeos.

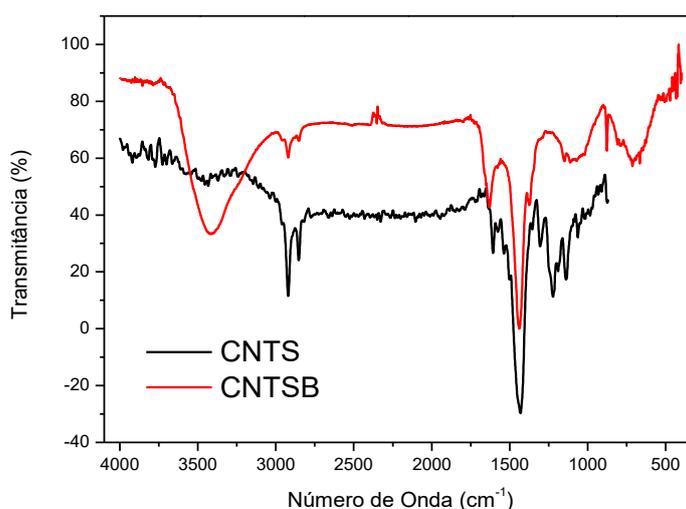
#### 4.2.2 Acoplamento de Marcadores por Interação Eletrostática

Este tópico aborda a caracterização de nanotubos funcionalizados com complexos de európio através de interação eletrostática, variando-se os ligantes na metodologia descrita na literatura, conforme mencionado no procedimento experimental. Assim, da mesma forma que para a obtenção de nanotubos funcionalizados por substituição, os ligantes foram escolhidos por serem bem caracterizados e resultando em eficientes DMCLs, podendo resultar em bons DNCLs. Foram obtidas amostras com BTFA, BTFA e fenantrolina, além de uma amostra utilizando BTFA e ácido hidróxido benzoico. A utilização do ácido foi escolhida para permitir a presença de grupos  $-OH$  livres, a fim de promover uma melhor dispersão do material em água, indispensável para uso desses dispositivos *in vivo* (*Artemia salina*), conforme previsto neste trabalho.

#### ***Espectroscopia no Infravermelho***

O espectro FTIR da amostra CNTS (apenas pré-funcionalizada com surfactante) será utilizado para comparação com os espectros das amostras analisadas nesta parte do trabalho. A figura 28 apresenta o espectro da amostra CNTSB (com o ligante BTFA na formação do complexo de európio no nanotubo) comparado com o do CNTS. O espectro apresenta uma banda larga em  $3400\text{ cm}^{-1}$ , associada a vibrações  $-OH$  de moléculas de água.

**Figura 28:** Espectro de FTIR da mostra CNTSB em comparação com CNTS.



Para uma análise detalhada, as tabelas 11 e 12 apresentam atribuições às principais absorções das amostras CNTS e CNTSB, respectivamente. De acordo com a análise das bandas apresentadas na tabela 11, pode-se reconhecer que a amostra CNTS é, de fato, formada pela incorporação de SDS aos nanotubos de carbono.

**Tabela 11:** Atribuições às principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTS.

CNTS	
Posição da Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição à banda
2921-2852	Estiramento -CH
1430	Estiramento de SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
1305	Estiramento simétrico - OSO -
1150	Estiramento assimétrico S=O
878	Estiramento assimétrico - OSO -

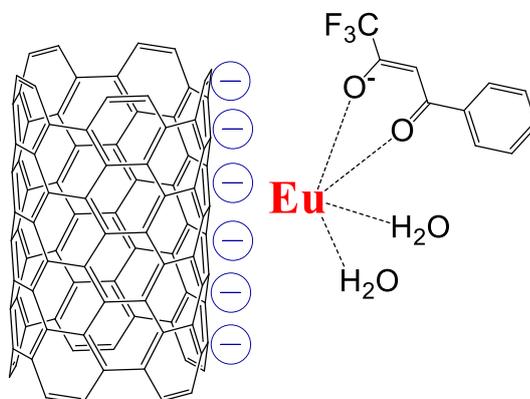
Na tabela 12, é importante se destacar a presença da banda em 1632 cm<sup>-1</sup>, que corresponde ao estiramento C=O da β-dicetona (BTFA). Este estiramento ocorre entre 1640 e 1580 cm<sup>-1</sup> <sup>58</sup>, sendo normalmente observado em 1615 cm<sup>-1</sup> para o BTFA em complexos de lantanídeos. Pelo deslocamento observado em CNTSB, pode-se inferir que ocorreu formação do complexo com o íon Eu<sup>3+</sup>, e a interação foi dada pelo grupo C=O, como esperado.

**Tabela 12:** Atribuições às principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTSB.

CNTSB	
Posição da Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição à banda
2921-2852	Estiramento -CH
1632	Estiramento C=O do BTFA
1438	Estiramento de SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
1305	Estiramento simétrico - OSO -
1222	Estiramento assimétrico S-O
1139	Estiramento assimétrico S=O

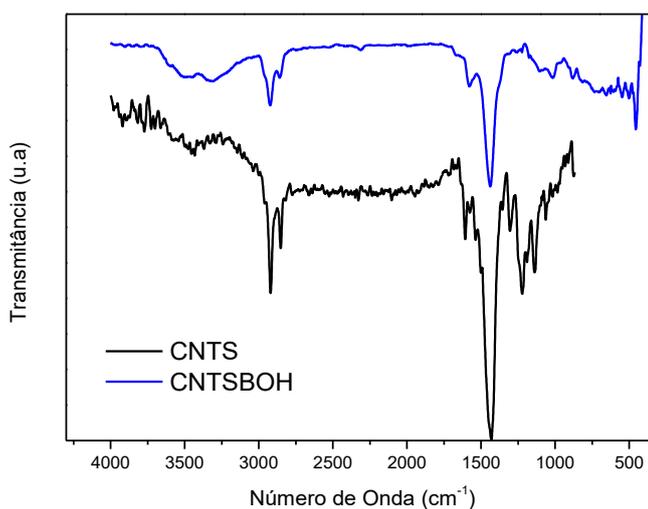
A figura 29 mostra a representação esquemática proposta para a formação do complexo com o nanotubo por interação eletrostática, na amostra CNTSB.

**Figura 29:** Representação esquemática proposta para a amostra CNTSB.



Com os ligantes BTFA e ácido hidroxibenzoico, a amostra CNTSBOH apresentou um espectro FTIR com pequenas mudanças em relação à CNTS, conforme mostra a figura 30, com atribuições às bandas resumidas na tabela 13.

**Figura 30:** Espectro de FTIR da amostra CNTSBOH em comparação com CNTS.



As bandas entre  $3498\text{-}3320\text{ cm}^{-1}$  são características de estiramentos  $\text{-OH}$  presentes nas moléculas de ácido hidroxibenzoico, indicando a presença desta molécula nos nanotubos. Em  $1581\text{ cm}^{-1}$ , tem-se o estiramento associado ao íon carboxilato, sugerindo a desprotonação do

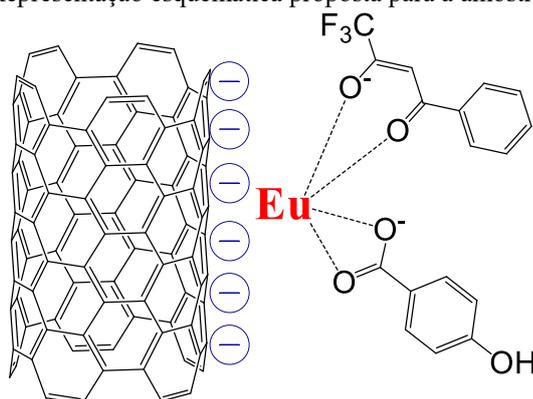
grupo carboxila, e a formação do complexo por nesta região. A molécula livre apresenta o estiramento do grupo C=O em  $1694\text{ cm}^{-1}$ . Além destas bandas, CNTSBOH apresenta as bandas características do ligante BTFA, como o estiramento  $\text{CF}_3$  ( $1018\text{ cm}^{-1}$ ).

**Tabela 13:** Atribuições às principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTSBOH.

CNTSBOH	
Posição da Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição à banda
3498-3320	Estiramento –OH
2928-2860	Estiramento –CH
1581	Estiramento C=O do BTFA e do ânion carboxilato do ácido
1443	Estiramento de $\text{SO}_3^{2-}$
1111	Deformação axial simétrica de C-O-C
1018	Estiramento $\text{CF}_3$

A figura 31 mostra a representação esquemática proposta para a formação do complexo com o nanotubo por interação eletrostática, na amostra CNTSBOH.

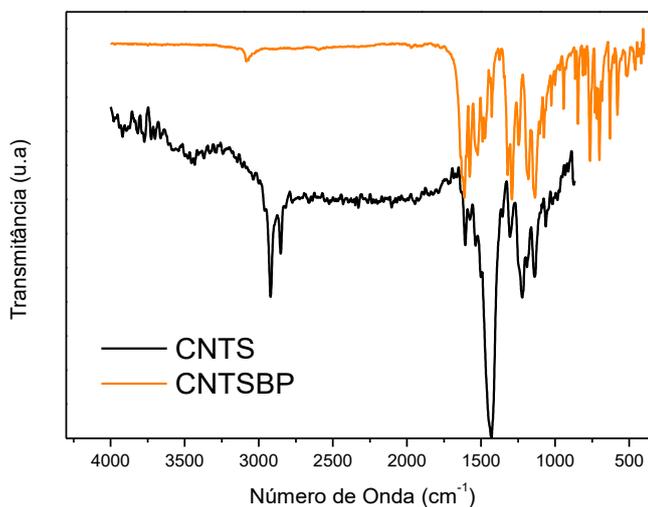
**Figura 31:** Representação esquemática proposta para a amostra CNTSBOH.



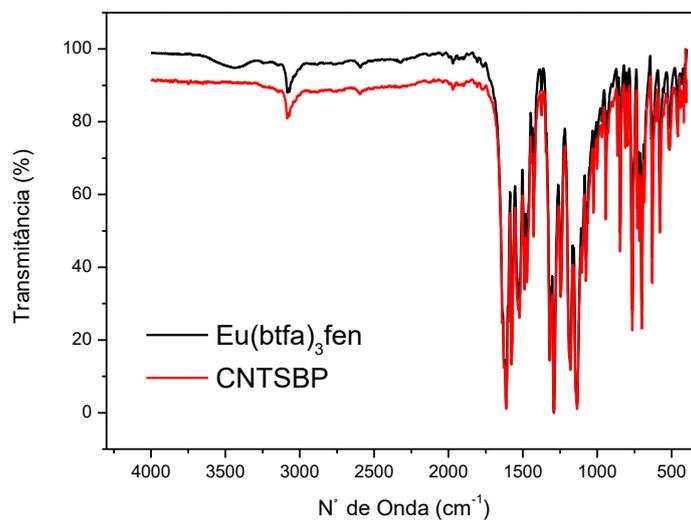
Com os ligantes BTFA e fenantrolina, a amostra CNTSBP apresentou um espectro FTIR com as mudanças mais significativas em relação ao espectro do CNTS, dentre as amostras de nanotubos funcionalizados por interação eletrostática, conforme mostra o espectro da figura 32, onde é possível se identificar as bandas características do complexo formado. Uma

sobreposição do espectro de FTIR da amostra CNTSBP com o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{fen}$  puro é apresentada na figura 33.

**Figura 32:** Espectro de FTIR da amostra CNTSBP em comparação com CNTS.

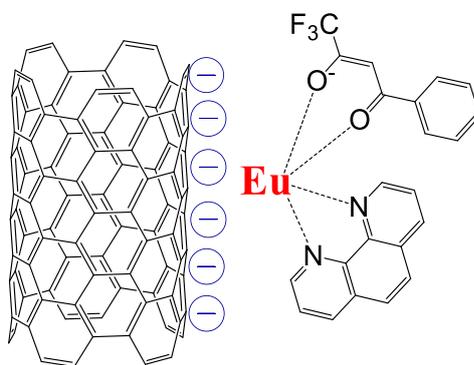


**Figura 33:** Espectro de FTIR da amostra CNTSBP em comparação com o complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{fen}$ .



A figura 34 mostra a representação esquemática proposta para a formação do complexo com o nanotubo por interação eletrostática, na amostra CNTSBP.

**Figura 34:** Representação esquemática proposta para a amostra CNTSBP.

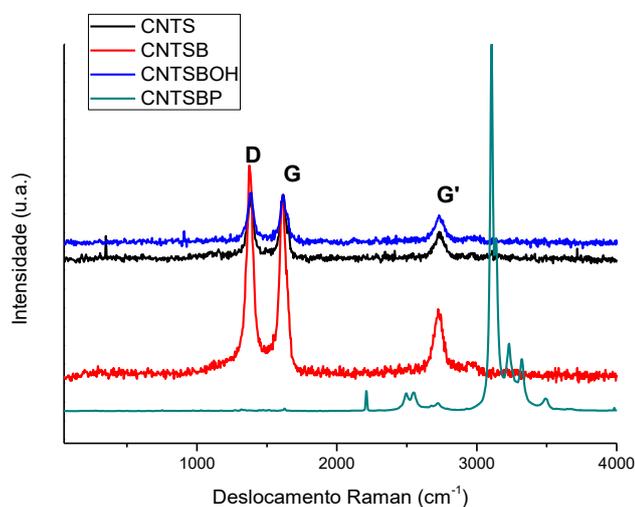


Comparando-se os espectros FTIR dos três tipos de nanotubos funcionalizados por acoplamento via interação eletrostática, percebe-se que o espectro do SDS pode estar sobrepondo as bandas dos ligantes nas amostras que contêm água. Por outro lado, na amostra CNTSBP, em que é utilizado o ligante 1,10-fenantrolina na substituição das moléculas de água (sendo este um ótimo ligante para tal finalidade), o espectro obtido é característico do complexo puro, sem o nanotubo de carbono.

### ***Espectroscopia Raman***

Os resultados da espectroscopia Raman das amostras deste sistema corroboram com os resultados de FTIR anteriormente apresentados. Estes espectros são apresentados na figura 35.

**Figura 35:** Espectros Raman dos nanotubos de carbono marcados por interação eletrostática.



Os nanotubos funcionalizados por interação eletrostática, produzidos nesta etapa, mostram um perfil semelhante aos nanotubos comerciais, conforme análise das bandas características: D, G e G'. Não foi possível a análise dessas bandas na amostra CNTSBP, que apresenta um conjunto de bandas de grande intensidade relativa, atribuídas à luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$  no complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{phen}$ , sob excitação do laser de argônio, utilizado para obtenção do espectro Raman. O laser, na linha de 514,5 nm, pode excitar diretamente o nível  $^5\text{D}_1$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , que decai não radiativamente, populando o nível emissor  $^5\text{D}_0$ , dando origem às emissões associadas às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . Destaca-se no espectro a emissão no vermelho, associada à transição hipersensitiva  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ . Numa situação ideal, para obtenção do espectro Raman, deve-se escolher a excitação laser em região que não provoque a luminescência da amostra. Serão testadas outras linhas de excitação, que não provoquem a luminescência da amostra CNTSBP. Apesar da forte intensidade de luminescência da amostra CNTSBP indicar que a quantidade de complexo formado na superfície dos CNTs é significativa, não se observam os modos vibracionais do complexo. Normalmente, nesses materiais híbridos não se detectam esses modos Raman, provavelmente devido aos nanotubos de múltiplas camadas reabsorverem os fótons espalhados Raman provenientes do complexo, que além de recobrir os nanotubos, pode estar encapsulado<sup>59</sup>.

A tabela 14 mostra os dados dos espectros Raman, mas não inclui a amostra CNTSBP, cujo marcador luminescente se apresentou excelente sob excitação verde, e a luminescência vermelha do complexo impediu a análise do espalhamento Raman do CNT nesta amostra.

**Tabela 14:** Bandas D, G, G' e razão  $I_D/I_G$  do Raman dos nanotubos marcados por interação eletrostática.

Amostra	Banda D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G' ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$
CNTS	1383	1616	2731	0,99
CNTSB	1374	1616	2731	1,04
CNTSBOH	1383	1616	2731	1,00

Pela análise das razões  $I_D/I_G$ , é possível inferir que ocorreu a formação do complexo nas amostras CNTSB, pois a razão aumenta quando comparada ao CNTS. As bandas estão nas mesmas posições, com exceção da banda D em CNTSB. Este deslocamento aparentemente não

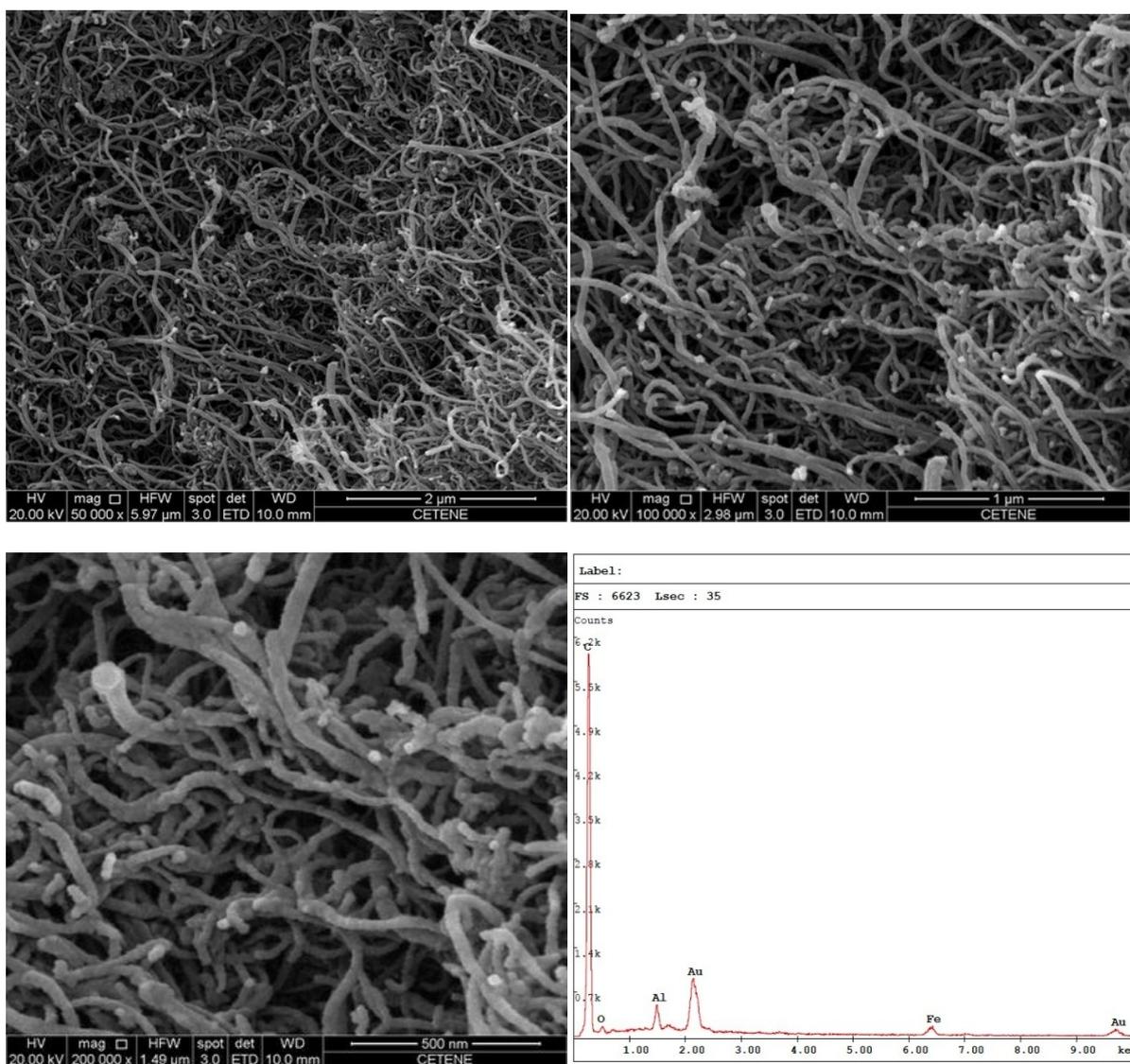
é significativo, podendo estar associado a interações diferentes entre as moléculas do ligante e as moléculas de SDS.

### **Microscopia Eletrônica de Varredura**

As imagens obtidas por MEV do CNTS mostram, na figura 36, o possível recobrimento desses nanotubos de carbono, sonicados nessa amostra apenas com o surfactante aniônico SDS. Este recobrimento é praticamente uniforme, e está de acordo com a literatura<sup>58</sup>.

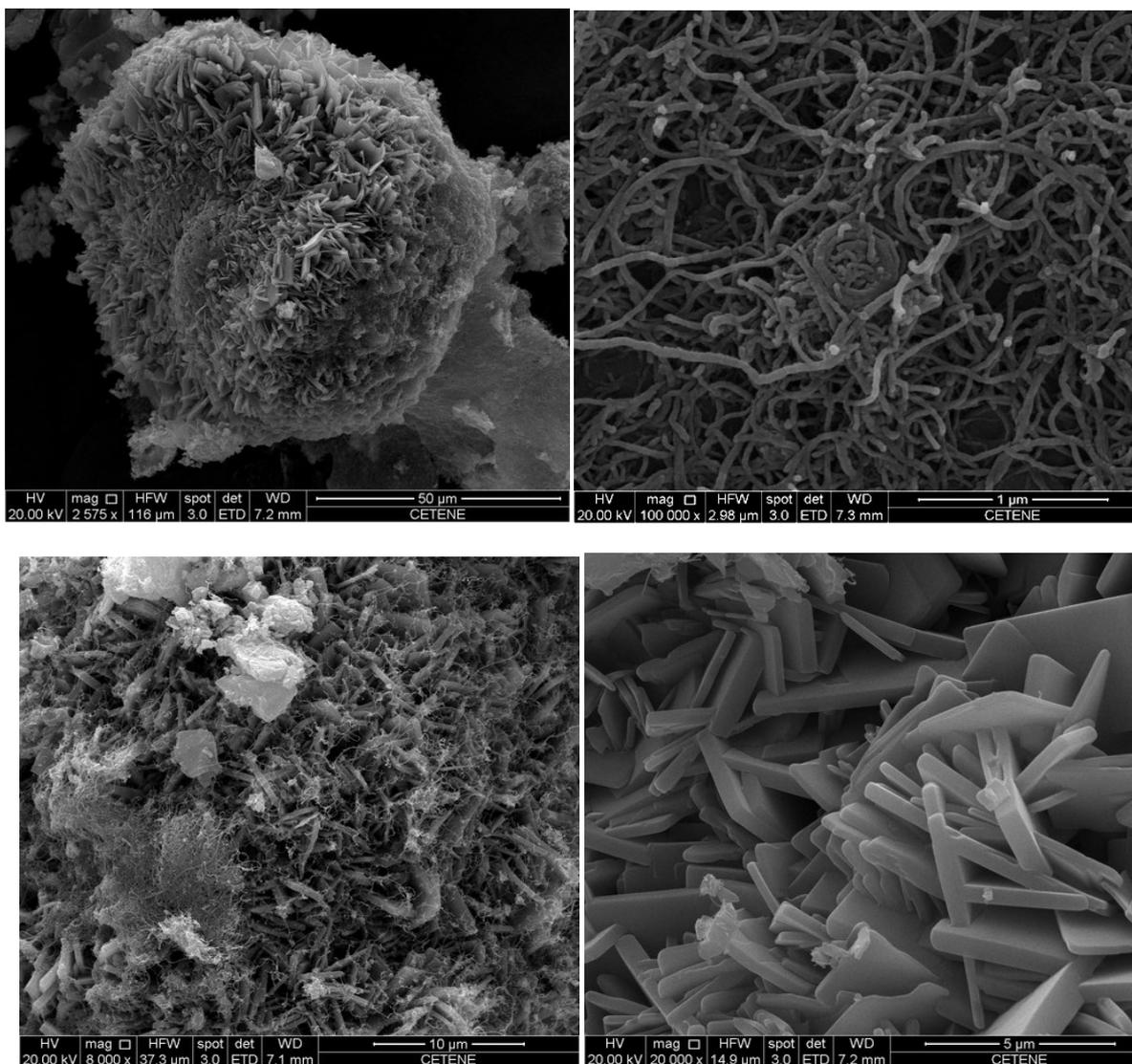
O espectro de EDS dos nanotubos CNTS, mostrado na mesma figura, é similar ao dos nanotubos CNT<sup>©</sup> (sem tratamento).

**Figura 36:** Imagens de MEV (50.000x, 100.000x e 200.000x), e espectro de EDS da amostra CNTS.



As imagens de MEV da amostra CNTSB, mostradas nas figuras 37 e 38, evidenciam estruturas híbridas formadas de cristais de complexo e nanotubos recobertos pelo mesmo.

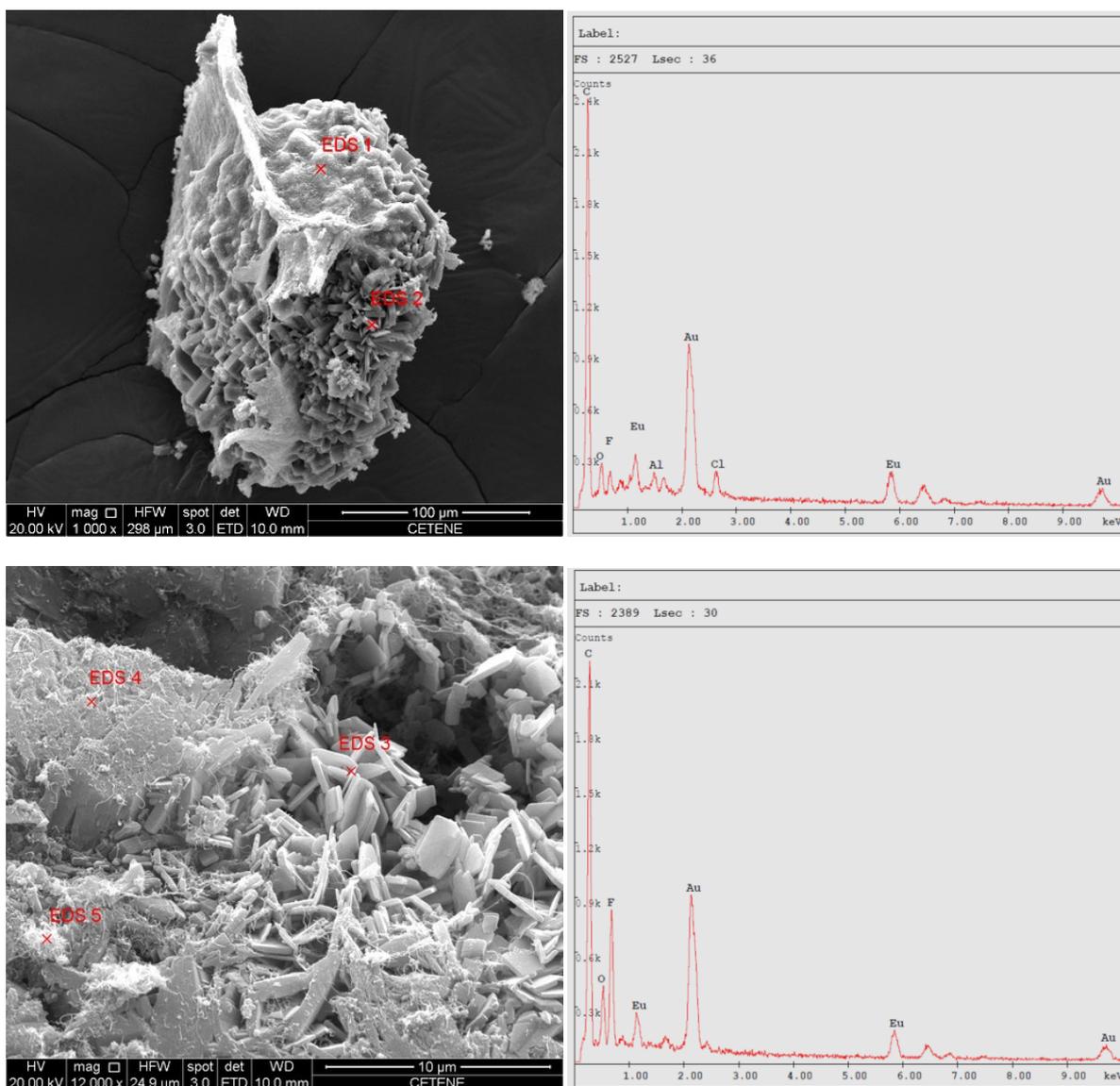
**Figura 37:** Imagens de MEV (2.575x, 100.000x, 8.000x e 20.000x) da amostra CNTSB.



A ampliação de 2.575x (micrografia superior esquerda da figura 37) mostra cristais do complexo de európio com BTFA, enquanto que a ampliação de 100.000x (superior direita) mostra o emaranhado de nanotubos recobertos. A imagem inferior esquerda evidencia a estrutura híbrida, formada de cristais de complexo e nanotubos, e a inferior direita, uma aproximação de 20.000x nos bem definidos cristais do complexo de európio.

Os cristais observados apresentam formas características, mas formando aglomerados irregulares. Observam-se áreas não uniformes, com recobrimentos diferenciados. Por outro lado, os nanotubos apresentam-se recobertos, e este recobrimento é quase uniforme.

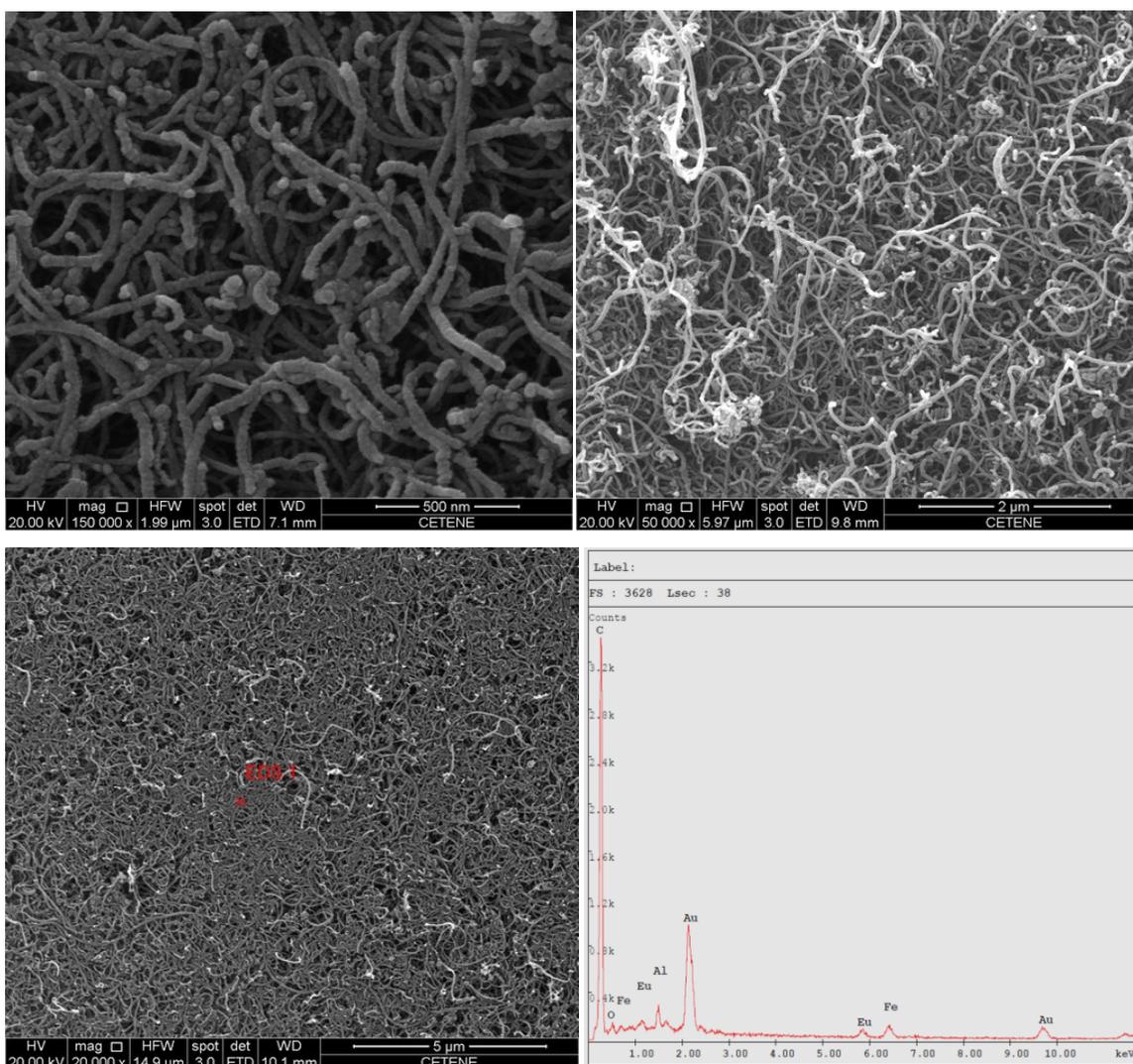
**Figura 38:** Imagens de MEV (1000x e 12.000x), indicando pontos onde foram feitas as medidas de EDS da amostra CNTSB.



A figura 38 mostra os espectros EDS, com as respectivas micrografias indicando os locais onde as análises foram feitas, com seleções de pontos sobre os cristais do complexo. Pela análise do EDS tem-se que, em algumas regiões, há presença de cloro, remanescente do  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Além disso, constata-se a formação do complexo esperado, pela presença de európio e flúor (decorrente do BTFA).

As imagens de MEV da amostra CNTSBOH, mostradas na figura 39, apresentam uma morfologia diferente para esses nanotubos, recobertos com complexo de európio com ligantes BTFA e ácido hidroxibenzoico. Observa-se um possível recobrimento dos mesmos, de forma uniforme e sem formação de aglomerados.

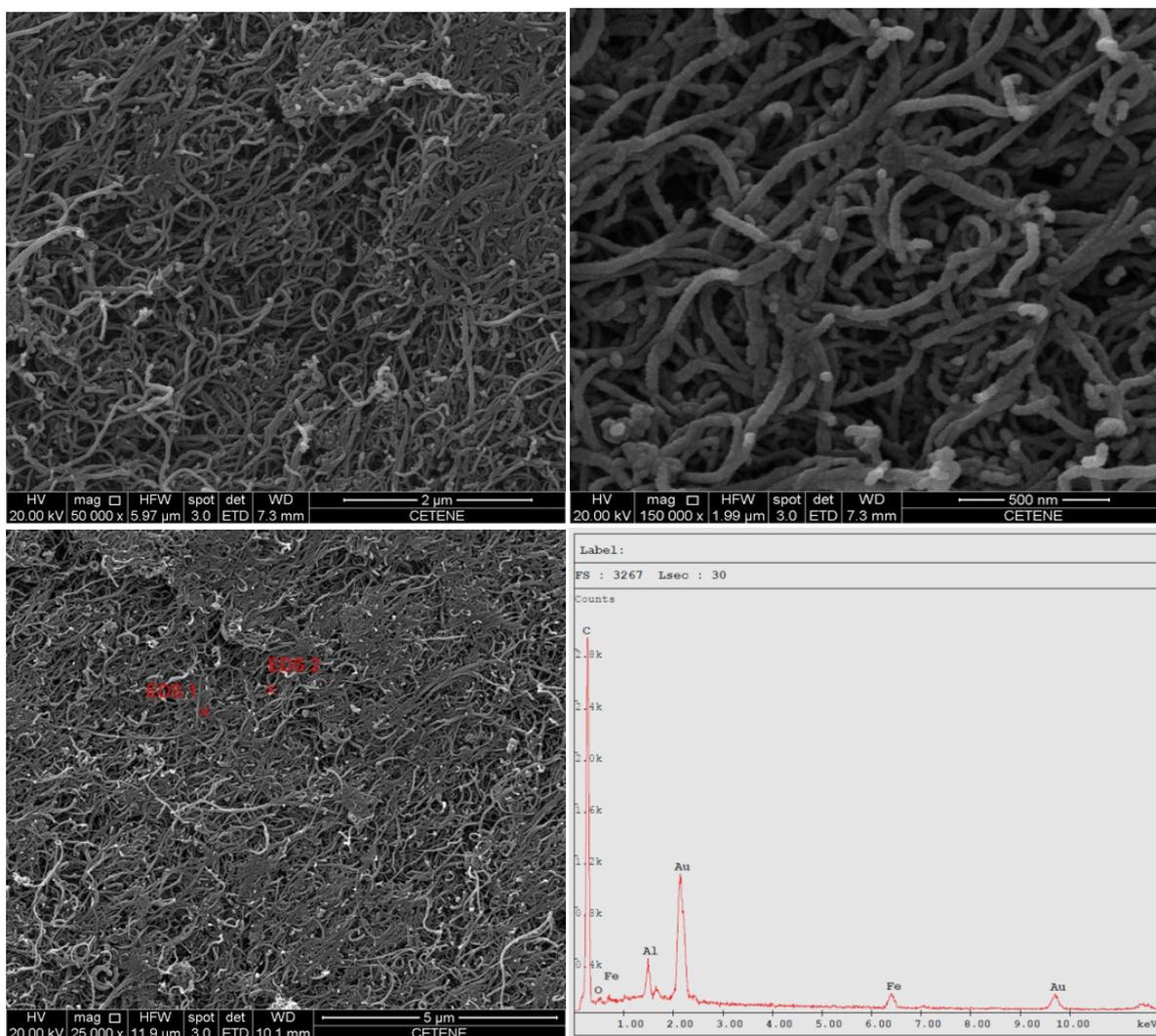
**Figura 39:** Imagens de MEV (150.000x, 50.000x e 20.000x), EDS da amostra CNTSBOH.



O espectro EDS desta amostra, mostrado na mesma figura, indica a presença de európio, confirmando a formação do complexo, conforme também evidencia o espectro de infravermelho.

Para as amostras CNTSBP, com ligantes BTFA e fenantrolina, as imagens apresentadas na figura 40 também mostram um possível recobrimento dos nanotubos, mas não foi possível detectar por EDS a presença de európio ou dos ligantes.

**Figura 40:** Imagens de MEV (50.000x, 150.000x e 25.000x), e EDS da amostra CNTSBP.



Para a amostra CNTSBP, esperava-se observar picos de alta intensidade relativa referentes ao európio, pois pelo espectro de infravermelho, observaram-se os picos característicos do complexo, além da forte luminescência do európio detectada durante as tentativas de medidas do espalhamento Raman. É possível que os pontos escolhidos para o registro do EDS não representaram a amostra como um todo. Não foi possível realizar medidas de EDS em outros pontos por interferência de campo magnético, no entanto, vale ressaltar o possível recobrimento homogêneo dos nanotubos, e a forte luminescência do mesmo.

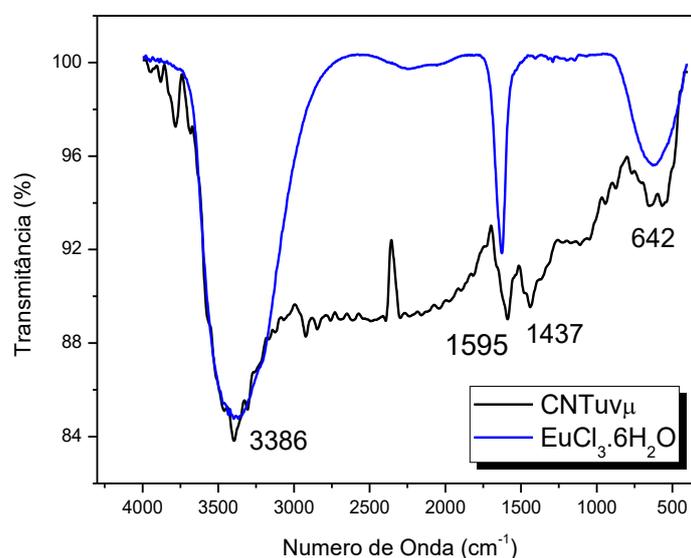
Em todas as amostras obtidas por interação eletrostática, observou-se o recobrimento dos nanotubos, inclusive na amostra CNTS (apenas com surfactante). A presença de complexo nas demais amostras foi confirmada por EDS e FTIR.

### 4.2.3 Acoplamento de Marcadores assistido por Micro-ondas

#### *Espectroscopia de Infravermelho*

A metodologia de funcionalização de CNT com marcadores fotônicos acoplados por processo assistido por micro-ondas é descrita na parte 3.2.4, originando as amostras da tabela 3, a serem caracterizadas como DNCL. Inicialmente esta metodologia foi empregada utilizando apenas cloreto de európio hexa-hidratado com os nanotubos funcionalizados com azida por rota UV (CNTuv), conforme descrito na página 31. Os espectros de infravermelho da amostra obtida, CNTuv $\mu$ , bem como do cloreto de európio, como referência, são apresentados na figura 41. Pode-se observar que as bandas características do  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  estão presentes na amostra CNTuv $\mu$ , mas com pequenos deslocamentos. A banda em  $1629\text{ cm}^{-1}$  do cloreto, referente à vibração H-O-H<sup>60</sup>, aparece nos nanotubos funcionalizados em  $1595\text{ cm}^{-1}$ . Estes nanotubos também apresentam uma banda em  $1437\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao ácido benzoico decorrente da funcionalização prévia com a azida, conforme processo de preparação do CNTuv.

**Figura 41:** Espectro de FTIR da amostra CNTuv $\mu$ , em comparação como de  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .



As tabelas 15 e 16 apresentam as atribuições às principais bandas do espectro de absorção no infravermelho do  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e CNTuv $\mu$ . Observa-se que ocorre interação provavelmente pelas moléculas de água e os grupos  $-\text{COOH}$  presentes nos nanotubos

funcionalizados previamente. Esta conclusão está associada ao deslocamento da banda referente à vibração H-O-H de moléculas água coordenadas, que no CNTuv $\mu$  ocorre em 1595  $\text{cm}^{-1}$  e ao desdobramento da banda referente ao estiramento simétrico Eu-O. Este desdobramento sugere uma interação diferente das moléculas de água presentes em  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , quando comparadas com as moléculas presentes em CNTuv $\mu$ . Além disso, no espectro da amostra CNTuv $\mu$ , surge uma banda referente ao estiramento do ânion carboxilato ( $1437 \text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que o espectro dos nanotubos funcionalizados com  $-\text{COOH}$ , apresentam a deformação axial de  $\text{C}=\text{O}$ .

**Tabela 15:** Principais bandas de absorção no infravermelho, para  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

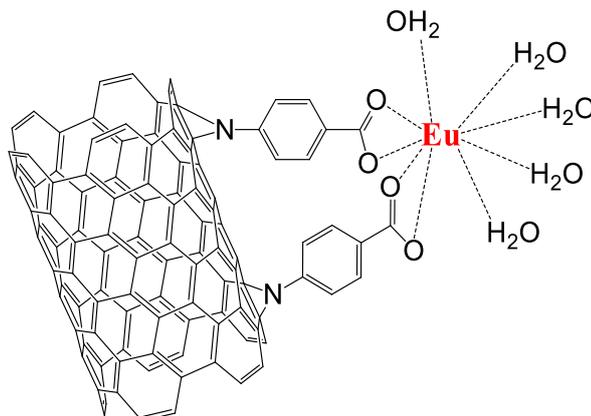
<b><math>\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}</math></b>	
<b>Posição da Banda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuição à banda</b>
<b>3386</b>	Estiramento $-\text{OH}$
<b>1629</b>	Vibração de H-O-H
<b>630</b>	Estiramento simétrico Eu-O

**Tabela 16:** Principais bandas de absorção no infravermelho, para CNTuv $\mu$ .

<b>CNTuv<math>\mu</math></b>	
<b>Posição da Banda (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Atribuição à banda</b>
<b>3386</b>	Estiramento $-\text{OH}$
<b>1595</b>	Vibração de H-O-H
<b>1437</b>	Estiramento do ânion carboxilato
<b>642-559</b>	Estiramento simétrico Eu-O

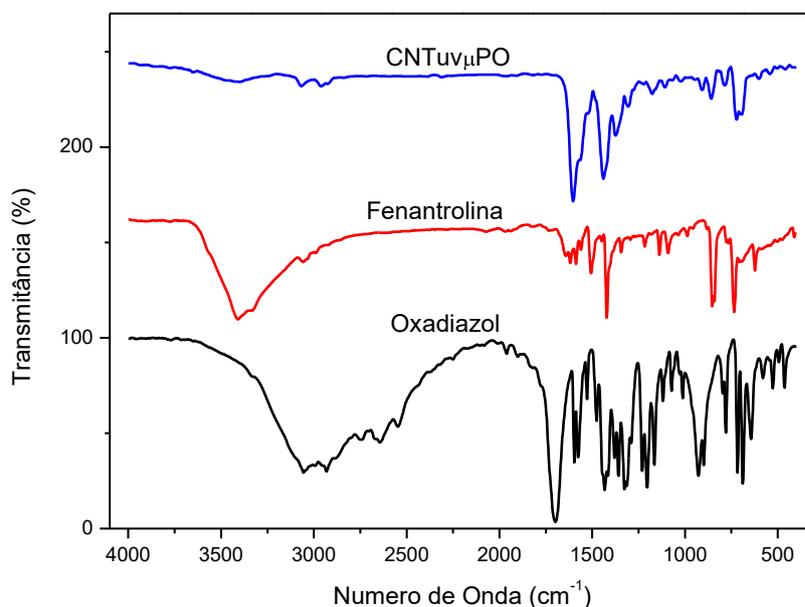
A partir das análises apresentadas, foi proposta uma estrutura para a amostra CNTuv $\mu$ , obtida pelo acoplamento assistido por micro-ondas. Essa estrutura, representada na figura 42, considera uma interação simples entre o grupo  $-\text{COOH}$  do nanotubo pré-funcionalizado com azida, e as moléculas de água do cloreto de európio.

**Figura 42:** Estrutura proposta para o CNTuvμ, com funcionalização assistida por micro-ondas.



A figura 43 mostra os espectros de absorção no infravermelho da amostra CNTuvμPO e dos ligantes utilizados nesta amostra, oxadiazol e 1,10-fenantrolina. O espectro da amostra CNTuvμPO apresenta bandas fracas correspondentes ao estiramento C-H do anel aromático em  $2940\text{ cm}^{-1}$ , confirmando a presença de fenantrolina. Este estiramento está deslocado em relação à fenantrolina livre ( $2950\text{ cm}^{-1}$ ), sugerindo alguma interação.

**Figura 43:** Espectros de FTIR da amostra CNTuvμPO e dos ligantes fenantrolina e oxadiazol.



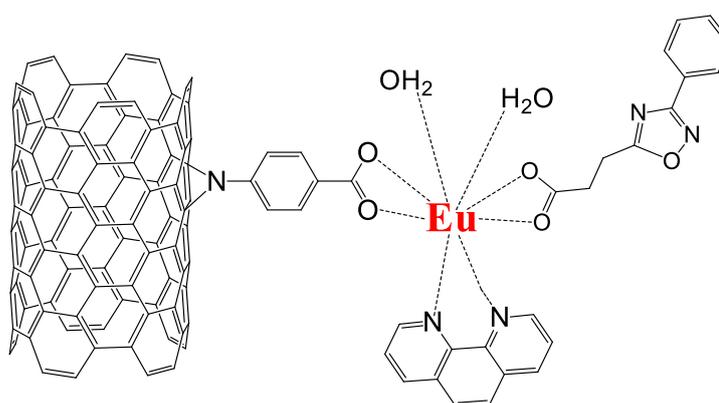
As principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTuvμPO estão resumidas na tabela 17. A absorção em  $1700\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde ao estiramento C=O do ligante oxadiazol, aparece deslocada na amostra para número de onda menor ( $1568\text{ cm}^{-1}$ ), o que sugere que a coordenação ocorreu nesta região.

**Tabela 17:** Principais bandas de absorção no IV, da amostra CNTuvμPO.

CNTuvμPO	
Posição da Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição à banda
3412	Estiramento –OH
1570	Estiramento C-O
1430	Estiramento C-N

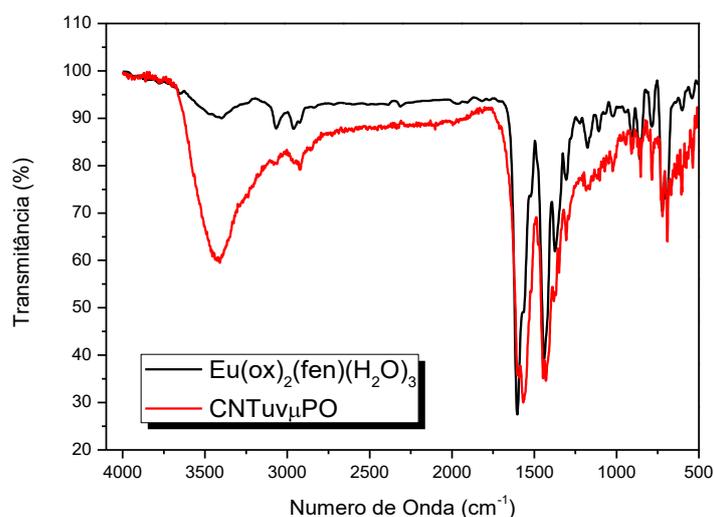
A banda em  $1430\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-N), está presente tanto na amostra como no ligante oxadiazol, indicando que o íon európio não coordenou na região do anel oxadiazol. Com base nessas observações, propõe-se uma possível estrutura para a amostra CNTuvμPO obtida, conforme apresentado na figura 44.

**Figura 44:** Estrutura proposta para o CNTuvμPO, com funcionalização assistida por micro-ondas.



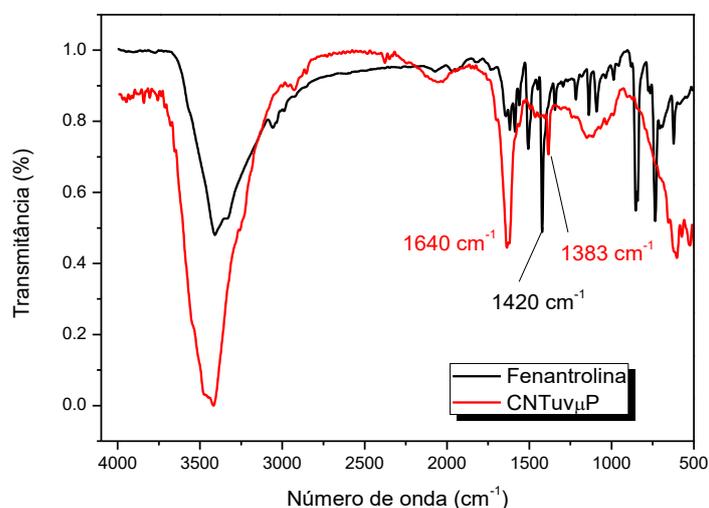
O espectro de infravermelho do complexo puro (sem nanotubos) é apresentado na figura 45. Percebe-se que é o mesmo complexo formado na amostra CNTuvμPO, mostrando que a metodologia de síntese desses complexos, desenvolvida no laboratório de Síntese Orgânica do DQF <sup>61</sup>, é viável para a funcionalização dos nanotubos, a serem caracterizados como DNCL.

**Figura 45:** Espectros de FTIR de CNTuv $\mu$ PO em comparação com o complexo sem nanotubos de carbono.



O espectro de absorção no infravermelho da amostra CNTuv $\mu$ P, obtida sem a presença do ligante oxadiazol, e o espectro do ligante utilizado, a fenantrolina, são apresentados na figura 46. Observa-se um espectro diferente da amostra anterior, o que era esperado, pela ausência de um dos ligantes. A banda corresponde à vibração –OH apresenta-se intensificada na amostra CNTuv $\mu$ P, devido às moléculas de água na primeira esfera de coordenação.

**Figura 46:** Espectros de FTIR da amostra CNTuv $\mu$ P e do ligante 1,10-fenantrolina.



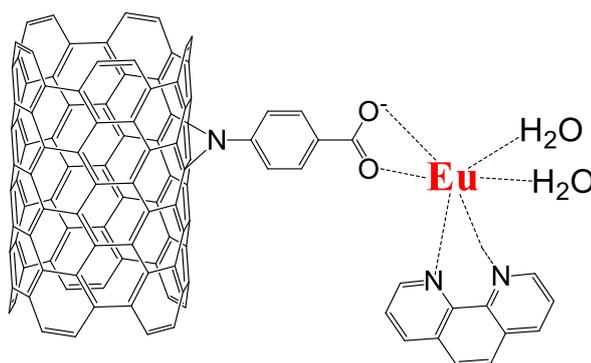
Uma banda de intensidade média é observada em  $1640\text{ cm}^{-1}$ , que pode ser atribuída à vibração H-O-H de moléculas de água coordenadas. Comparando-se com a mesma vibração presente no cloreto de európio ( $1595\text{ cm}^{-1}$ ), verifica-se um deslocamento que pode ser atribuído à presença da fenantrolina. A tabela 18 mostra as principais bandas de absorção no infravermelho para esta amostra.

**Tabela 18:** Principais bandas de absorção no infravermelho e respectivas atribuições, para a amostra CNTuv $\mu$ P.

CNTuv $\mu$ P	
Posição da Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição à banda
3412	Estiramento –OH
1640	Vibração H-O-H
1383	Estiramento C-N

A banda referente ao estiramento C-N do ligante ( $1420\text{ cm}^{-1}$ ) aparece na amostra CNTuv $\mu$ P em menor energia ( $1383\text{ cm}^{-1}$ ), sugerindo uma coordenação nesta região. Propõe-se uma provável estrutura para esta amostra, representada na figura 47.

**Figura 47:** Representação da estrutura proposta para a amostra CNTuv $\mu$ P.

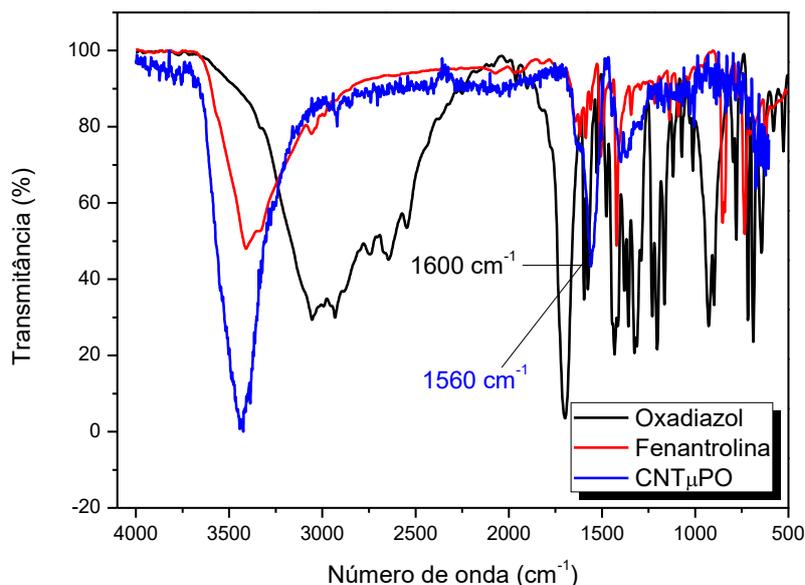


As próximas amostras a serem discutidas foram obtidas utilizando nanotubos sem pré-funcionalização.

Pela análise do espectro de absorção no infravermelho da amostra CNT $\mu$ PO (figura 48), pode-se verificar o aumento de intensidade banda referente à vibração –OH, se comparada com

a dos ligantes, indicando a presença de água na primeira esfera de coordenação do complexo formado no nanotubo. Devido à baixa relação sinal/ruído nesse espectro, provavelmente devido à pequena quantidade de complexo formado, sua interpretação torna-se mais difícil.

**Figura 48:** Espectros de FTIR da amostra CNT $\mu$ PO e dos ligantes oxadiazol e fenantrolina.



A tabela 19 apresenta as principais bandas de absorção referentes ao espectro da figura 48, e as atribuições a essas bandas. Como discutido anteriormente, temos a possível formação do complexo, porém, como os nanotubos não foram funcionalizados previamente, espera-se que haja apenas um recobrimento do nanotubo pelo complexo, através de interações tipo *van der Waals*.

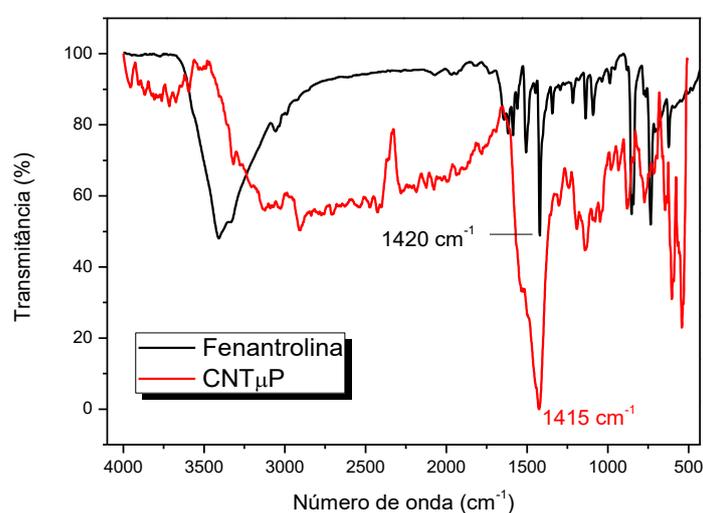
**Tabela 19:** Principais bandas de absorção no infravermelho na amostra CNT $\mu$ PO, e respectivas atribuições.

CNT $\mu$ PO	
Posição da Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição à banda
3430	Estiramento –OH
1560	Estiramento C-O
1371	Estiramento C-N

Não foi proposta uma estrutura para a amostra CNT $\mu$ PO, uma vez que se imagina apenas um recobrimento dos nanotubos, recobertos sem estabelecimento de ligação química.

Para finalizar a caracterização dos nanotubos marcados por acoplamento assistido por micro-ondas, tem-se na figura 49 o espectro de FTIR da amostra CNT $\mu$ P, sem pré-funcionalização com azida por UV. É possível verificar a formação do complexo com fenantrolina e água, mas, assim como para a mostra CNT $\mu$ PO, sugere-se apenas que esse complexo esteja recobrindo os nanotubos, sem ocorrência de ligação química CNT-complexo.

**Figura 49:** Espectros de FTIR da amostra CNT $\mu$ P e do ligante fenantrolina.



Assim como na amostra CNT $\mu$ PO, esta amostra apresenta um espectro de infravermelho com uma baixa relação sinal/ruído. A tabela 20 mostra as principais bandas.

**Tabela 20:** Principais bandas de absorção identificadas no espectro FTIR da amostra CNT $\mu$ P.

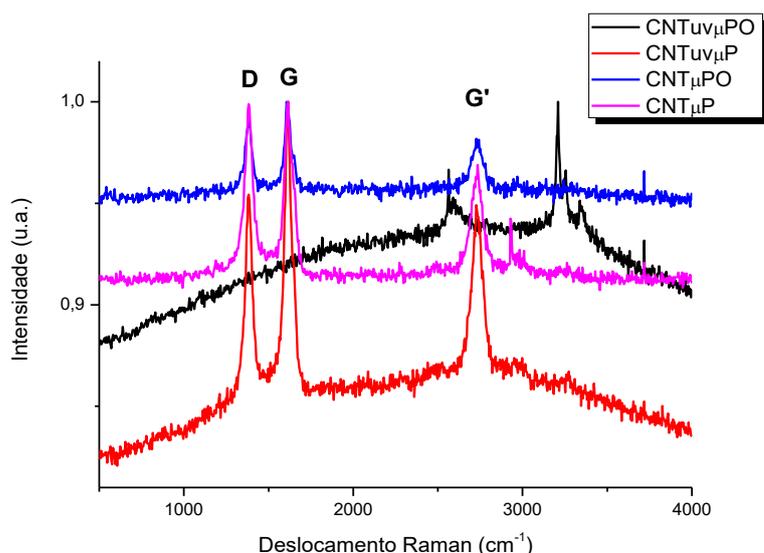
CNT $\mu$ P	
Posição da Banda (cm <sup>-1</sup> )	Atribuição à banda
1415	Estiramento C-N
1140	Estiramento C-N e C-C do anel
735-580	Estiramento simétrico Eu-O

A partir do espectro de infravermelho, constata-se a presença do ligante fenantrolina, mas não se observou a presença de vibrações decorrentes de moléculas de água. Este fato sugere que mais de uma molécula do ligante coordenou com o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , confirmando o papel da fenantrolina como excelente ligante para substituir a água nos complexos de lantanídeo. Estas observações serão avaliadas nas análises de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de luminescência.

### ***Espectroscopia Raman***

Os espectros Raman deste sistema, mostrados na figura 50, trazem resultados que corroboram com os obtidos por FTIR.

**Figura 50:** Espectros Raman dos CNTs marcados por acoplamento assistido por micro-ondas.



Na maioria dos casos, as bandas características dos modos Raman são facilmente registradas nos espectros dos nanotubos acoplados aos marcadores fotônicos aqui estudados, no entanto, da mesma forma que na amostra CNTSBP, com marcador acoplado por interação eletrostática, a amostra CNTuvμPO, marcada por acoplamento assistido por micro-ondas, apresenta forte luminescência, que impede a obtenção do espectro Raman.

O marcador fotônico acoplado à amostra CNTuvμPO mostra-se bastante eficiente quando excitado pela linha verde do laser de argônio, utilizada para registrar o espectro Raman,

resultando na observação das transições características da luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , no lugar do sinal do espalhamento Raman dos nanotubos.

A luminescência vermelha resultante, atribuída à presença do complexo de európio formado com a fenantrolina e o oxadiazol, está associada às transições  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , sob excitação do laser utilizado, como descrito no caso da amostra CNTSBP, no método anterior.

A tabela 21 mostra as bandas características do espectro Raman dos nanotubos marcados, e as respectivas razões  $I_D/I_G$ , não sendo incluída a amostra CNTuv $\mu$ PO, cujo espectro Raman não pode ser obtido, devido à luminescência do marcador, conforme descrito acima.

**Tabela 21:** Razões  $I_D/I_G$  das bandas dos espectros Raman, dos nanotubos com acoplamento dos marcadores assistido por micro-ondas.

Amostra	Banda D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G' ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$
CNTuv $\mu$ P	1383	1616	2727	0,95
CNT $\mu$ PO	1383	1616	2735	0.99
CNT $\mu$ P	1383	1616	2735	0.99

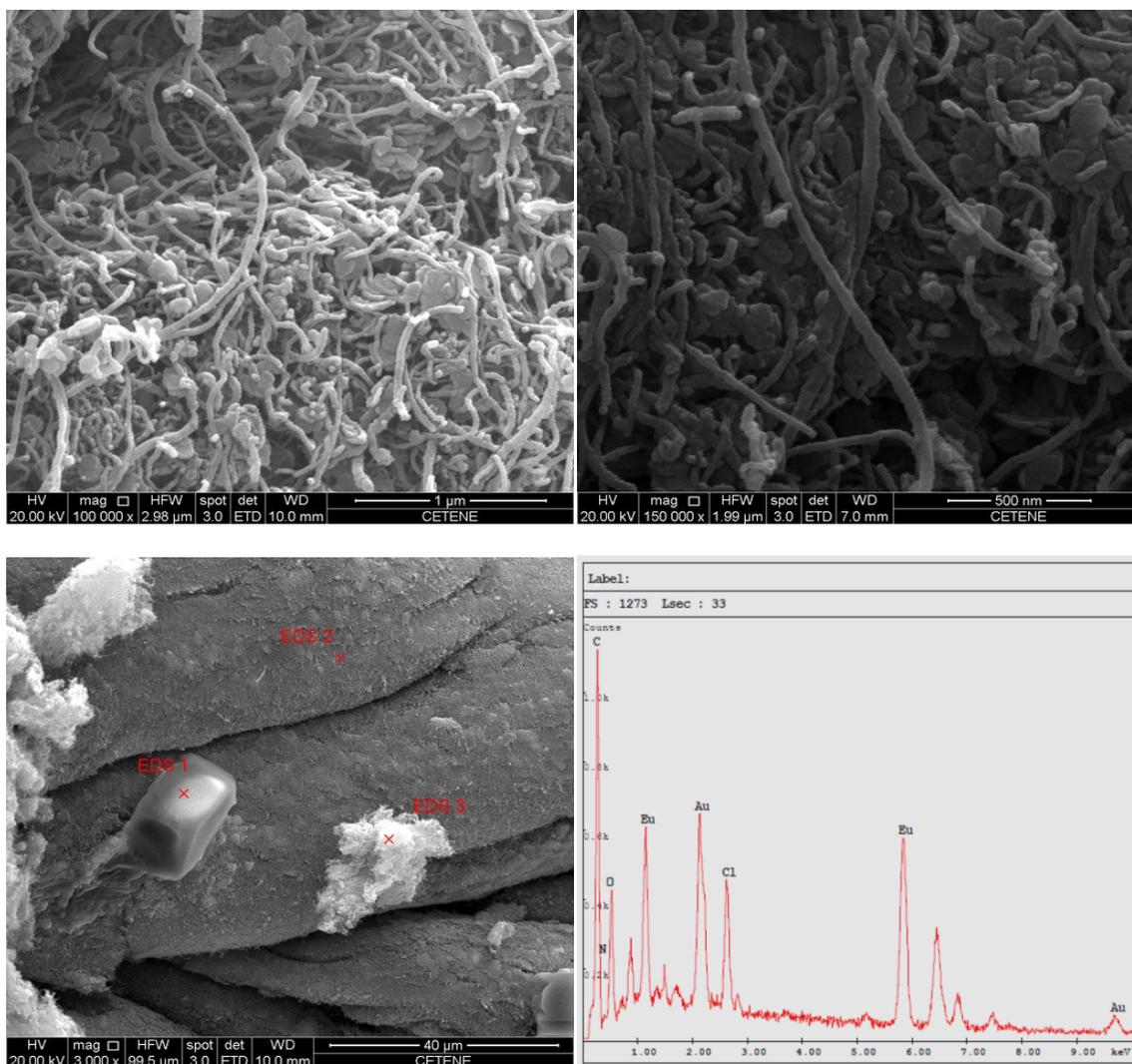
O aumento do valor da razão  $I_D/I_G$  pode estar associado a diferentes formas de complexação ao longo da superfície dos nanotubos, de forma aleatória. No entanto, este aumento é da mesma ordem do desvio padrão calculado (0,04), e não se pode comprovar a complexação por espectroscopia Raman. Esta observação será analisada em paralelo com a espectroscopia de luminescência dos marcadores, utilizando-se o íon  $\text{Eu}^{3+}$  como sonda espectroscópica local.

### **Microscopia Eletrônica de Varredura**

As micrografias apresentadas na figura 51, obtidas por MEV da amostra CNTuv $\mu$ , mostram o recobrimento dos nanotubos de carbono, mas também são observados pequenos aglomerados. Pode-se verificar que o recobrimento não foi uniforme. Através do espectro de EDS, mostrado na mesma figura, verifica-se a presença de európio, oxigênio e nitrogênio. Estes dois últimos elementos são decorrentes da funcionalização prévia dos nanotubos CNTuv, com azida, por rota UV. Além disso, a análise por EDS mostra a presença de Na e Cl em cristais de

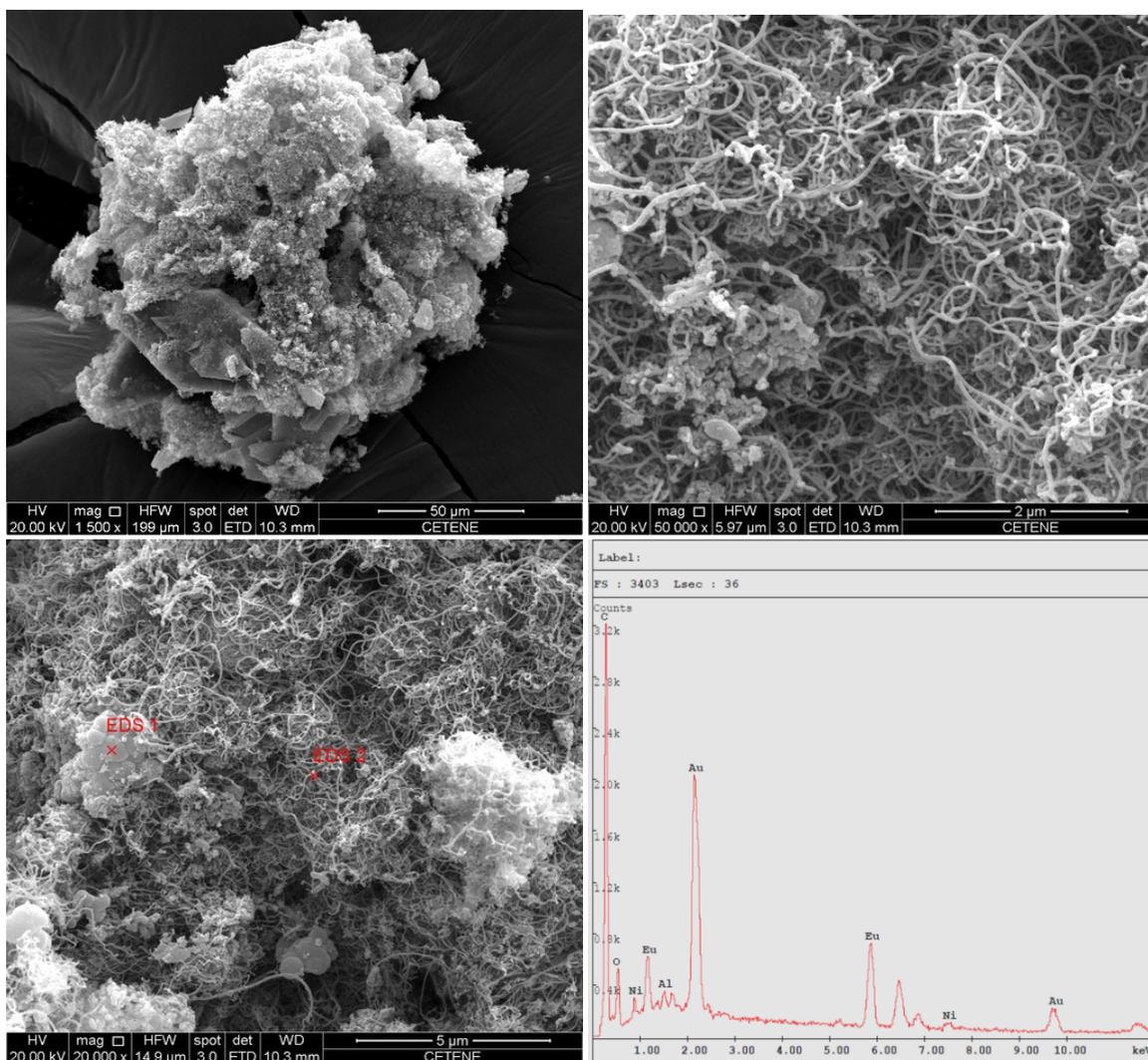
NaCl (ponto EDS1, na imagem inferior esquerda da figura 51), provavelmente formados devido a resquícios de Na presentes na síntese da azida, utilizada para funcionalizar os nanotubos.

**Figura 51:** Imagens de MEV (3.000x, 100.000x e 150.000x), e espectro de EDS da amostra CNTuv $\mu$ .



A figura 52 apresenta as micrografias da amostra CNTuv $\mu$ PO, com os ligantes fenantrolina e oxadiazol. Pode-se verificar a morfologia de um conglomerado de complexo e nanotubos. Com uma maior ampliação, percebe-se o possível recobrimento dos nanotubos pelo complexo.

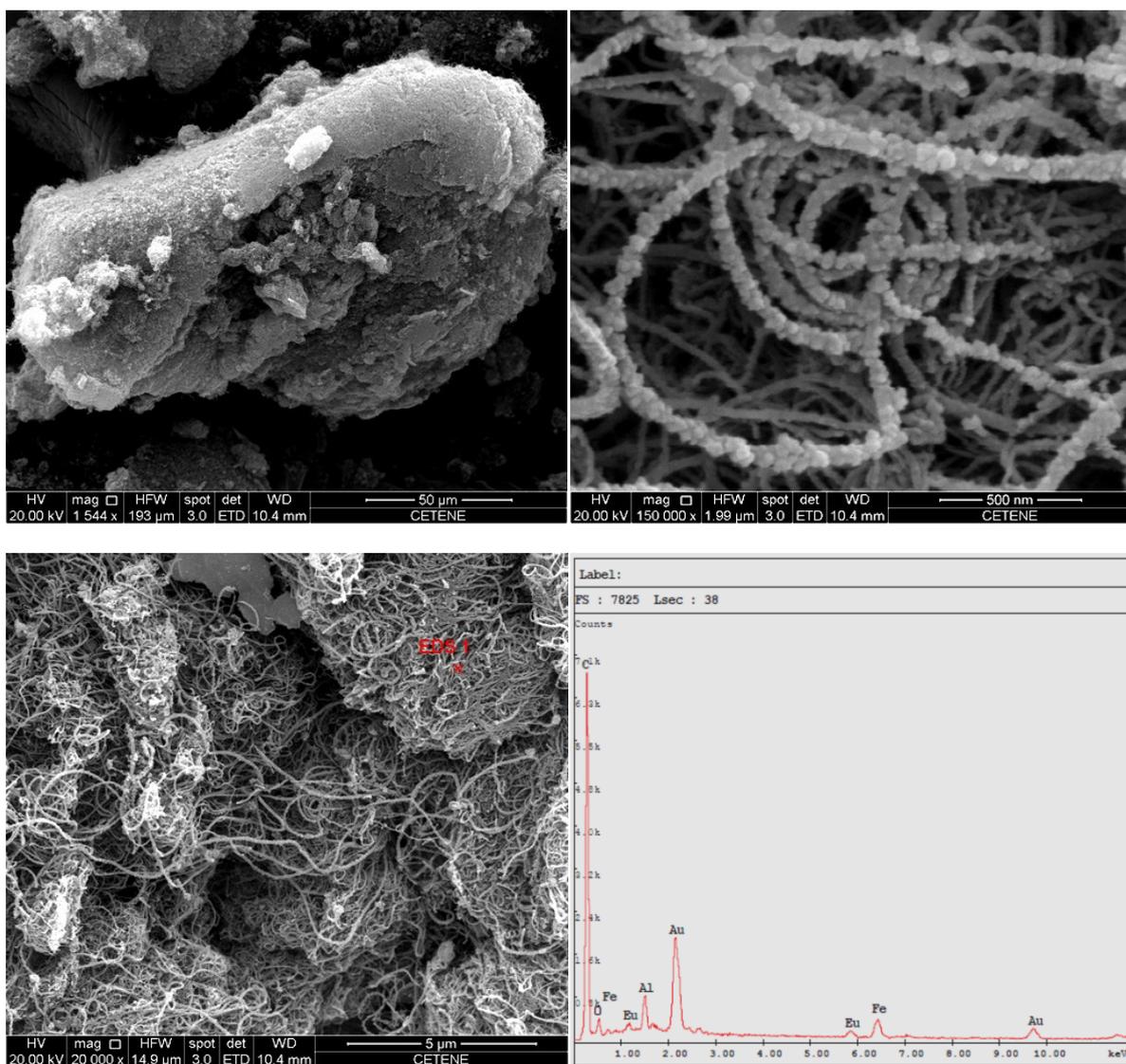
**Figura 52:** Imagens de MEV (1.500x, 50.000x, 20.000x), e espectro de EDS da amostra CNTuv $\mu$ PO.



Por EDS, constata-se a presença de európio, confirmando mais uma vez a formação do complexo e obtenção de nanotubos marcados.

A amostra CNTuv $\mu$ P, sem o ligante oxadiazol, mostra uma morfologia diferenciada, através das micrografias da figura 53, obtidas por MEV: pode-se observar partículas arredondadas “decorando” os nanotubos. Este fato leva a inferir que, na ausência de outra molécula contendo o grupo –COOH, a formação do complexo é direcionada aos pontos onde existe –COOH livre, decorrente da funcionalização prévia dos nanotubos.

**Figura 53:** Imagens de MEV (1.544x, 150.000x e 20.000x), e espectro EDS obtido no ponto EDS1 da amostra CNTuv $\mu$ P.

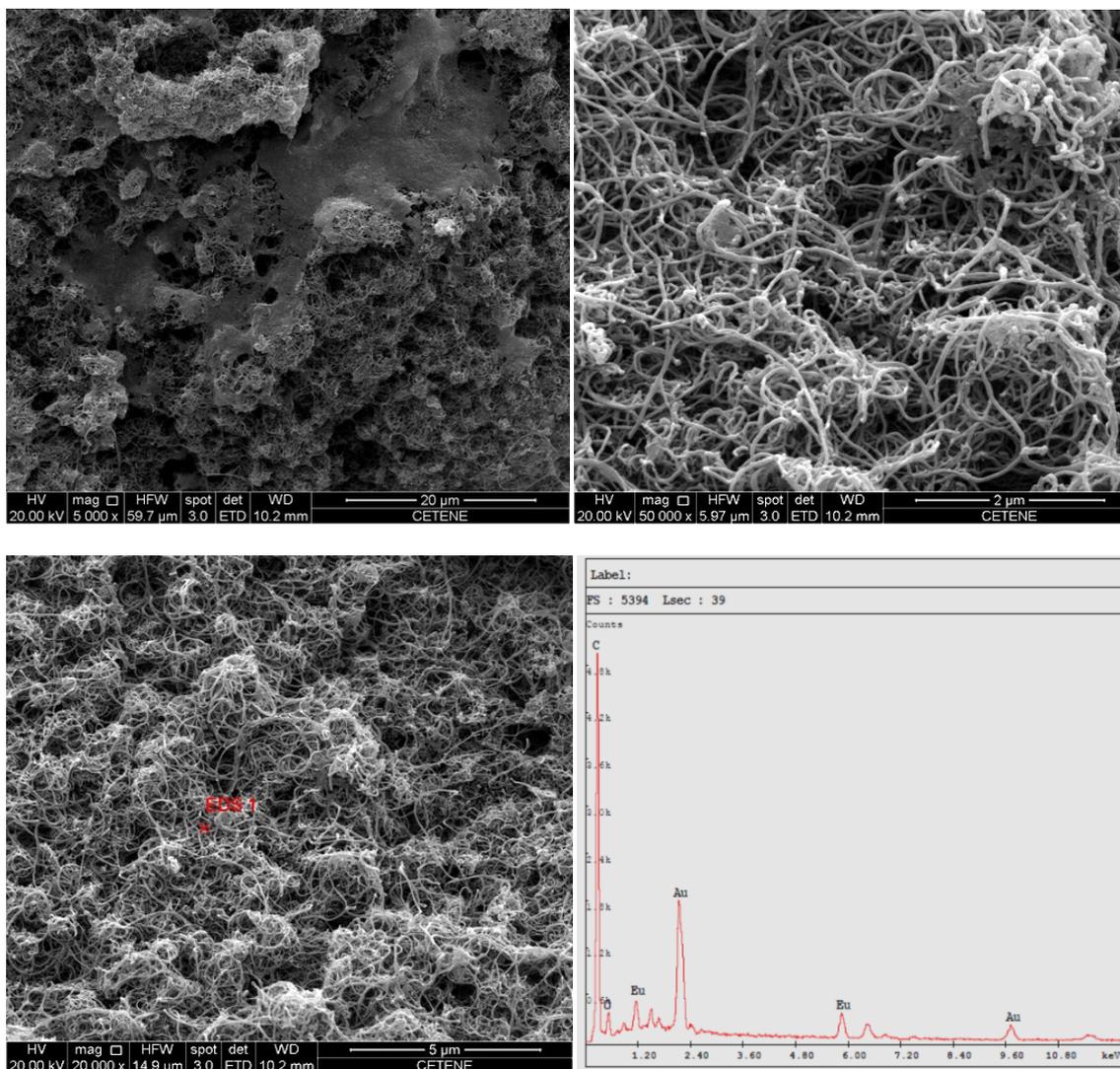


A marcação de nanotubos assistida por micro-ondas, utilizando nanotubos funcionalizados com grupos  $-\text{COOH}$  e fenantrolina como ligante (amostra CNTuv $\mu$ P) resultou num possível recobrimento dos nanotubos, por nanoestruturas arredondadas do complexo. Comprova-se por EDS a presença de európio e complexação.

Os nanotubos sem funcionalização prévia, marcados com os ligantes fenantrolina e oxadiazol (amostras CNT $\mu$ PO) têm suas micrografias apresentadas na figura 54. Como

sugerido pela análise de infravermelho, esses nanotubos também apresentam possível recobrimento, mas com regiões não uniformes que parecem formar “filmes” por cima do conglomerado nanotubo+complexo.

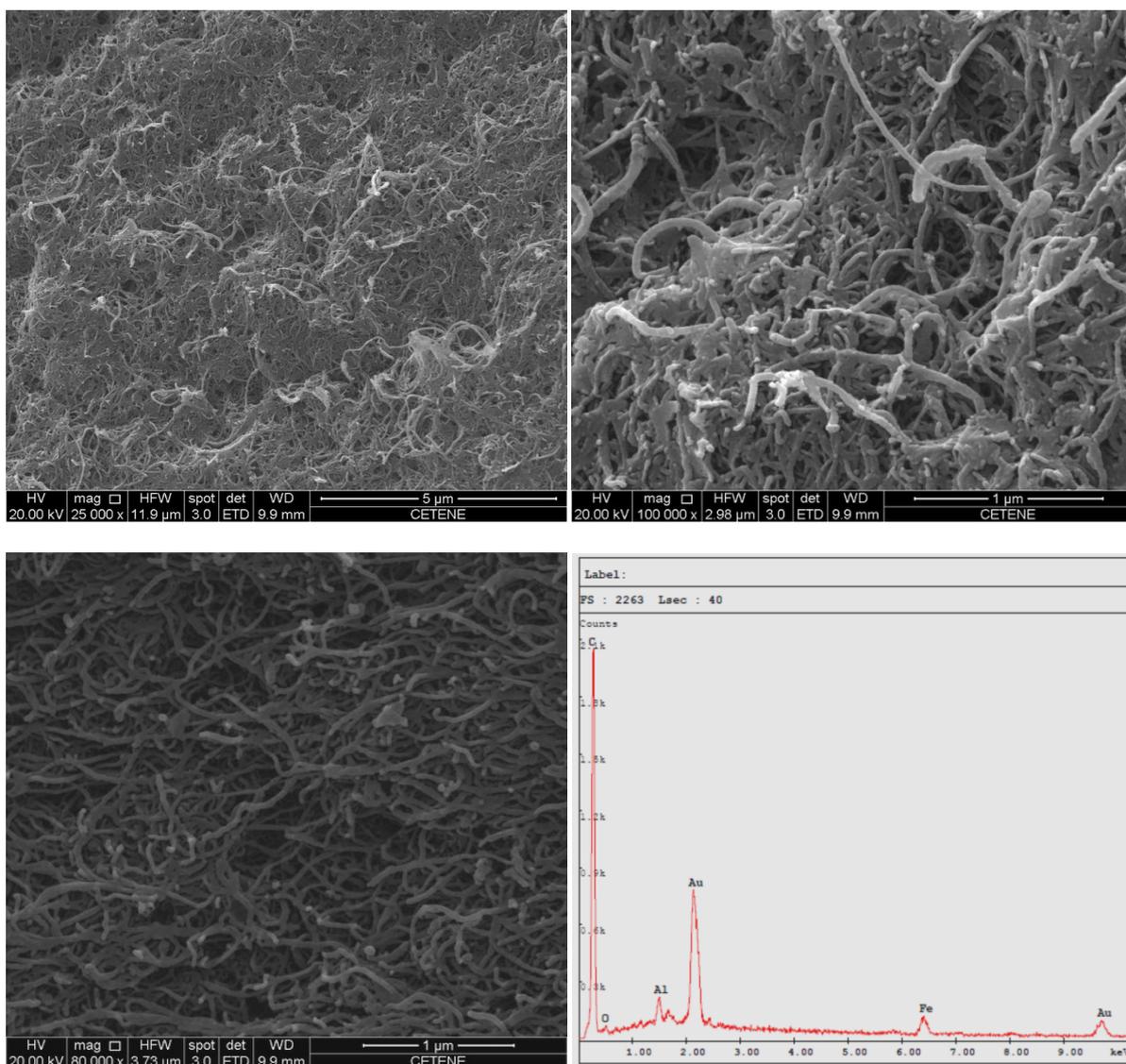
**Figura 54:** Imagens de MEV (5.000x, (50.000x e 20.000x), e espectro EDS do ponto EDS1 da amostra CNT $\mu$ PO.



Novamente identifica-se por EDS a presença de európio, indicando a formação do complexo, como esperado.

A figura 55 mostra as micrografias dos nanotubos CNT $\mu$ P, sem pré-funcionalização e funcionalizados com acoplamento assistido por micro-ondas apenas da fenantrolina como ligante.

**Figura 55:** Imagens de MEV (25.000x, 100.000x e 80.000x), e espectro EDS da amostra CNT $\mu$ P.



É possível observar um possível recobrimento não uniforme dos nanotubos, e neste caso o EDS não mostrou a presença de európio, sugerindo a ausência do complexo, ou formação em quantidade inferior à detectável.

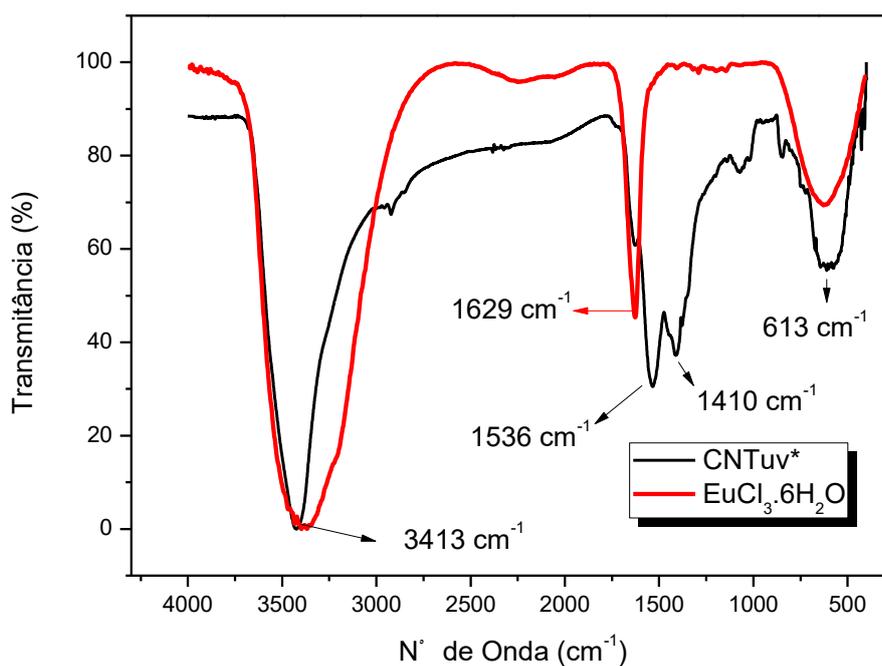
#### 4.2.4 Acoplamento de Marcadores utilizando Refluxo

Este tópico aborda a caracterização de nanotubos de carbono marcados de forma análoga aos descritos no tópico anterior, com variação da metodologia empregada, em vez de utilizar micro-ondas fez-se uso do refluxo. A metodologia está descrita na parte 3.2.4, originando as amostras da tabela 3.

#### *Spectroscopia no Infravermelho*

Inicialmente foi investigada a interação e possível ligação ente o cloreto de európio hexa-hidratado e os nanotubos funcionalizados por rota UV (CNTuv). A figura 56 apresenta os espectros de infravermelho da amostra obtida, CNTuv\*, bem como do cloreto de európio, utilizado como referência.

**Figura 56:** Espectros de FTIR da amostra CNTuv\* e do  $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ .



Observa-se as bandas características do  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  na amostra CNTuv\*, mas com pequenos deslocamentos. A banda em  $1629 \text{ cm}^{-1}$  do cloreto, referente ao estiramento H-O-H das moléculas de água coordenadas, aparece nos nanotubos marcados em  $1536 \text{ cm}^{-1}$ . As bandas em  $1410 \text{ cm}^{-1}$  e  $1065 \text{ cm}^{-1}$  correspondem ao ácido benzoico decorrente da funcionalização prévia com a azida, conforme processo de preparação do CNTuv.

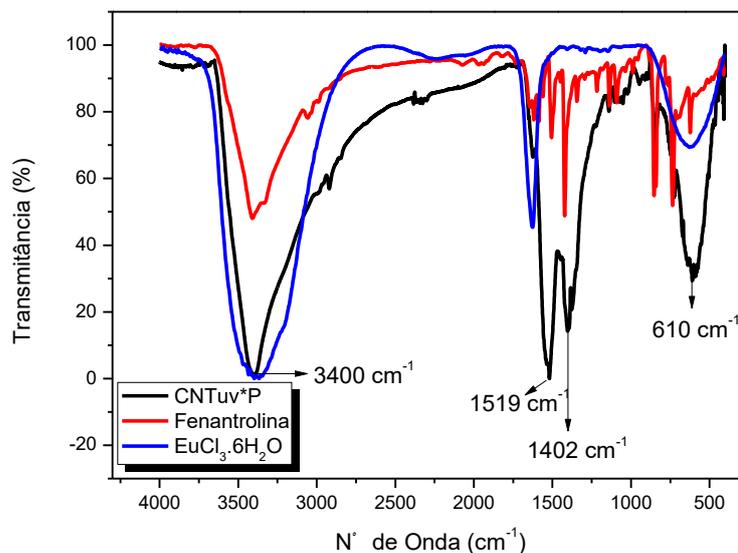
A tabela 22 apresenta as atribuições às principais bandas do espectro de absorção no infravermelho da amostra CNTuv\*. Observa-se que ocorre interação provavelmente entre o íon  $\text{Eu}^{3+}$  e grupos  $-\text{COOH}$  presentes nos nanotubos funcionalizados previamente. Esta conclusão está associada ao deslocamento da banda referente à vibração do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , que no CNTuv\* ocorre em  $1536\text{ cm}^{-1}$ , apresentando deslocamento para números de onda menores. Além disso, no espectro da amostra CNTuv\*, duas bandas referentes aos estiramentos do ânion carboxilato e C-O, são observadas ( $1410\text{ cm}^{-1}$  e  $1065\text{ cm}^{-1}$ ), enquanto que o espectro dos nanotubos funcionalizados com  $-\text{COOH}$ , apresentam a deformação axial de  $\text{C}=\text{O}$ .

**Tabela 22:** Principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTuv\*, e respectivas atribuições.

CNTuv*	
Posição da Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição à banda
3413	Estiramento $-\text{OH}$
1536	Vibração H-O-H
1410 e 1065	Estiramento do ânion carboxilato
613	Estiramento simétrico Eu-O

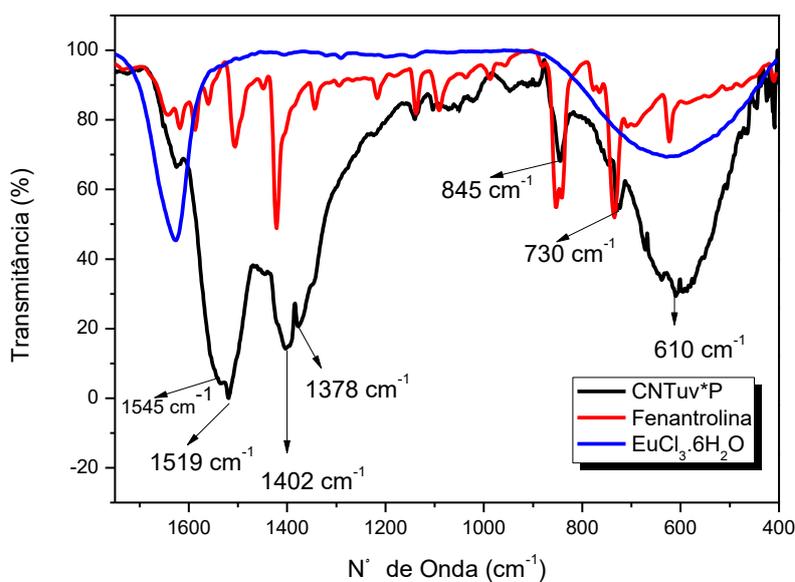
A amostra CNTuv\*P foi obtida sem a presença do ligante oxadiazol. O espectro de absorção no infravermelho da amostra está apresentado na figura 57 em comparação com os do ligante (fenantrolina) e do cloreto de európio. Observa-se que a banda em  $3400\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração  $-\text{OH}$  apresenta-se intensificada na amostra, devido às moléculas de água na primeira esfera de coordenação. As bandas correspondentes às vibrações do ligante fenantrolina ocorrem em regiões que estão sendo sobrepostas pelas bandas de vibração do cloreto de európio, no entanto, é possível destacar algumas bandas que apresentam deslocamentos.

**Figura 57:** Espectros de FTIR da amostra CNTuv\*P em comparação com o ligante fenantrolina e o  $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ .



Para uma melhor visualização das bandas que podem ser destacadas, a figura 58 mostra os espectros de infravermelho da região de 1750  $\text{cm}^{-1}$  a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 58:** Aproximação dos espectros de FTIR da amostra CNTuv\*P em comparação com o ligante fenantrolina e o  $\text{EuCl}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ .



As bandas que aparecem em 845 e 730  $\text{cm}^{-1}$  são decorrentes da deformação fora do plano de C-H presente na fenantrolina, estão um pouco deslocados quando comparadas ao ligante livre (840 e 734  $\text{cm}^{-1}$ ). A banda correspondente à vibração C-N em aromáticos da fenantrolina (1420  $\text{cm}^{-1}$ ) aparece na amostra CNTuv\*P em 1377  $\text{cm}^{-1}$ , esse deslocamento para menores números de onda sugere que a coordenação com o íon európio ocorreu nesta região (átomo de N). Observa-se também as bandas características do ânion carboxilato em 1519 e 1402  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que o espectro dos nanotubos funcionalizados com -COOH, apresentam a deformação axial de C=O, sugerindo novamente uma coordenação por este grupo funcional. Além disso, a banda em 1629  $\text{cm}^{-1}$  do cloreto referente ao estiramento H-O-H das moléculas de água coordenadas, aparece em 1545  $\text{cm}^{-1}$ .

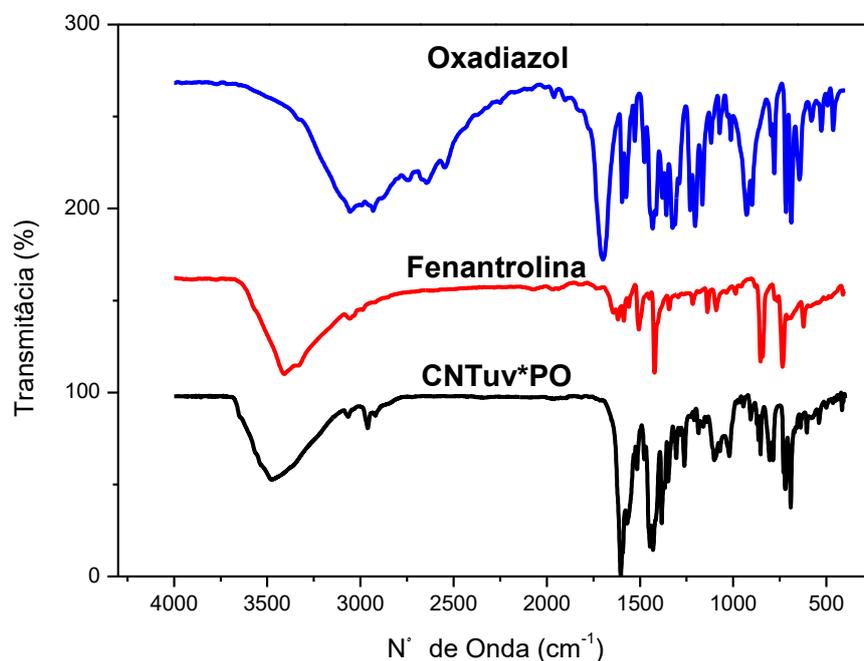
As atribuições das principais bandas da amostra CNTuv\*P estão resumidas na tabela 23.

**Tabela 23:** Principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTuv\*P, e respectivas atribuições.

CNTuv*P	
Posição da Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição à banda
3400	Estiramento -OH
1545	Vibração H-O-H
1519	Estiramento do ânion carboxilato
1402	Estiramento do ânion carboxilato
1377	Vibração C-N (aromáticos)
845 e 730	Deformação fora do plano C-H
610	Estiramento simétrico Eu-O

A figura 59 apresenta o espectro de infravermelho da amostra CNTuv\*PO, obtida com os ligantes oxadiazol e fenatrolina, em comparação com os espectros dos ligantes. Observa-se bandas fracas correspondentes ao estiramento C-H do anel aromático entre 2965 e 2910  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando a presença da fenantrolina. Estas bandas estão um pouco deslocadas comparadas à fenantrolina livre, sugerindo alguma interação. O mesmo ocorre para a banda em 1420  $\text{cm}^{-1}$  da vibração C-N da fenantrolina, na amostra CNTuv\*PO aparece e 1385  $\text{cm}^{-1}$ . Esta observação indica que a coordenação com íon európio ocorre com o átomo de nitrogênio presente na fenantrolina.

**Figura 59:** Espectros de FTIR da amostra CNTuv\*PO e dos ligantes oxadiazol e fenantrolina.



A absorção que corresponde ao estiramento C=O do ligante oxadiazol ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) aparece deslocada para número de onda menor ( $1601\text{ cm}^{-1}$ ), sugerindo que a coordenação ocorreu nesta região. Além disso, a presença da banda em  $1430\text{ cm}^{-1}$  (estiramento C-N), tanto na amostra, quanto no ligante oxadiazol, indica que o íon európio não coordenou na região do anel oxadiazol. A tabela 24 apresenta as principais bandas e suas atribuições para a amostra CNTuv\*PO.

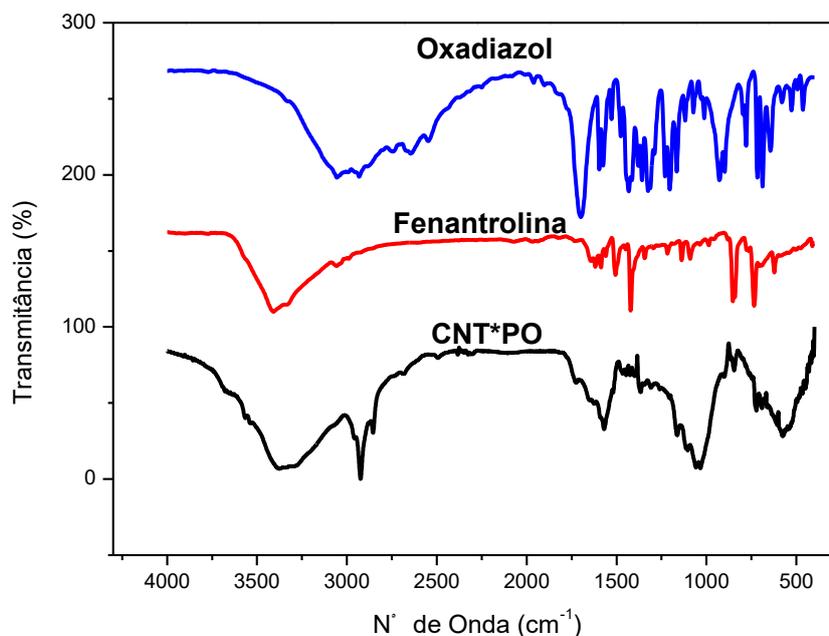
**Tabela 24:** Principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNTuv\*PO, e respectivas atribuições.

CNTuv*PO	
Posição da Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição à banda
3400	Estiramento –OH
2970-2910	Estiramento C-H de aromático
1604	Estiramento C=O
1430	Estiramento C-N (oxadiazol)
1377	Vibração C-N (aromáticos)

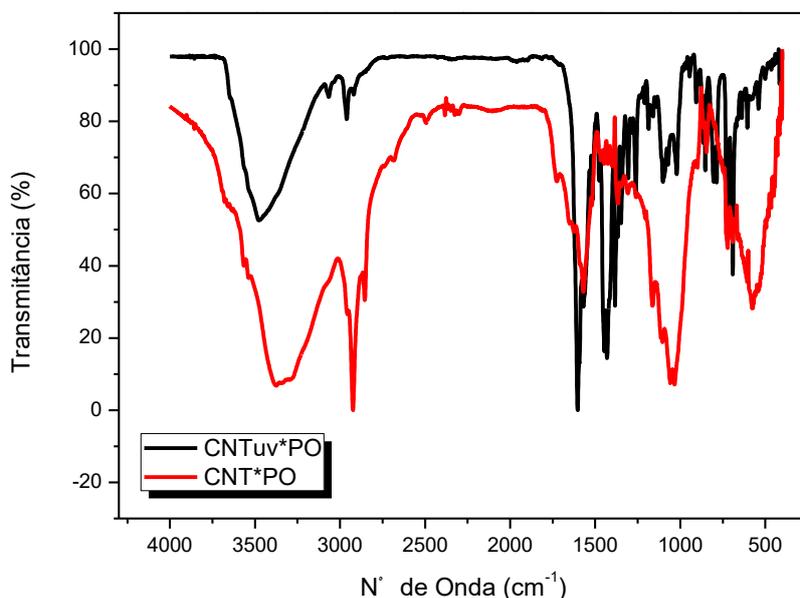
Para verificar se a funcionalização prévia com grupos carboxílicos (neste trabalho ácido benzoico), foi preparada uma amostra com nanotubos sem funcionalização utilizando como ligantes o oxadiazol e a fenantrolina (CNT\*PO). A figura 60 mostra o espectro de infravermelho desta amostra em comparação com os ligantes.

É possível observar um alargamento das bandas, o que dificulta a interpretação detalhada do espectro. O alargamento pode estar correlacionado com diferentes sítios de ligação, ou seja, pode ter ocorrido complexação de formas diferentes ao longo do nanotubo. Além disso, esta amostra apresenta a banda referente às vibrações –OH mais intensa, o que pode sugerir a presença de moléculas de água na primeira esfera de coordenação.

**Figura 60:** Espectros de FTIR da amostra CNT\*PO e dos ligantes oxadiazol e fenantrolina.



Uma comparação entre a amostra produzida com nanotubos funcionalizados previamente (CNTuv\*PO) e a amostra com nanotubos sem funcionalização (CNT\*PO) pode ser observada na figura 61.

**Figura 61:** Espectros de FTIR da amostra CNT\*PO em comparação com CNTuv\*PO.

As bandas referentes aos estiramentos C-H de aromáticos (de 2920 a 2850  $\text{cm}^{-1}$ ) estão mais pronunciadas em CNT\*PO, podendo sugerir que nesta amostra há mais moléculas de fenantrolina ou a interação com este ligante é mais forte. A interação entre nanotubo de carbono e fenantrolina pode ser o tipo *van der Waals*, o que poderia explicar os deslocamentos dos estiramentos C-H (no ligante livre ocorre entre 3050 e 2920  $\text{cm}^{-1}$ ). As principais atribuições das bandas em destaque estão apresentadas na tabela 25.

A banda em 1430  $\text{cm}^{-1}$  característico do estiramento C-N do oxadiazol não foi observado, provavelmente ocorre uma interação (*van der Waals*) entre esse anel e o nanotubo de carbono.

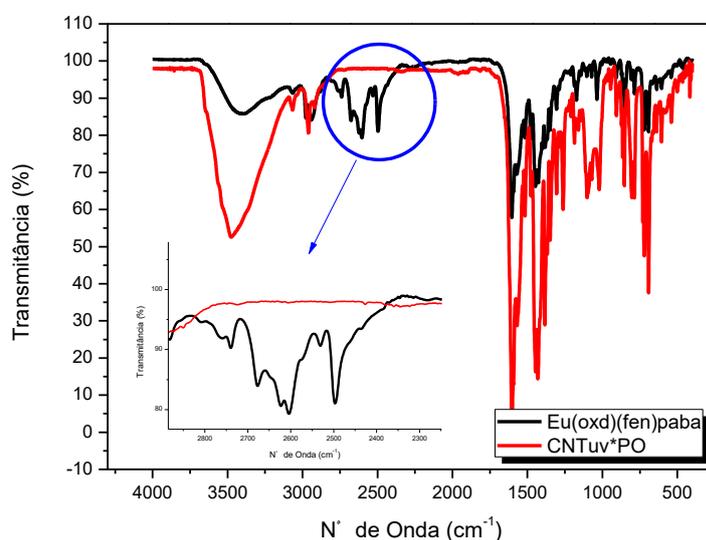
**Tabela 25:** Principais bandas de absorção no infravermelho da amostra CNT\*PO, e respectivas atribuições.

CNT*PO	
Posição da Banda ( $\text{cm}^{-1}$ )	Atribuição à banda
3380	Estiramento -OH
2920-2850	Estiramento C-H de aromático
1571	Estiramento C=O
1060-1035	Deformação -OH
574	Estiramento simétrico Eu-O

Com a finalidade de compreender melhor o papel da funcionalização prévia na formação do complexo nos nanotubos marcados, foi sintetizado um complexo com os ligantes fenantrolina e oxadiazol, incluindo o ácido 4-aminobenzoico (precursor da azida utilizada na funcionalização prévia dos nanotubos). O espectro deste complexo pode ser analisado em comparação com o complexo com nanotubos (CNTuv\*PO) na figura 62.

Pode-se observar que o novo complexo sintetizado apresenta as mesmas bandas que o nanotubo marcado, com exceção da região entre 2810 e 2440  $\text{cm}^{-1}$ . As bandas nesta região são características do ácido 4-aminobenzoico livre (característicos do alongamento de  $-\text{OH}$  em ligações de hidrogênio fortes).

**Figura 62:** Espectros de FTIR do complexo  $\text{Eu}(\text{oxd})(\text{fen})\text{paba}$  em comparação com a amostra CNTuv\*PO.

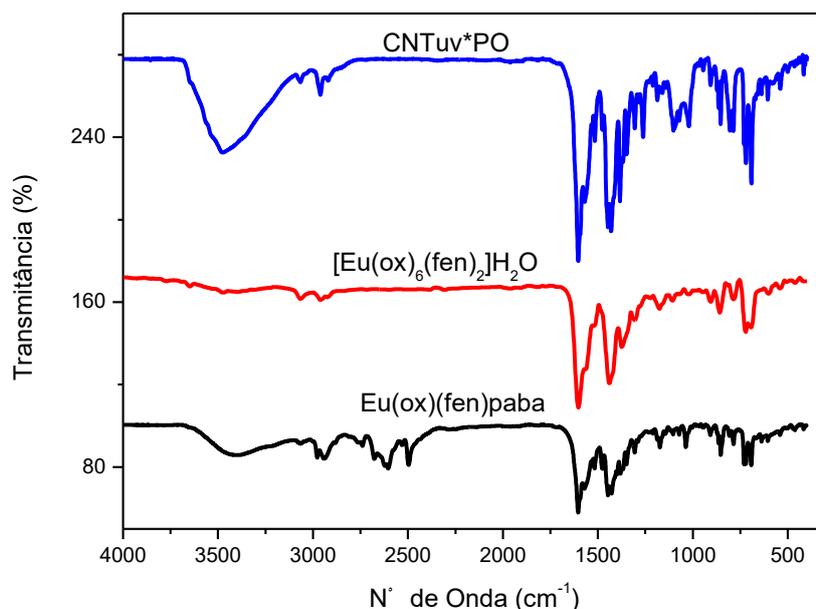


Pela análise do infravermelho do complexo formado com o ácido 4-aminobenzoico, pode-se deduzir que o mesmo coordena com íon európio pelo grupo ácido, mas de forma monodentada, uma vez que se observa as bandas decorrentes de ligação de hidrogênio forte, que provavelmente está ocorrendo entre outras moléculas de ácido ou entre o ácido e moléculas de água na primeira esfera de coordenação.

Na figura 63 pode-se comparar o espectro FTIR da amostra (CNTuv\*PO) e do complexo obtido com o ácido 4-aminobenzoico ( $\text{Eu}(\text{oxd})(\text{fen})\text{paba}$ ) com o complexo  $[\text{Eu}_2(\text{oxd})_6(\text{fen})_2](\text{H}_2\text{O})$ , que é o complexo obtido com os ligantes fenantrolina e oxadiazol pela mesma metodologia.

Através desta figura, pode-se observar que a estrutura do complexo formado na amostra CNTuv\*PO e do  $\text{Eu}(\text{oxd})(\text{fen})\text{paba}$  é provavelmente a mesma do complexo  $[\text{Eu}_2(\text{oxd})_6(\text{fen})_2](\text{H}_2\text{O})$ .

**Figura 63:** Espectros de FTIR do complexo  $\text{Eu}(\text{oxd})(\text{fen})\text{paba}$  em comparação com o complexo  $[\text{Eu}_2(\text{oxd})_6(\text{fen})_2](\text{H}_2\text{O})$  e com a amostra CNTuv\*PO.

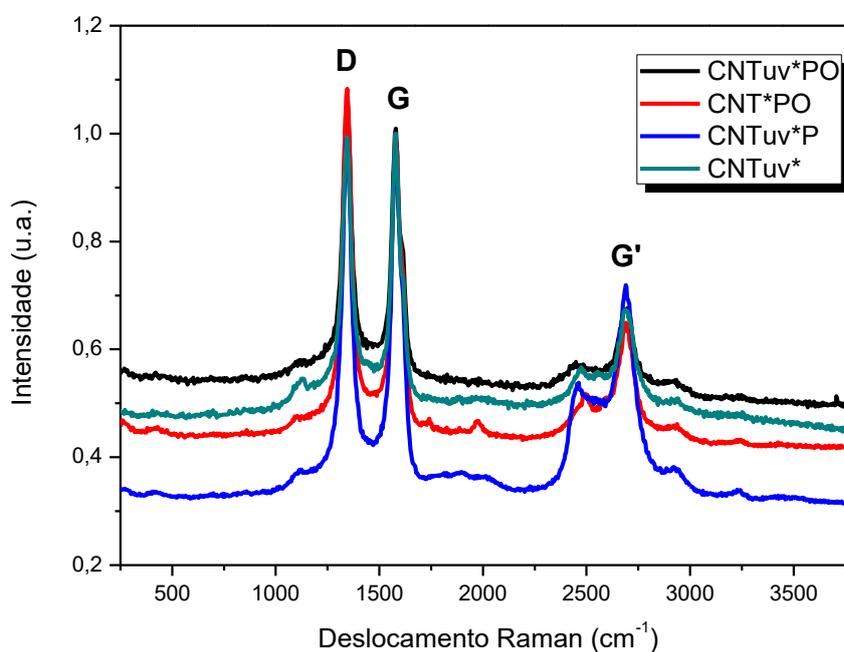


Em síntese, pode-se dizer que a metodologia utilizando refluxo apresenta resultados satisfatórios, resultando na formação do complexo *in situ* em nanotubos de carbono, reproduzindo a estrutura do complexo  $[\text{Eu}_2(\text{oxd})_6(\text{fen})_2](\text{H}_2\text{O})$  nos nanotubos. O mesmo ocorre em nanotubos funcionalizados com outros lantanídeos, como gadolínio (apêndice C).

### ***Espectroscopia Raman***

Os espectros Raman dos nanotubos marcados utilizando refluxo foram registrados sob excitação do segundo harmônico de um laser de Nd:YAG, em 532 nm, e estão apresentados na figura 64. Observa-se as bandas características dos nanotubos de carbono, D, G e G'. Analisando os espectros é possível observar um desdobramento da banda G', que se intensifica na amostra CNTuv\*P, devido às interações tipo  $\pi-\pi$  entre os orbitais  $\pi$  dos CNT e da fenantrolina. Desdobramentos da banda G' ocorrem devido à diferentes graus de ordem de empilhamento<sup>62</sup>. Neste caso a fenantrolina está “empilhada” ao longo do CNT.

**Figura 64:** Espectros Raman dos CNTs marcados utilizando refluxo (laser em 532 nm).



A tabela 26 apresenta as posições das bandas e o valor da razão das intensidades das bandas D e G.

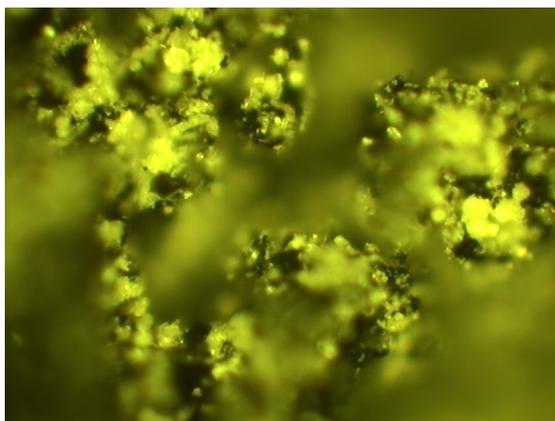
**Tabela 26:** Bandas D, G, G' e razões  $I_D/I_G$  das bandas dos espectros Raman dos nanotubos marcados utilizando refluxo.

Amostra	Banda D (cm <sup>-1</sup> )	Banda G (cm <sup>-1</sup> )	Banda G' (cm <sup>-1</sup> )	$I_D/I_G$
<b>CNTuv*</b>	1345	1579	2686	1,01
<b>CNTuv*P</b>	1348	1578	2689	1,03
<b>CNTuv*PO</b>	1345	1575	2683	1,06
<b>CNT*PO</b>	1344	1579	2689	1,04

Da mesma forma que foi observado sob excitação de um laser de Argônio em metodologias anteriores, o marcador fotônico acoplado à amostra CNTuv\*PO também mostra-se bastante luminescente quando excitado pelo segundo harmônico de um laser de

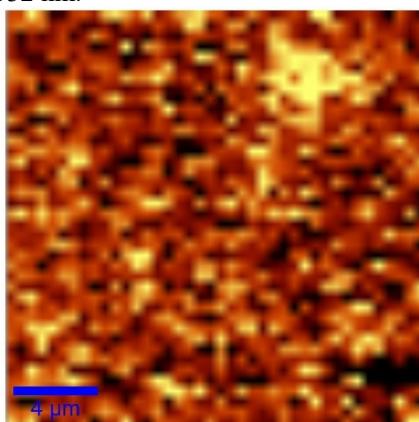
Nd:YAG, resultando na observação das transições características da luminescência do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , no lugar do sinal do espalhamento Raman dos nanotubos. A figura 65 mostra a imagem da amostra obtida no microscópio Raman para obtenção do espectro.

**Figura 65:** Imagem da amostra CNTuv\*PO obtida em microscópio confocal.



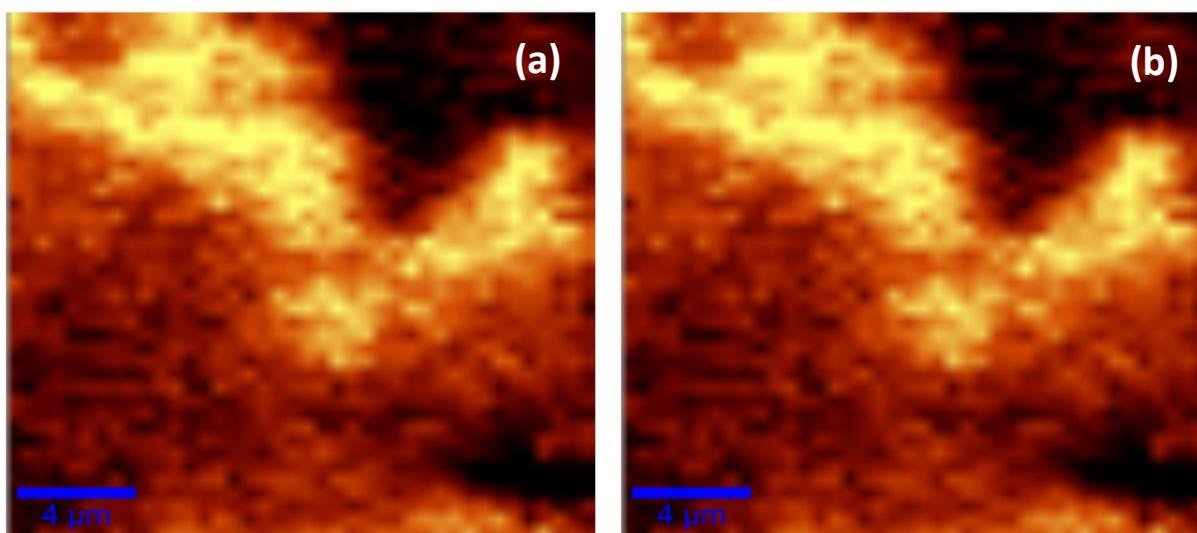
É possível observar áreas mais brilhantes, mostrando que o material obtido não é uniforme. Nestas regiões mais brilhantes o espectro obtido é o de luminescência do európio, enquanto que nas áreas escuras, o espectro obtido é característico dos nanotubos de carbono. Uma forma de verificar essa não uniformidade da amostra é o mapeamento pela espectroscopia Raman. A figura 66 mostra o mapeamento Raman da amostra CNTuv\*PO na região mais brilhante de amostra, onde observa-se a luminescência do material.

**Figura 66:** Mapeamento Raman da amostra CNTuv\*PO monitorando em  $2530\text{ cm}^{-1}$ . Imagem obtida com área  $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$  usando o laser em  $532\text{ nm}$ .



As imagens obtidas monitorando na região do espectro a banda D e a banda G estão apresentados na figura 67 (a) e (b), respectivamente.

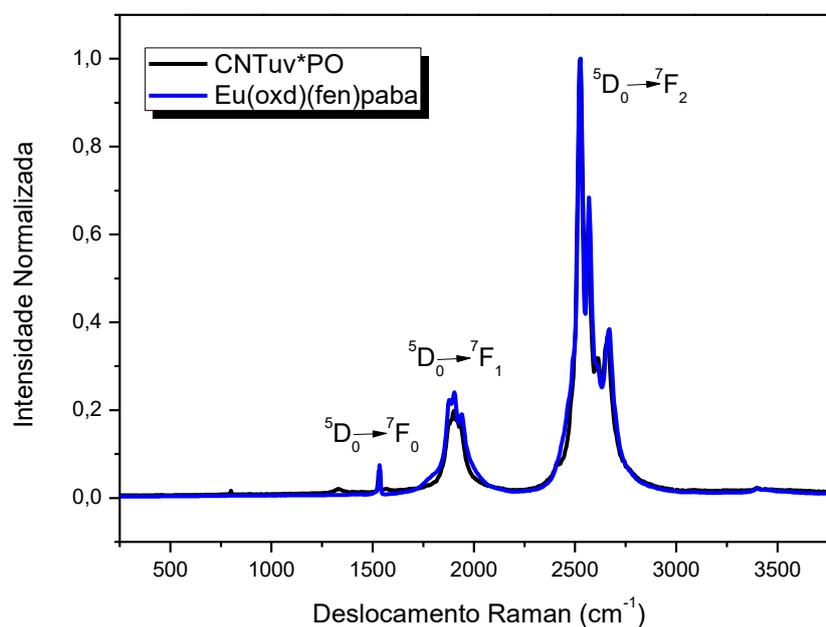
**Figura 67:** Mapeamento Raman da amostra CNTuv\*PO monitorando em: a)  $1345\text{ cm}^{-1}$  (banda D) e b)  $1579\text{ cm}^{-1}$  (banda G). Imagens obtida com área  $20\text{ }\mu\text{m} \times 20\text{ }\mu\text{m}$  usando o laser em  $532\text{ nm}$ .



Analisando as imagens, observa-se que o complexo está distribuído ao longo da amostra com maior concentração na região mais clara no lado superior esquerdo, área em que as bandas D e G características dos nanotubos não aparecem. Como era esperado, as imagens monitorando as bandas D e G são idênticas, uma vez que estão presentes unicamente nos nanotubos de carbono. Em síntese, o complexo de európio é formado ao longo da amostra, apresentando maior concentração em determinadas áreas. Esta análise poderá ser melhor verificada pela microscopia eletrônica de varredura.

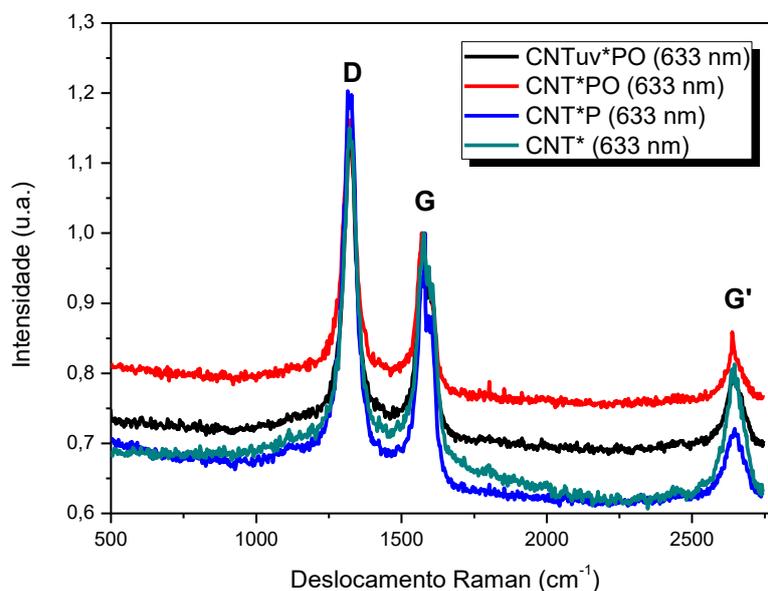
Como mencionado no tópico anterior, foi sintetizado um complexo com o precursor da molécula de azida utilizada para funcionalizar os nanotubos. O espectro Raman deste complexo é exatamente o espectro de luminescência observado na amostra CNTuv\*PO (figura 68). Além disso, o pico correspondente a transição mais intensa do  $\text{Eu}^{3+}$  ( ${}^5\text{D}_0$ - ${}^7\text{F}_2$ ) ocorre na região da banda G dos nanotubos.

**Figura 68:** Espectros Raman da amostra CNTuv\*PO, na região mais clara, em comparação com o complexo Eu(oxd)(fen)paba (laser em 532 nm).



Para observar as bandas correspondentes unicamente às bandas do nanotubo foram obtidos espectros utilizando o laser de He-Ne (632,8 nm). Observa-se que a banda G' não apresenta mais desdobramento (figura 69).

**Figura 69:** Espectros Raman dos nanotubos marcados utilizando refluxo (laser em 632,8 nm).



A tabela 27 apresenta as posições das bandas e o valor da razão das intensidades das bandas D, G e G', para os espectros obtidos utilizando o laser em 632,8 nm.

**Tabela 27:** Bandas D, G, G' e razões  $I_D/I_G$  das bandas dos espectros Raman dos nanotubos marcados utilizando refluxo utilizando laser em 632,8 nm)

Amostra	Banda D ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G ( $\text{cm}^{-1}$ )	Banda G' ( $\text{cm}^{-1}$ )	$I_D/I_G$
<b>CNTuv*</b>	1320	1575	2645	1,12
<b>CNTuv*P</b>	1322	1580	2646	1,18
<b>CNTuv*PO</b>	1323	1572	2647	1,13
<b>CNT*PO</b>	1322	1569	2637	1,16

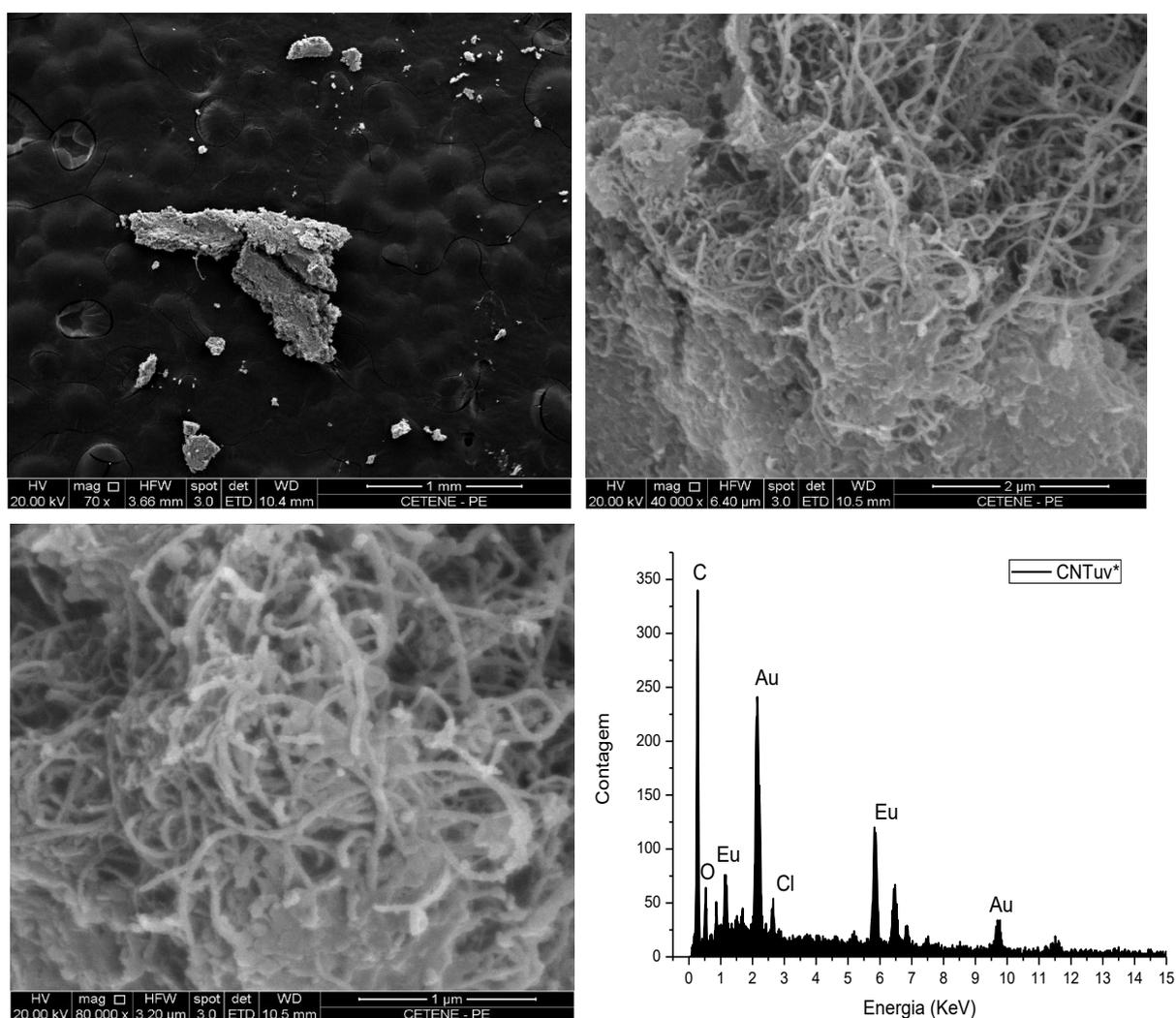
Observa-se, analisando a tabela 27, que todas as amostras apresentam valores acima de 1 para a razão  $I_D/I_G$ , indicando que ocorreu modificação no nanotubo de carbono, conseqüentemente pode-se inferir que houve a formação do complexo. Esses dados eram esperados, uma vez que foi constatado mudanças nos espectros de infravermelho.

Em síntese, pode-se verificar que o material híbrido obtido não é uniforme, havendo regiões em que há mais aglomerados de complexo. No entanto, os nanotubos estão presentes em toda a amostra (como esperado), fato verificado utilizando uma linha de laser que não excitava o complexo presente nos nanotubos marcados.

### **Microscopia Eletrônica de Varredura**

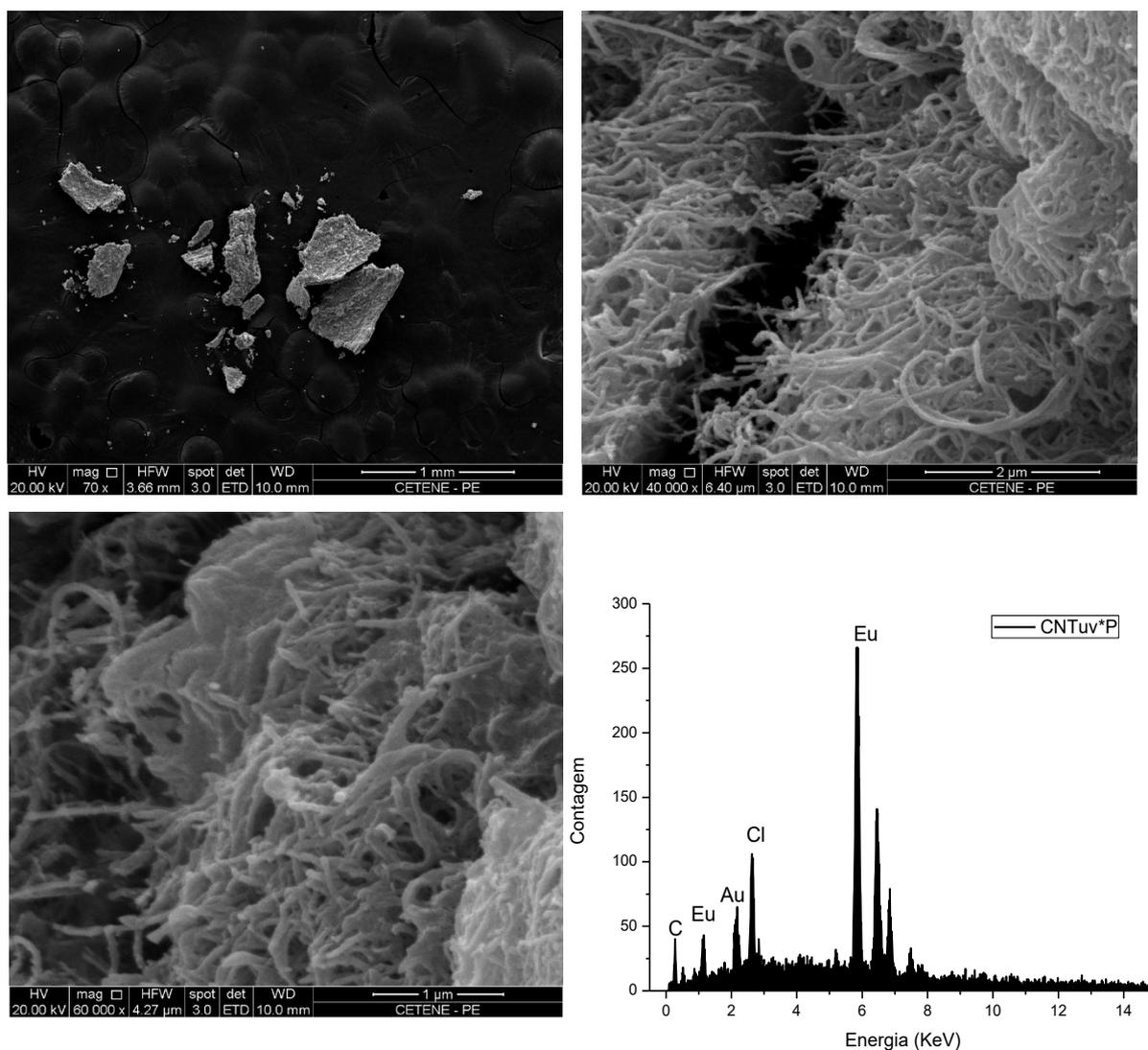
As micrografias apresentadas na figura 70, obtidas por MEV da amostra CNTuv\*, mostram uma morfologia de um conglomerado de complexo e nanotubos. Com uma maior ampliação, percebe-se um possível recobrimento dos nanotubos pelo complexo, mas também são observados pequenos aglomerados. Através do espectro de EDS, mostrado na mesma figura, verifica-se a presença de európio, cloro, oxigênio. Este último elemento pode ser decorrente também da pré-funcionalização dos nanotubos com azida, por rota UV (CNTuv).

**Figura 70:** Imagens de MEV (70x, 40.000x e 80.000x) e espectro de EDS da amostra CNTuv\*.



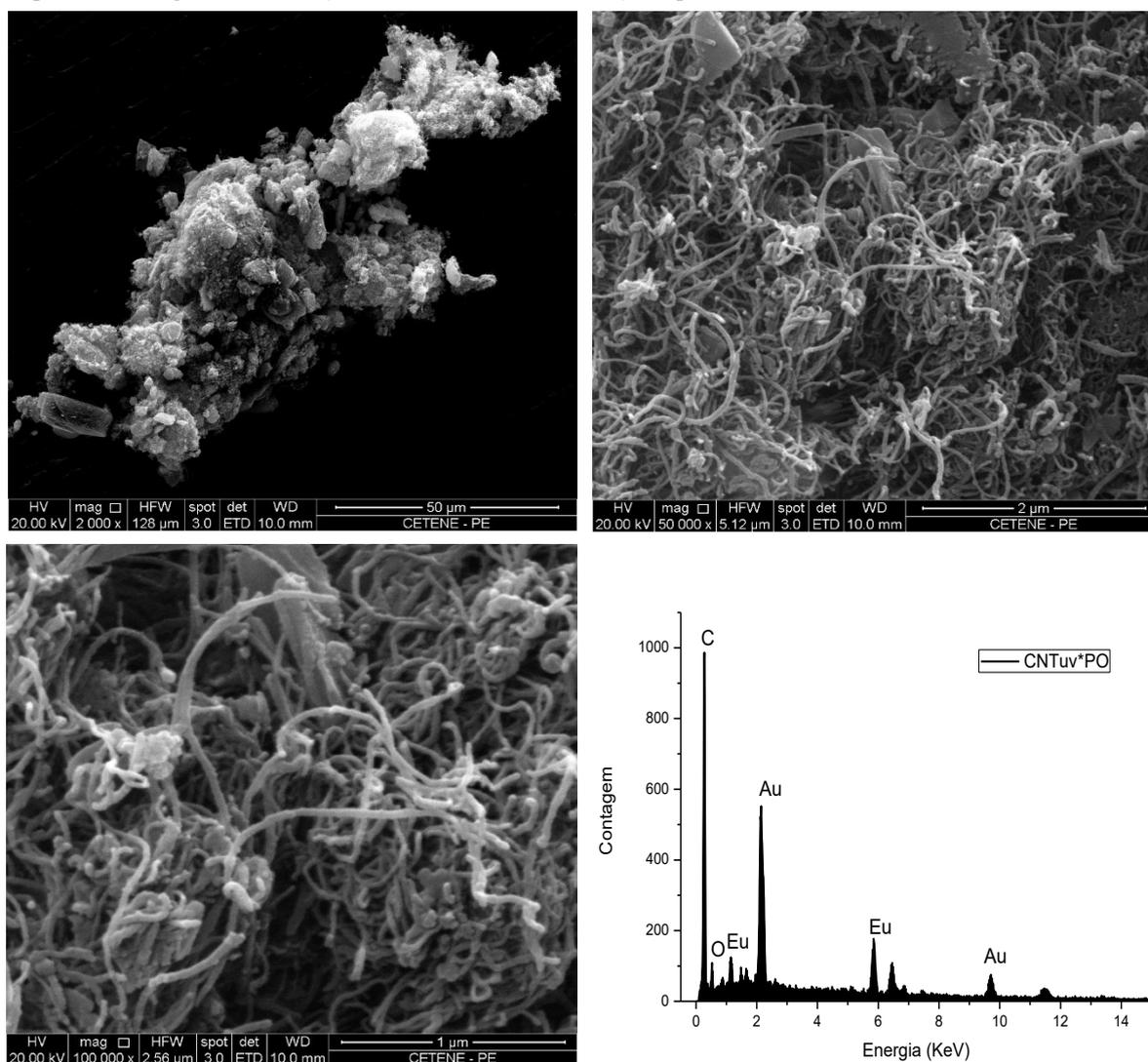
A funcionalização dos nanotubos utilizando refluxo, com nanotubos pré-funcionalizados com grupos  $-\text{COOH}$  e fenantrolina como ligante (amostra CNTuv\*P) resultou num recobrimento dos nanotubos pelo complexo (figura 71). Assim como na amostra CNTuv\*, tem-se um conglomerado de complexo e nanotubos. Comprova-se por EDS a presença de európio e complexação. A amostra ainda apresenta o elemento cloro, sendo um indicativo de nem todo o cloreto de európio reagiu, ou que não foi possível obter uma esfera de coordenação completa no complexo.

**Figura 71:** Imagens de MEV (70x, 40.000x e 80.000x) e espectro de EDS da amostra CNTuv\*P.



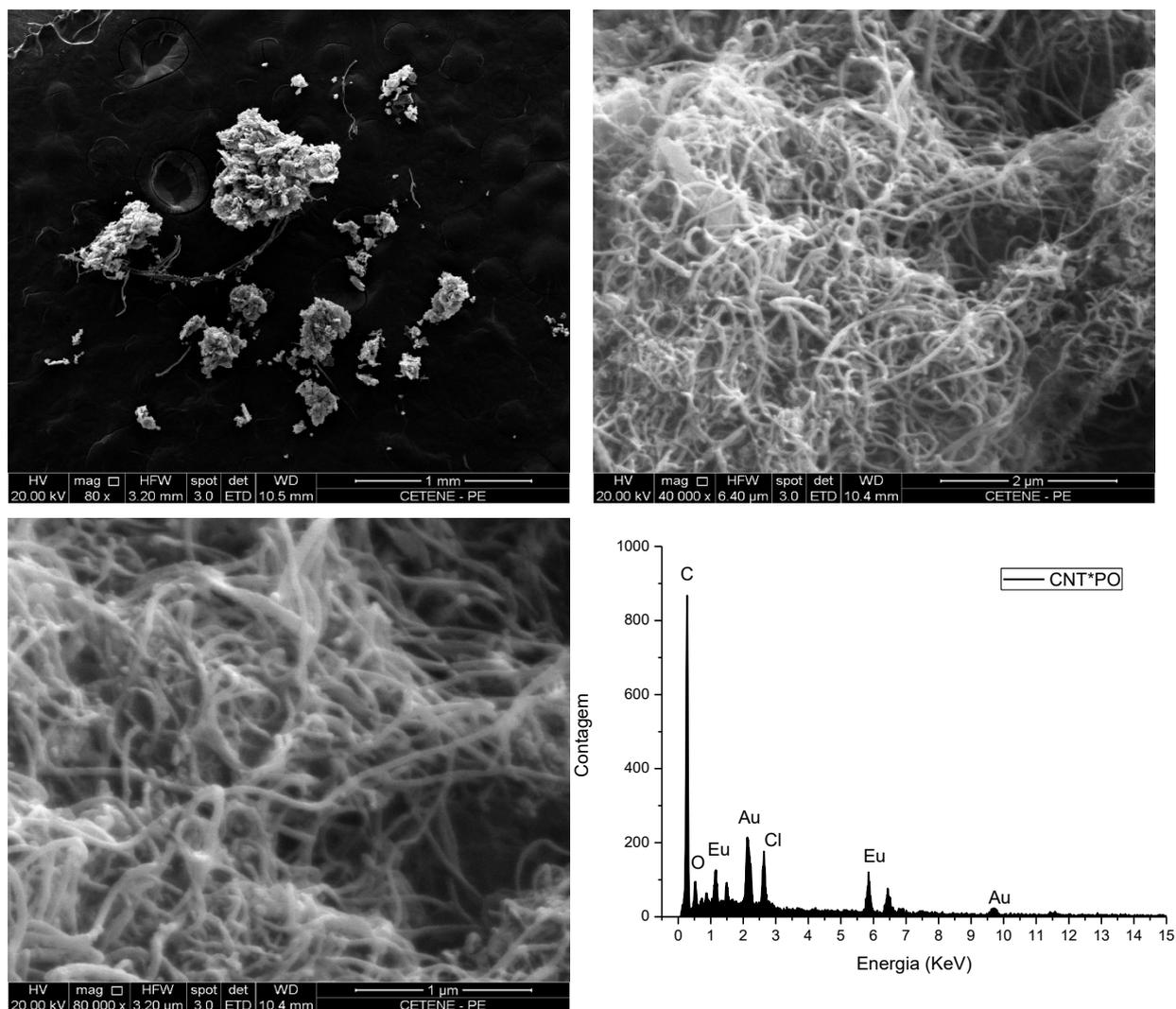
A figura 72 apresenta as micrografias da amostra CNTuv\*PO, com os ligantes fenantrolina e oxadiazol. Pode-se verificar, assim como nas amostras anteriores, a morfologia de um conglomerado de complexo e nanotubos. Com uma maior ampliação, percebe-se um possível recobrimento dos nanotubos pelo complexo. O espectro de EDS não foi possível detectar o elemento cloro, o que indica de fato que a complexação ocorreu mantendo a esfera de coordenação completa, além de poder-se concluir que todo o cloreto de európio reagiu.

**Figura 72:** Imagens de MEV (2.000x, 50.000x e 100.000x) e espectro de EDS da amostra CNTuv\*PO.



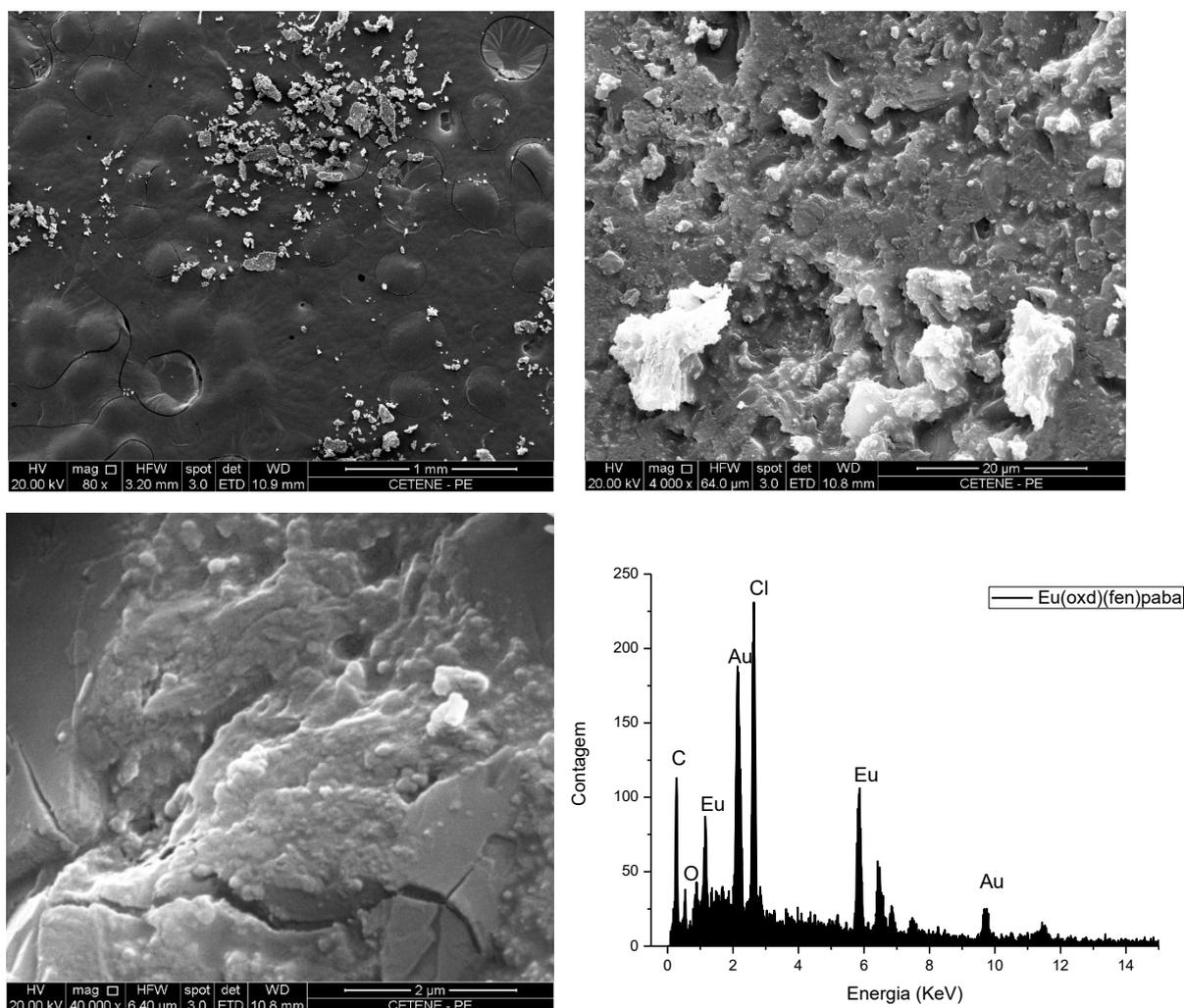
Os nanotubos sem funcionalização prévia, marcados com os ligantes fenantrolina e oxadiazol (amostras CNT\*PO) têm suas micrografias apresentadas na figura 73. Como sugerido pela análise de infravermelho, esses nanotubos também apresentam recobrimento. Novamente identifica-se por EDS a presença de európio, indicando a formação do complexo, como esperado. No entanto, observa-se a presença do cloro, que pode indicar que nem todo o cloreto de európio reagiu.

**Figura 73:** Imagens de MEV (80x, 40.000x e 80.000x) e espectro de EDS da amostra CNT\*PO.



O complexo  $\text{Eu}(\text{oxd})(\text{fen})\text{paba}$ , sintetizado com o precursor da azida utilizada para pré-funcionalizar o nanotubo, apresenta uma morfologia não cristalina (figura 74) e não homogênea (algumas áreas são lisas e outras apresentam porosidade). Pelo EDS verifica-se a presença do európio, carbono e oxigênio, indicando a formação do complexo, como verificado na análise do espectro de infravermelho.

Figura 74: Imagens de MEV (80x, 4.000x e 40.000x) e espectro de EDS do complexo Eu(oxd)(fen)paba.



Em síntese, obteve-se um material híbrido em que há formação de aglomerados de complexo de európio e no interior destes aglomerados observa-se nanotubos de carbono recobertos pelo complexo.

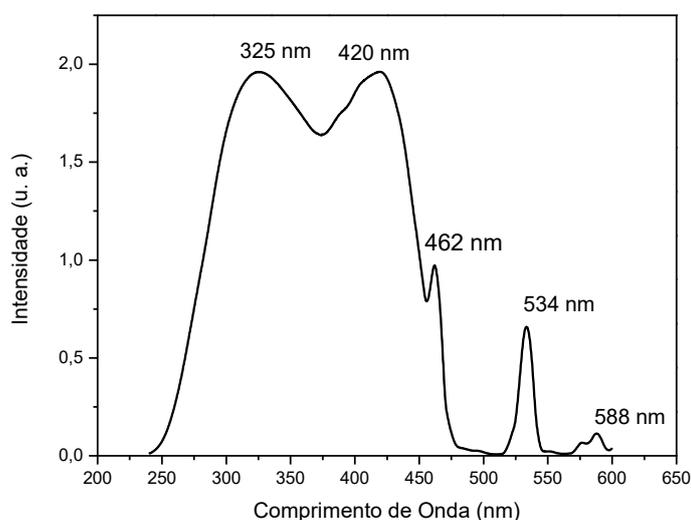
## 4.2.5 Espectroscopia de Luminescência

### *DNCL Obtido por Acoplamento de Marcadores por Substituição*

Inicialmente será apresentada a caracterização do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , utilizado na funcionalização por substituição de moléculas de água, e já estudado na literatura<sup>43,63</sup>.

O espectro de excitação foi realizado para se determinar o comprimento de onda mais eficiente para excitação o íon  $\text{Eu}^{3+}$  no material, e se inferir se o ligante estudado é uma boa “antena”, transferindo energia eficientemente para o íon central ( $\text{Eu}^{3+}$ ) no complexo como DMCL, que poderá resultar em um eficiente DNCL após acoplamento coma parte nanoestruturada. A figura 75 mostra o espectro de excitação do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  na forma sólida, obtido monitorando-se a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , em 612 nm, a 298 K.

**Figura 75:** Espectro de excitação do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , monitorando-se em 612 nm a transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$  (298 K, amostra sólida).

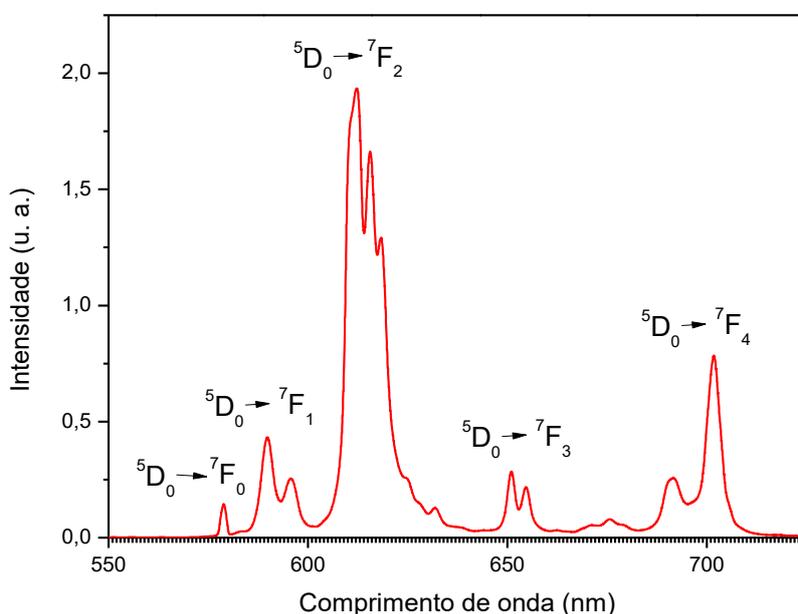


O espectro de excitação apresenta uma banda larga situada entre 240 e 350 nm, apresentando máximos em  $\lambda_{\text{max}} = 325 \text{ nm}$  e  $420 \text{ nm}$ , e demais transições de 350 a 588 nm. A primeira banda está associada à transição  $\pi-\pi^*$  do ligante orgânico, e as demais, atribuídas às transições  $f-f$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , indicando que o processo de transferência de energia não é tão eficiente através deste ligante neste caso, já que a excitação através do ligante tem eficiência comparável com a excitação direta ao íon  $\text{Eu}^{3+}$ , através do nível  ${}^5\text{D}_3$ . As transições de 350 a 588

nm são provenientes do estado  ${}^7F_0$  para os estados excitados  ${}^5D_3$  (420 nm),  ${}^5D_2$  (462 nm),  ${}^5D_1$  (534 nm) e  ${}^5D_0$  (588 nm).

A figura 76 mostra o espectro de emissão do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , no estado sólido, a 298 K, obtido excitando-se o mesmo em 325 nm, conforme determinado pelo espectro de excitação.

**Figura 76:** Espectro de emissão do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , excitado em 325 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).



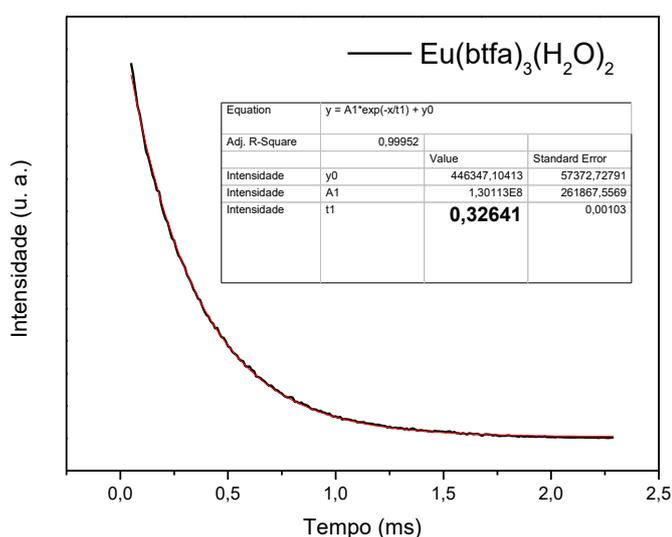
O espectro de emissão do complexo apresenta linhas finas, características de íons lantanídeos em cristais. A figura 76 mostra as transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_j$ , de  $J=0$  a 4, com resolução de 1 nm, obtida com fendas de 0,5 mm, suficiente para resolver desdobramentos Stark. A presença da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  indica que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está em um ambiente de simetria baixa, como  $C_{nv}$ ,  $C_n$  ou  $C_s$ . A existência de uma única linha associada a esta transição (0-0), indica que não há variação significativa do ambiente químico em torno do íon.

O tempo de vida do estado excitado deste marcador fotônico foi medido à temperatura ambiente (298 K), através do monitoramento do decaimento da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , excitando-se a amostra no comprimento de onda mais eficiente (325 nm). A partir do ajuste exponencial de primeira ordem para o decaimento obtido, foi possível determinar o tempo de vida, conforme

mostra a figura 77. Mesmo com a excitação realizada através do ligante, e não diretamente no nível emissor  $^5D_0$ , a curva experimental teve excelente ajuste exponencial (em vermelho, na figura 78), com coeficiente de correlação próximo de 1.

A luminescência do complexo, decorrente da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , apresentou um tempo de vida de 330  $\mu\text{s}$ , coerente com o relatado na literatura (380  $\mu\text{s}$ ). Como a excitação foi feita via ligante, a rigor a medida fornece o tempo de decaimento do DMCL.

**Figura 77:** Curva de decaimento do estado excitado do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , excitado em 325 nm e monitorado em 614 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).

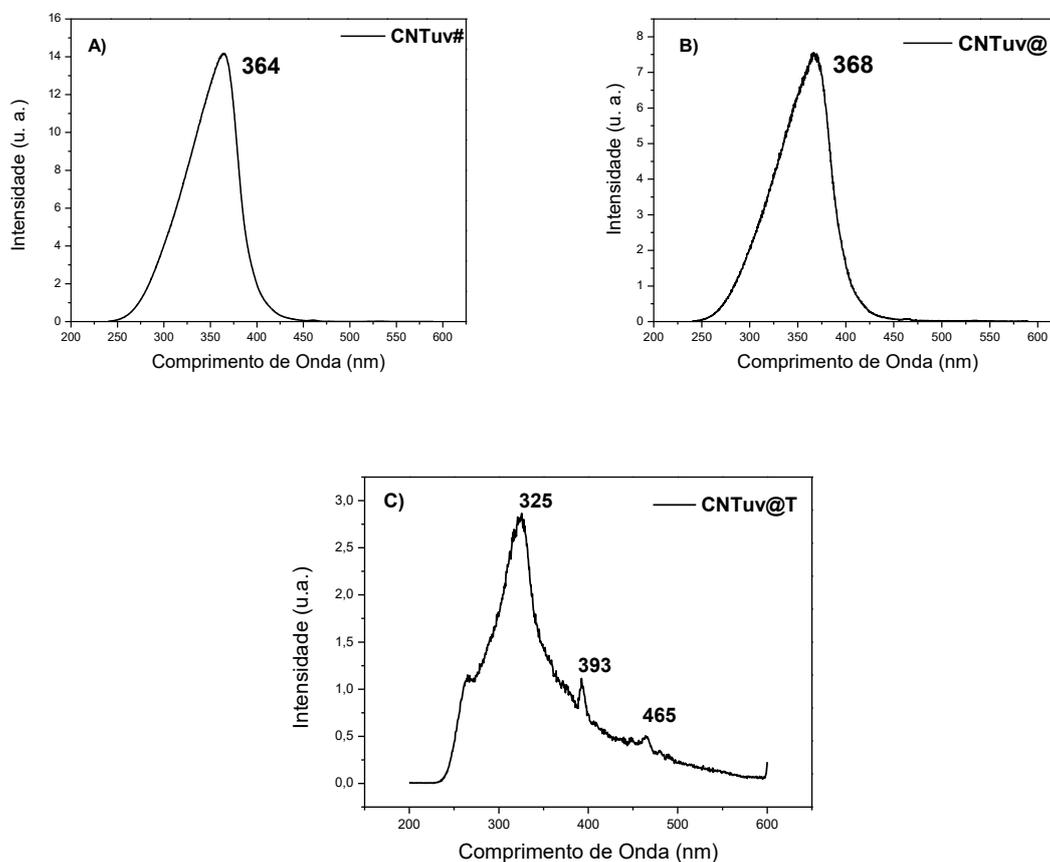


Após esta caracterização por espectroscopia de luminescência do complexo a ser usado como marcador fotônico, serão apresentados a seguir os resultados das propriedades espectroscópicas dos nanotubos marcados por substituição, que caracterizarão o DNCL.

Os espectros de excitação, mostrados na figura 78, apresentam uma banda larga na região de 240 a 400 nm, para as amostras CNTuv#, CNTuv@ e CNTuv@T. No caso das amostras CNTuv# e CNTuv@, apenas essa banda larga está presente, sem a superposição dos picos associados ao lantanídeo que aparecem na amostra CNTuv@T. A presença apenas dessa banda, associada ao ligante, indica que o BTFA está funcionando como excelente “antena”, transferindo de forma eficiente energia para íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Faz-se importante lembrar que, o espectro de excitação do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  puro, apresentou intensas linhas na região de 400-588 nm, atribuídas às transições  $f-f$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , enquanto que nas amostras CNTuv# e CNTuv@,

aqui apresentadas, essas linhas não foram observadas. Como mostrado pelas técnicas de caracterização anteriormente apresentadas, na amostra CNTuv# não ocorre ligação química CNT-complexo, mas há um possível recobrimento homogêneo dos nanotubos pelo complexo, fazendo-se concluir que a interação, provavelmente do tipo *van der Waals*, está contribuindo para uma transferência de energia ligante  $\rightarrow$   $\text{Eu}^{3+}$  mais eficiente, resultando numa melhor antena, agora nanoestruturada.

**Figura 78:** Espectros de excitação das amostras: a) CNTuv#, b) CNTuv@ e c) CNTuv@T, monitorados em 612 nm (amostra sólida, a 298 K).



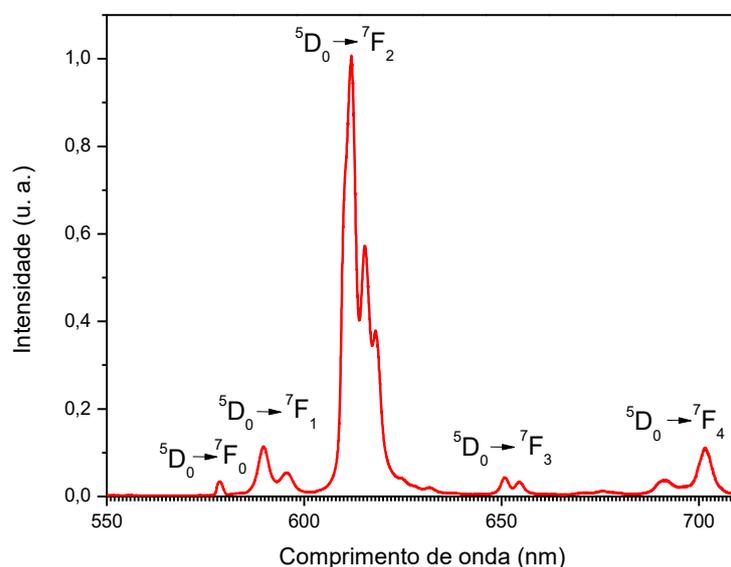
O mesmo que ocorre para a amostra CNTuv#, ocorre para a amostra CNTuv@: os nanotubos também estão recobertos pelo complexo, e o espectro de infravermelho apresenta mudanças, mas não há substituição de moléculas de água. Neste caso, provavelmente as interações entre os grupos funcionais presentes no nanotubo, e os grupos funcionais do

complexo que os recobre, estejam contribuindo para uma melhor transferência de energia ligante  $\rightarrow$   $\text{Eu}^{3+}$ , resultando em uma melhor antena.

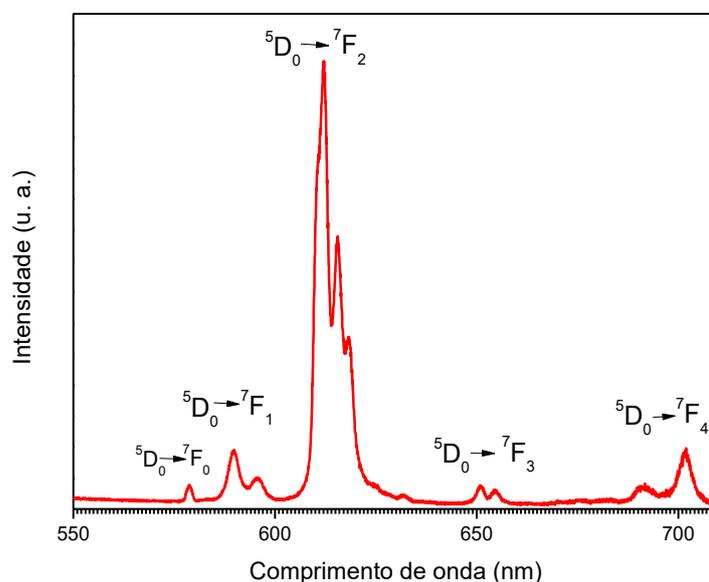
O espectro de excitação da amostra  $\text{CNTuv@T}$  apresenta-se de forma diferente, com linhas atribuídas às transições  $f-f$  do  $\text{Eu}^{3+}$  superpostas à banda associada ao ligante. Este fato pode estar associado a variações estruturais do complexo ao longo do nanotubo. Pelo espectro de infravermelho, verificou-se indícios da substituição de moléculas de água, ou alguma interação química, podendo levar a uma reconfiguração estrutural do complexo, de forma que a transferência de energia dos ligantes para o íon  $\text{Eu}^{3+}$  torne-se menos eficiente.

Os espectros de emissão mostrados nas figuras 79, 80 e 81 foram obtidos a 298 K, com as amostras sólidas, excitadas em seus respectivos comprimentos de onda de máxima eficiência: 364 nm para  $\text{CNTuv\#}$ , 368 nm para  $\text{CNTuv@}$  e 325 nm para  $\text{CNTuv@T}$ .

**Figura 79:** Espectro de emissão da amostra  $\text{CNTuv\#}$ , excitada em 364 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).



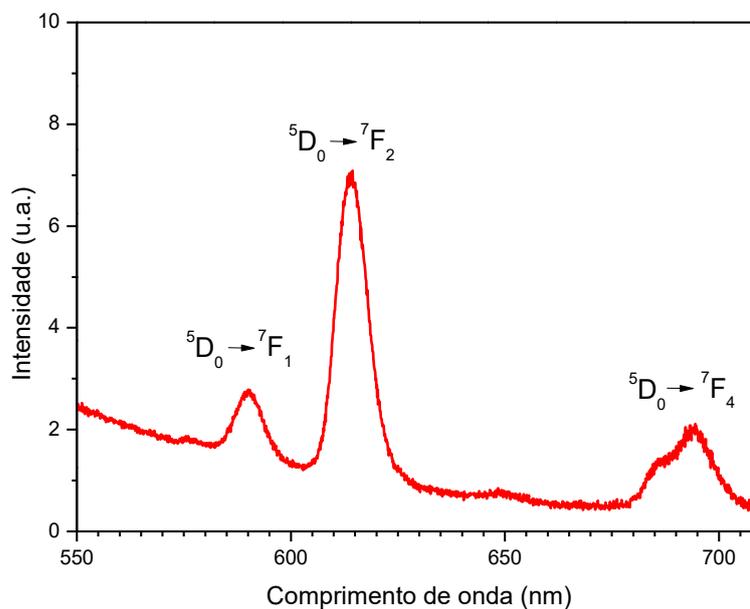
**Figura 80:** Espectro de emissão da amostra CNTuv@ excitada em 368 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).



Em concordância com a análise dos espectros de excitação, os espectros de emissão das amostras CNTuv# e CNTuv@ apresentam linhas finas, características do íon európio em ambientes cristalinos, conforme se observa nas figuras 79 e 80. Os espectros foram registrados com fendas de 0,5 mm, que resultam em resolução espectral de 1 nm, com excelente relação sinal/ruído. O perfil destes espectros é semelhante ao do espectro do complexo puro (sem nanotubos de carbono), indicando não haver mudanças estruturais após recobrimento dos nanotubos.

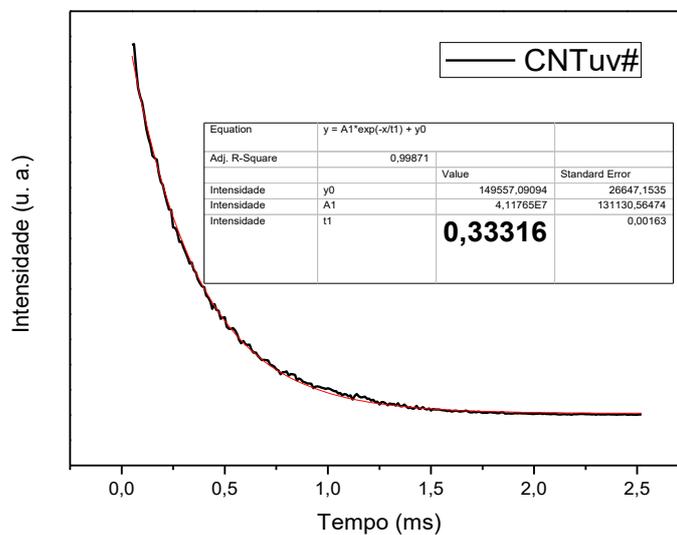
Ao contrário das amostras anteriores, o espectro de emissão do CNTuv@T, apresentado na figura 81, mostra bandas alargadas. Apesar da pior relação sinal/ruído ter levado ao uso de uma fenda maior, de 2,4 mm, que resultou na diminuição da resolução espectral, de 1 nm para 5 nm, esta diminuição não é suficiente para justificar o alargamento observado, que provavelmente está associado à formação de diferentes estruturas ao longo do nanotubo, corroborando com a análise do espectro de excitação.

**Figura 81:** Espectro de emissão da amostra CNTuv@T, excitada em 325 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 5 nm, associada à fenda utilizada (2,4 mm).

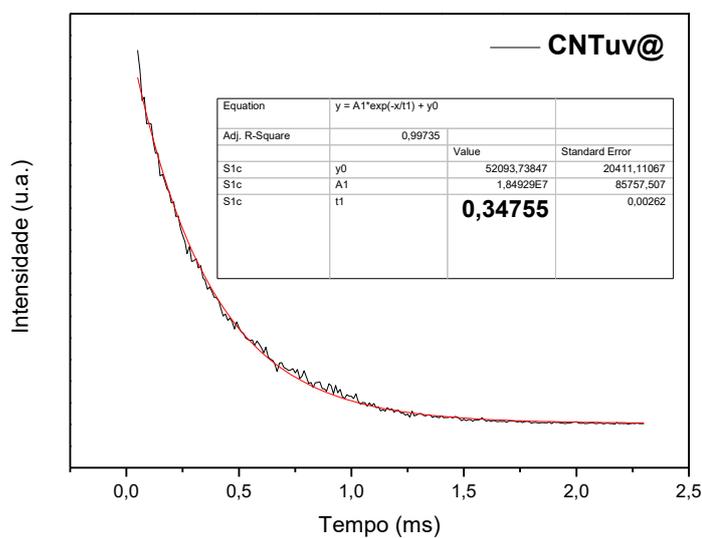


O tempo de vida do estado excitado do marcador fotônico foi medido à temperatura ambiente (298 K), monitorando-se o decaimento da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , com excitação nos comprimentos de onda mais eficientes para cada amostra - os mesmos utilizados nos espectros de emissão. Novamente, como a excitação foi feita via ligante, trata-se, a rigor, do tempo de decaimento do estado excitado do DNCL. As curvas de decaimento e o tempo de vida calculado para as amostras CNTuv#, CNTuv@ e CNTuv@T estão apresentados nas figuras 82, 83 e 84, respectivamente.

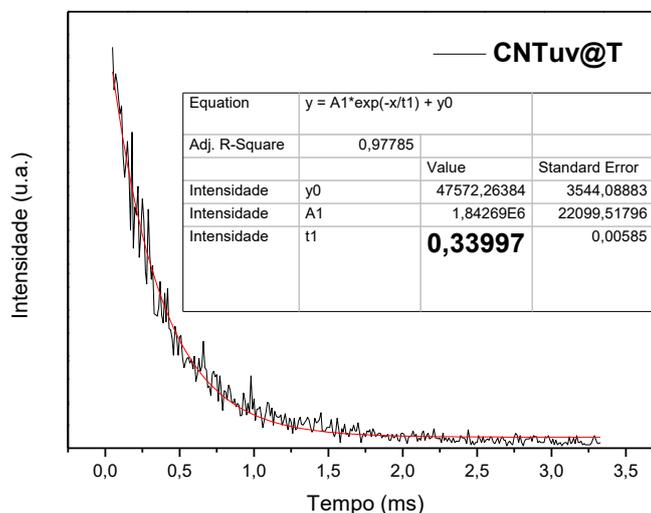
**Figura 82:** Curva de decaimento do estado excitado do marcador, monitorado em 612 nm, na amostra CNTuv#, excitada em 364 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).



**Figura 83:** Curva de decaimento do estado excitado do marcador, monitorado em 612 nm, na amostra CNTuv@ excitada em 368 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).



**Figura 84:** Curva de decaimento do estado excitado do marcador, monitorado em 612 nm, na amostra CNTuv@T excitada em 325 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).



As curvas de decaimento foram bem ajustadas por exponenciais de primeira ordem, com coeficientes de correlação próximo de 1. As amostras obtidas por substituição apresentaram tempos de vida próximos ao do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$ , como mostra a tabela 28.

A partir dos espectros de emissão e curvas de decaimento do estado excitado, para cada amostra foram determinados parâmetros de intensidade  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ) e não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ), dados sobre a população do estado excitado e a eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ), permitindo a avaliação das mesmas como DNCLs. A Tabela 21 apresenta estes parâmetros para as amostras aqui discutidas, em comparação com dados da literatura <sup>43</sup>.

**Tabela 28:** Parâmetros de intensidade, taxas radiativa e não-radiativa, eficiência quântica de emissão e tempo de vida do estado excitado das amostras, em comparação com dados da literatura.

Amostra	$\Omega_2$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$\Omega_4$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$A_{\text{rad}}$ (s <sup>-1</sup> )	$A_{\text{nrad}}$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	$\eta$ (%)
<b>Eu(btfa)<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub></b>	11.6	7.9	469	2594	326	15.3
<b>CNTuv#</b>	14.9	5.2	641	2360	333	<b>21.4</b>
<b>CNTuv@</b>	12.8	4.8	512	2365	348	17.8
<b>CNTuv@T</b>	4.4	4.7	254	2687	340	8.7
<b>Literatura [43]</b>	20.6	3.5	625	2000	380	13

Em todas as amostras, os valores das taxas de decaimento radiativas foram menores do que os valores das taxas não-radiativas, podendo ser resultado de acoplamento vibrônico dos osciladores O-H das moléculas de água do complexo  $\text{Eu}(\text{btfa})_3(\text{H}_2\text{O})_2$  e os nanotubos funcionalizados com  $-\text{COOH}$ .

Dentre as amostras analisadas (incluindo a referência da literatura), CNTuv# é a que apresentou o maior valor para a taxa de decaimento radiativa, e conseqüentemente uma eficiência quântica maior (21.4 %), melhor que no complexo livre, caracterizando-se como o melhor DNCL desta série. Os resultados corroboram para se inferir que a interação está contribuindo para que a transferência de energia para o íon seja mais eficiente, através da formação da antena nanoestruturada.

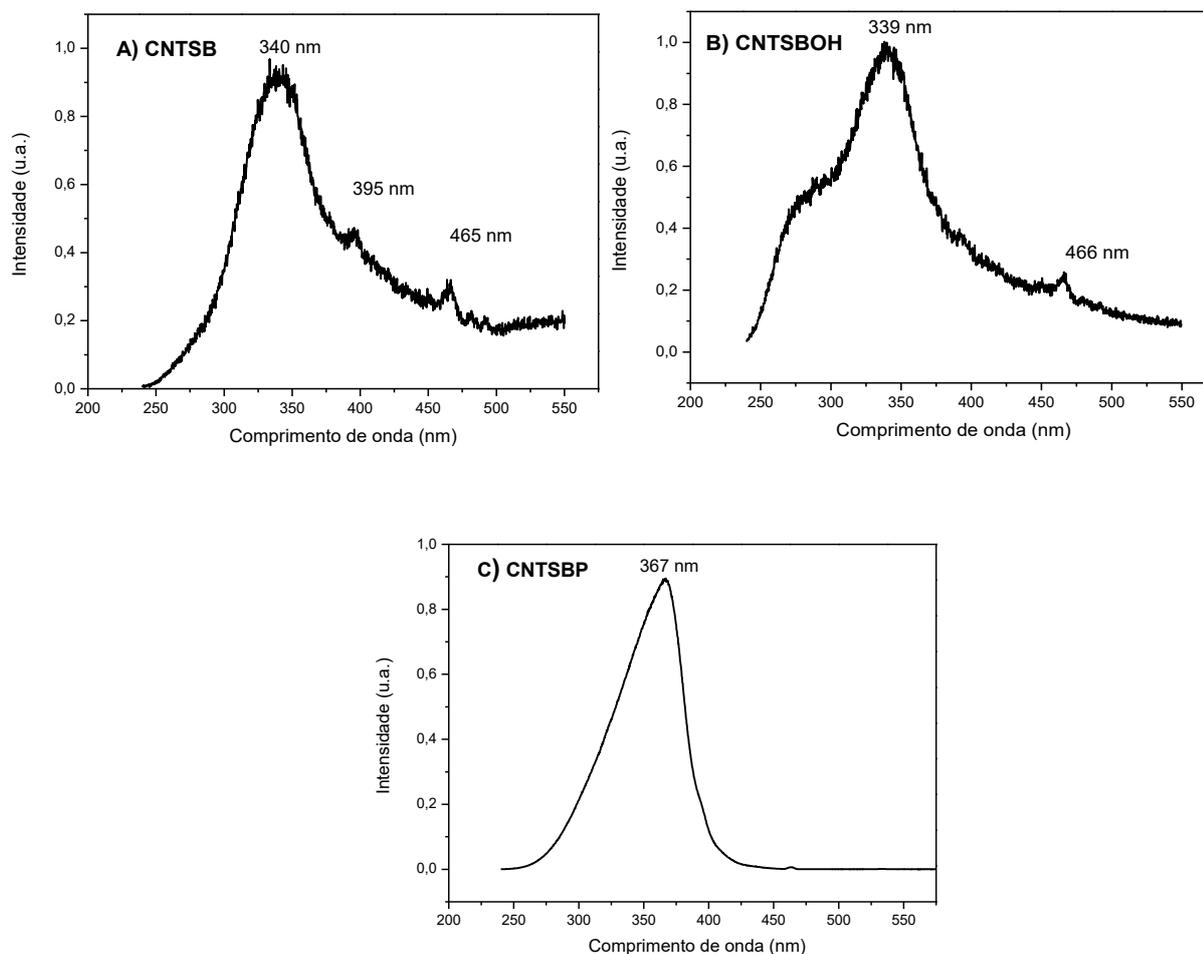
Reforçando dados anteriores, os menores valores de taxa radiativa e eficiência quântica foram obtidos com a amostra CNTuv@T, preparada utilizando-se uma base para a desprotonação do grupo  $-\text{COOH}$ . Apesar de provavelmente ocorrer a substituição de algumas moléculas de água, formando o complexo com o ácido benzoico na superfície do nanotubo, estima-se que essa substituição ocorra em poucos locais, resultando na redução da transferência de energia dos ligantes para o íon, além de possíveis acoplamentos vibrônicos entre os osciladores  $-\text{OH}$  presentes no próprio nanotubo.

Nesta série, as amostras CNTuv# e CNTuv@ resultaram nos melhores DNCLs, e apresentaram os valores do parâmetro  $\Omega_2$ , associado à transição  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , maiores que os do complexo, indicando um possível aumento na polarizabilidade em torno do íon central  $\text{Eu}^{3+}$ .

### ***DNCL Obtido por Acoplamento de Marcadores por Interação Eletrostática***

Da mesma forma que nos espectros de excitação das amostras preparadas pela metodologia anterior, a figura 85 mostra os espectros de excitação dos nanotubos marcados por acoplamento eletrostático: CNTSB, CNTSBOH e CNTSBP, apresentando uma banda larga na região de 240 a 400 nm, associada aos respectivos ligantes utilizados. A amostra CNTSBP apresenta uma banda com excelente relação sinal/ruído, exclusivamente associada aos ligantes, enquanto que as amostras CNTSB e CNTSBOH apresentam linhas atribuídas às transições  $f-f$  do  $\text{Eu}^{3+}$ , superpostas à banda do ligante.

**Figura 85:** Espectros de excitação das amostras: a) CNTSB, b) CNTSBOH e c) CNTSBP, monitorados em 612 nm (amostra sólida, 298 K).

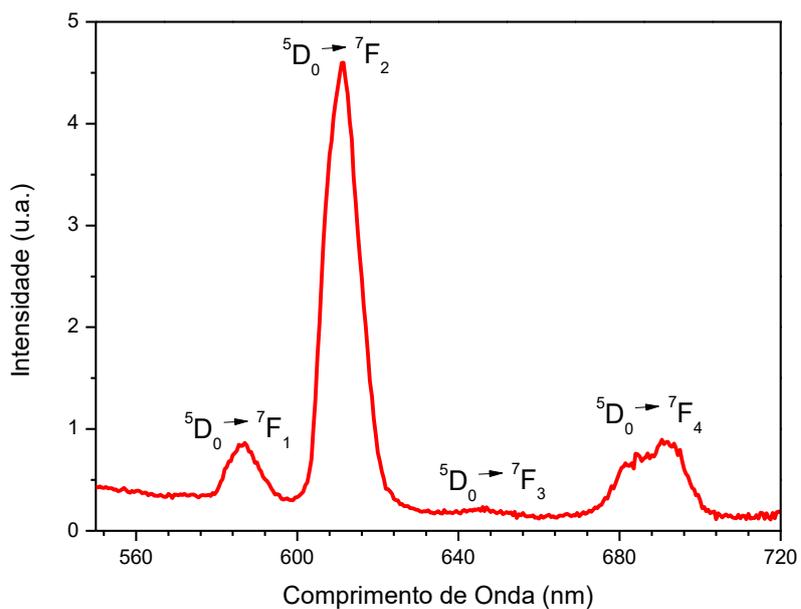


A análise dos espectros de excitação faz destacar o nanotubo marcado CNTSBP como um bom DNCL, em que os ligantes funcionaram como eficientes antenas na transferência de energia para o íon  $\text{Eu}^{3+}$ , corroborando com as outras análises, em que se comprovou a formação do complexo pelo espectro de infravermelho correspondente. Sabe-se que o BTFA e a fenantrolina são excelentes ligantes em complexos com lantanídeos, e estes resultados confirmam o papel complementar dos mesmos nesses complexos, em que o BTFA atua como antena eficiente na transferência de energia para o íon, e a o-fenantrolina completa a esfera de coordenação em torno do íon, atuando como heterobiaril na substituição das moléculas de água restantes, que atuariam negativamente como osciladores  $-\text{OH}$ .

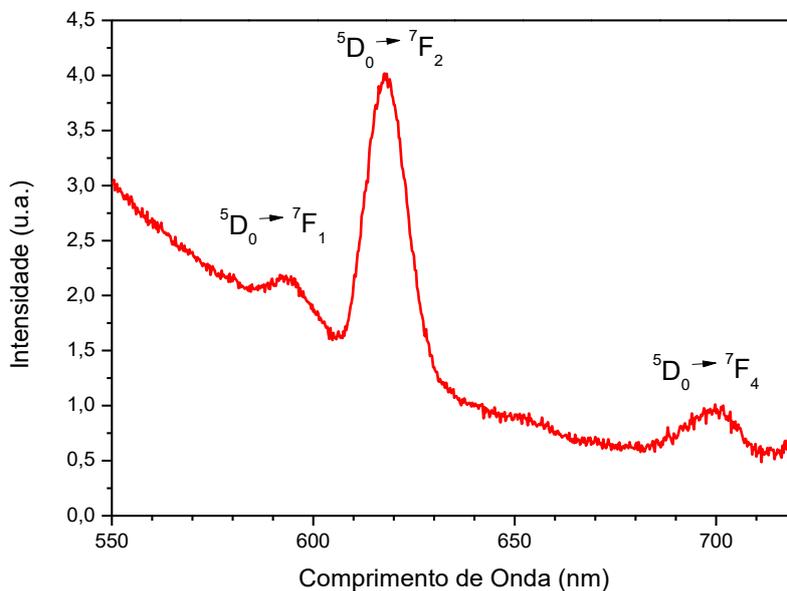
Os espectros de emissão mostrados nas figuras 86, 87 e 88 foram registrados a 298 K, com as amostras sólidas, excitando-as em seus respectivos comprimentos de onda de máxima eficiência: 396 nm para CNTSB; 339 nm para CNTSBOH e 367 nm para CNTSBP.

As subdivisões menores da escala do eixo x indicam a resolução espectral associada à fenda utilizada na medida, escolhida em função da relação sinal/ruído de cada caso.

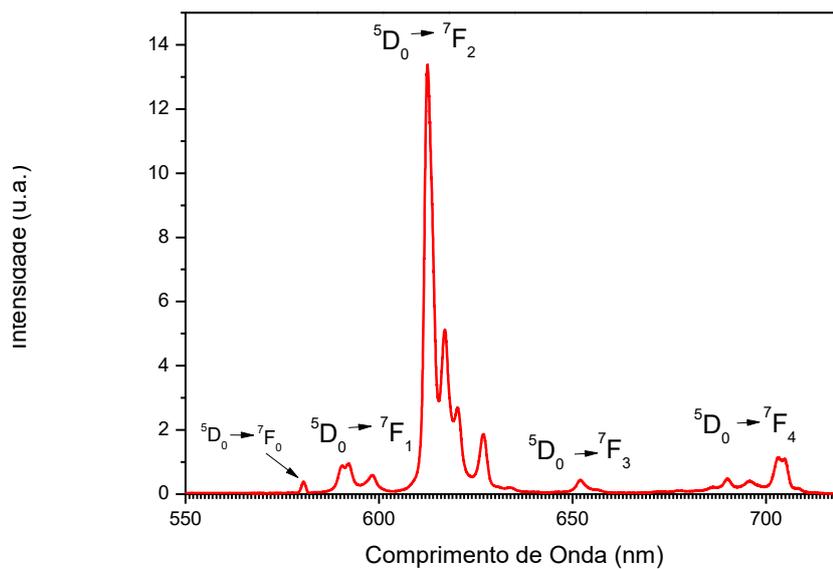
**Figura 86:** Espectro de emissão da amostra CNTSB, excitada em 396 nm. As divisões menores, no eixo x, indicam a resolução espectral, de 8 nm, associada à fenda utilizada (3,8 mm).



**Figura 87:** Espectro de emissão da amostra CNTSBOH, excitada em 339 nm. As divisões menores, no eixo x, indicam a resolução espectral, de 10 nm, associada à fenda utilizada (4,8 mm).



**Figura 88:** Espectro de emissão da amostra CNTSBP, excitada em 339 nm. As divisões menores, no eixo x, indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).



O espectro de emissão das amostras CNTSB e CNTSBOH apresentam bandas alargadas, em contraste com o espectro da amostra CNTSBP, com linhas finas, que permite a observação do desdobramento dos  $2J+1$  níveis Stark em cada banda.

Parte desse alargamento está relacionado com fatores extrínsecos, pelo fato das duas primeiras amostras apresentarem luminescência bem menor que a terceira, fazendo-se necessário uma maior abertura da fenda para registro do espectro das mesmas, e resultando numa resolução uma ordem de grandeza menor, conforme pode-se observar no eixo x dos espectros, onde se representou a largura de banda de detecção, associada à resolução espectral, com subdivisões, calculadas a partir da fenda utilizada em cada aquisição, e com base na dispersão espectral da grade do espectrômetro utilizado, conforme descrito anteriormente.

Considera-se também que parte do alargamento observado também ocorra, provavelmente, associado à formação de diferentes estruturas ao longo do nanotubo, corroborando com resultados de outras técnicas.

É possível se observar, em concordância com a análise do espectro de excitação, que a amostra CNTSBP apresenta as transições característica do íon európio, com linhas finas típicas de uma vizinhança cristalina, semelhante ao do complexo puro, sem nanotubos de carbono.

A presença da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  indica que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está em um ambiente de simetria baixa, como  $C_{nv}$ ,  $C_n$  ou  $C_s$ , e a presença, em alta resolução, de um único pico da mesma, indica que não há variação estrutural relevante, em torno do íon. Esta conclusão está associada à função de sonda espectroscópica, comumente explorada pelo fato de se tratar de uma transição de  $J=0$  para  $J=0$ , resultando em uma única linha ( $2J+1$ ) associada a cada vizinhança química.

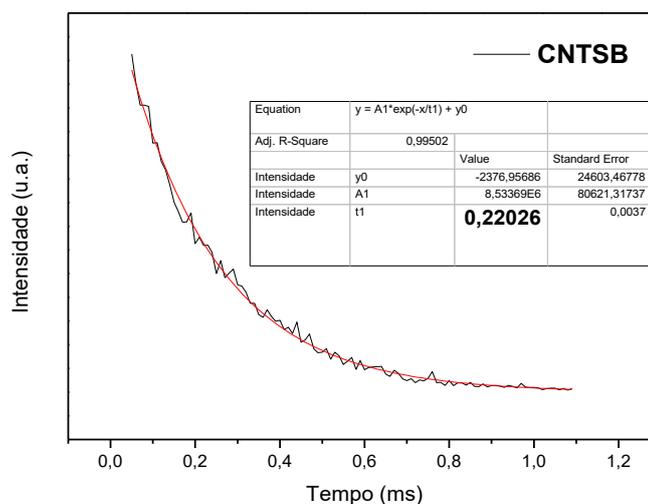
A dificuldade de detecção da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  nos espectros das mostras CNTSB e CNTSBOH pode estar relacionada com a fenda usada nestas medidas, que resultou em largura de banda espectral de detecção maior que a largura da transição. Esta limitação foi imposta pela baixa relação sinal/ruído nessas amostras.

Esses espectros serão futuramente repetidos, na tentativa de se utilizar fontes de excitação com intensidade que permita o registo de todos os espectros com a mesma fenda de detecção, e, portanto, mesma resolução. Será analisado se é possível se observar, utilizando-se maior resolução, o desdobramento dos níveis Stark, nas amostras em que não foram observados, para conclusões mais precisas.

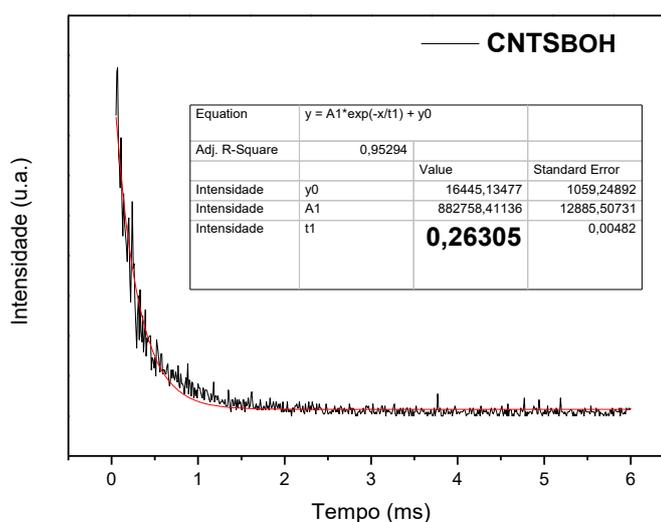
O tempo de vida do estado excitado do marcador fotônico foi medido à temperatura ambiente (298 K), monitorando-se o decaimento da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , com excitação nos comprimentos de onda mais eficientes para cada amostra - os mesmos utilizados nos espectros

de emissão. Novamente, como a excitação foi feita via ligante, trata-se, a rigor, do tempo de decaimento do estado excitado do DNCL. As curvas de decaimento e os tempos de vida do estado excitado, calculados para as amostras CNTSB, CNTSBOH e CNTSBP, são apresentados nas figuras 89, 90 e 91, respectivamente.

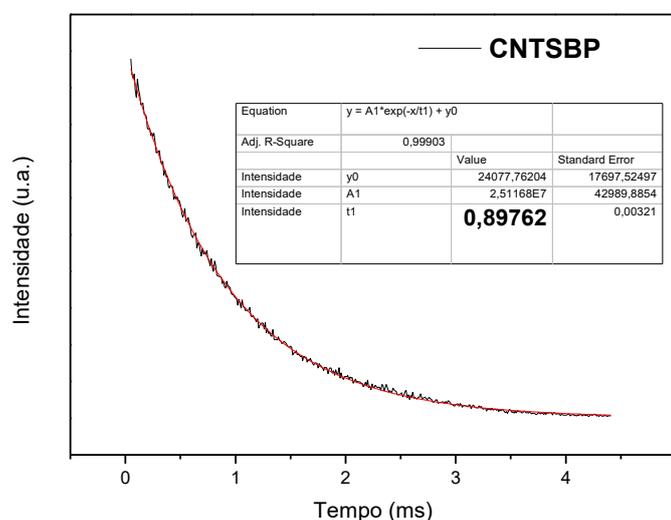
**Figura 89:** Curva de decaimento do estado excitado do marcador, monitorado em 612 nm, na amostra CNTSB, excitada em 325 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).



**Figura 90:** Curva de decaimento do estado excitado do marcador, monitorado em 612 nm, na amostra CNTSBOH, excitada em 325 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).



**Figura 91:** Curva de decaimento do estado excitado do marcador, monitorado em 612 nm, na amostra CNTSBP, excitada em 325 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).



As curvas de decaimento foram bem ajustadas por exponenciais de primeira ordem, com coeficientes de correlação próximo de 1. O tempo de vida do estado excitado nas amostras CNTSB e CNTSBOH é considerado baixo, enquanto que o tempo de vida de CNTSBP é quase quatro vezes maior, conforme mostrado na tabela 29. Este fato está relacionado com a eficiência com que a fenantrolina substitui as moléculas de água no complexo das amostras CNTSBP, conforme verificado pelo espectro de infravermelho.

A tabela 29 mostra que, ao contrário dos nanotubos com marcadores acoplados por substituição, todos os nanotubos marcados por acoplamento eletrostático apresentam taxa de decaimento radiativo maior do que a taxa de decaimento não-radiativo. No caso da amostra CNTSBP, o rendimento quântico é de quase 60%, indicando a eficiente inclusão do ligante fenantrolina, eliminando os osciladores O-H da primeira esfera de coordenação do complexo, que afetariam diretamente a intensidade da luminescência e a eficiência do DNCL.

**Tabela 29:** Parâmetros espectroscópicos para os nanotubos marcados por acoplamento eletrostático.

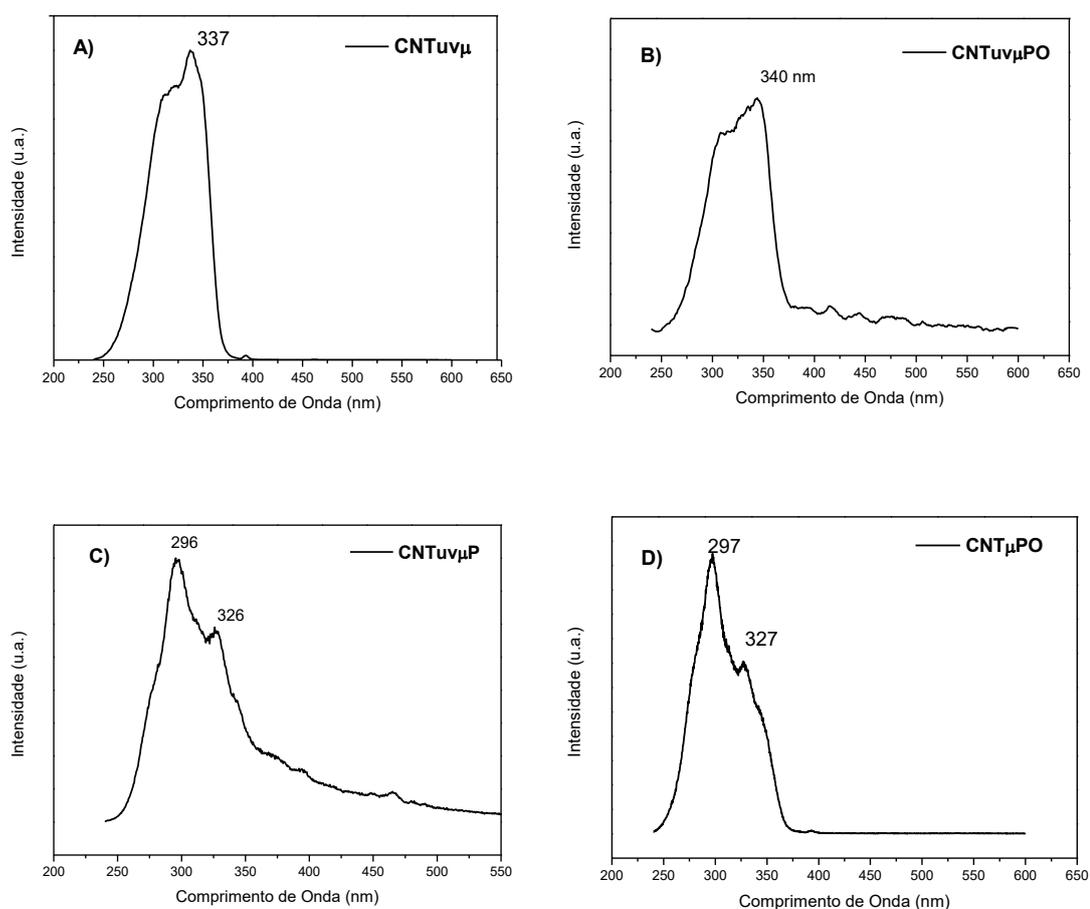
Amostra	$\Omega_2$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$\Omega_4$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$A_{rad}$ (s <sup>-1</sup> )	$A_{nrad}$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau$ ( $\mu$ s)	$\eta$ (%)
CNTSB	8.7	6.5	419	4121	220	9,2
CNTSBOH	52.3	34.2	2084	1717	263	<b>54.8</b>
CNTSBP	17.0	6.3	662	452	898	<b>59.5</b>
Eu(btfa) <sub>3</sub> fen(4)	14.5	4.5	589	569	870	50

Nesta série, as amostras CNTSBP e CNTSBOH resultaram nos melhores DNCLs, e a primeira apresenta uma grande relação  $\Omega_2/\Omega_4$  nos seus espectros, indicando um possível aumento da polarizabilidade em torno do  $\text{Eu}^{3+}$  nesse ambiente químico.

### ***DNCL Obtido por Acoplamento de Marcadores Assistido por Micro-ondas***

Os espectros de excitação dos DNCLs obtidos por acoplamento de marcadores ao CNT via micro-ondas encontram-se na figura 92. Através desses espectros, pôde-se identificar a presença do ligante atuando como antena no DNCL, pela presença de uma banda larga situada entre 240 e 350 nm, associada à transição  $\pi-\pi^*$  inerente ao mesmo, indicando uma eficiente transferência de energia para íon  $\text{Eu}^{3+}$ , já que os espectros foram registrados monitorando-se a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  desse íon.

**Figura 92:** Espectros de excitação das amostras: a) CNT $\mu\text{v}\mu$ , b) CNT $\mu\text{v}\mu\text{PO}$ , c) CNT $\mu\text{v}\mu\text{P}$ , d) CNT $\mu\text{PO}$ , monitorados em 612 nm (amostras sólidas, a 298 K).



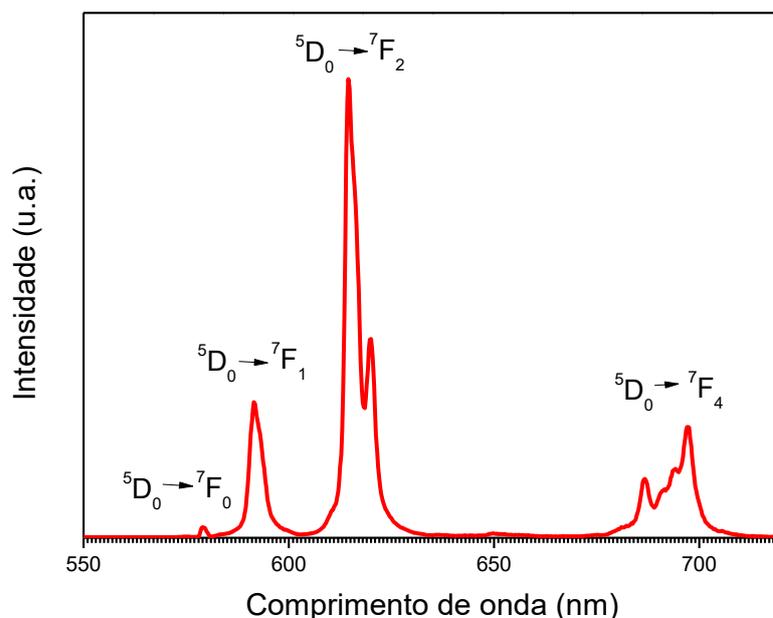
Os comprimentos de onda de máxima luminescência, obtidos nesses espectros, estão listados na tabela 30. O espectro de excitação da amostra CNT $\mu$ P não foi mostrado na figura 92, porque foi interrompido prematuramente devido a problemas experimentais.

**Tabela 30:** Máxima eficiência de excitação para cada DNCL com acoplamento de marcadores assistido por micro-ondas.

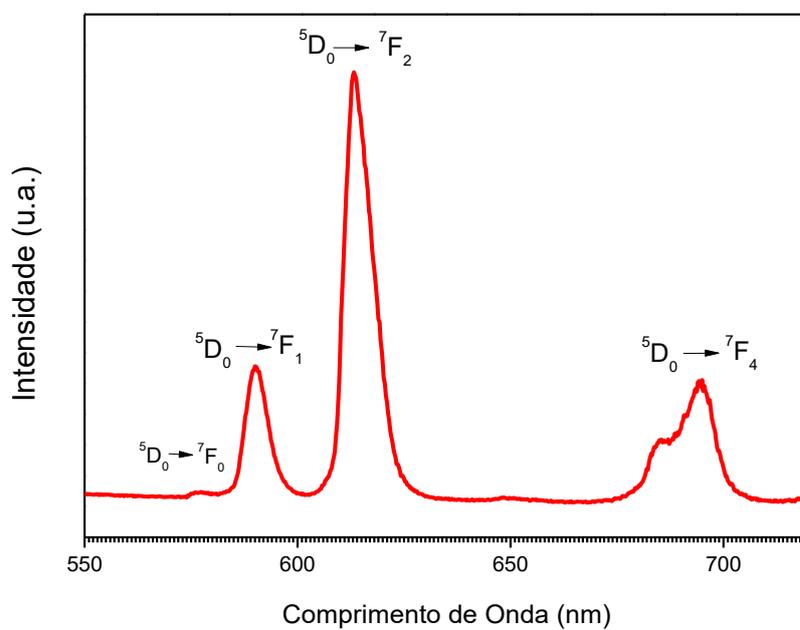
Amostra	Máximo de luminescência (nm)
CNT $\mu$ v $\mu$	337
CNT $\mu$ v $\mu$ PO	340
CNT $\mu$ v $\mu$ P	296
CNT $\mu$ PO	297
CNT $\mu$ P	294

Os espectros de emissão mostrados nas figuras 93-97 a seguir, foram registrados sob excitação nesses respectivos comprimentos de onda, com as amostras sólidas, a 298 K.

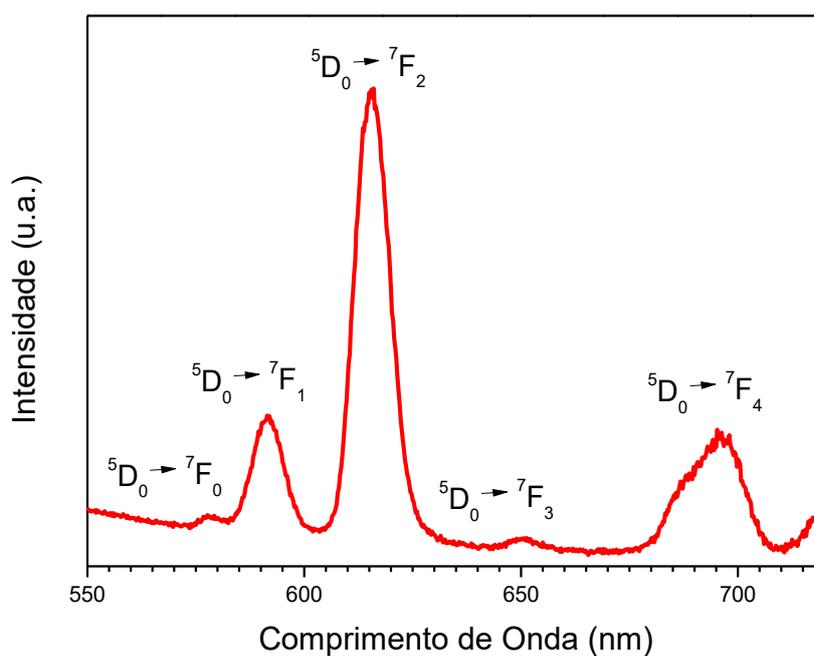
**Figura 93:** Espectro de emissão da amostra CNT $\mu$ v $\mu$  excitada em 337 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).



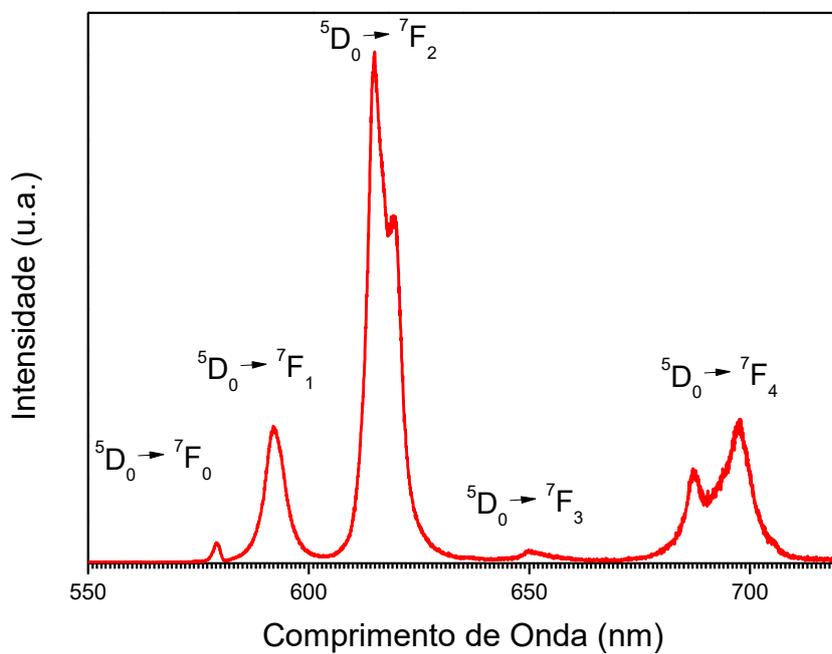
**Figura 94:** Espectro de emissão da amostra CNTuvμPO excitada em 340 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).



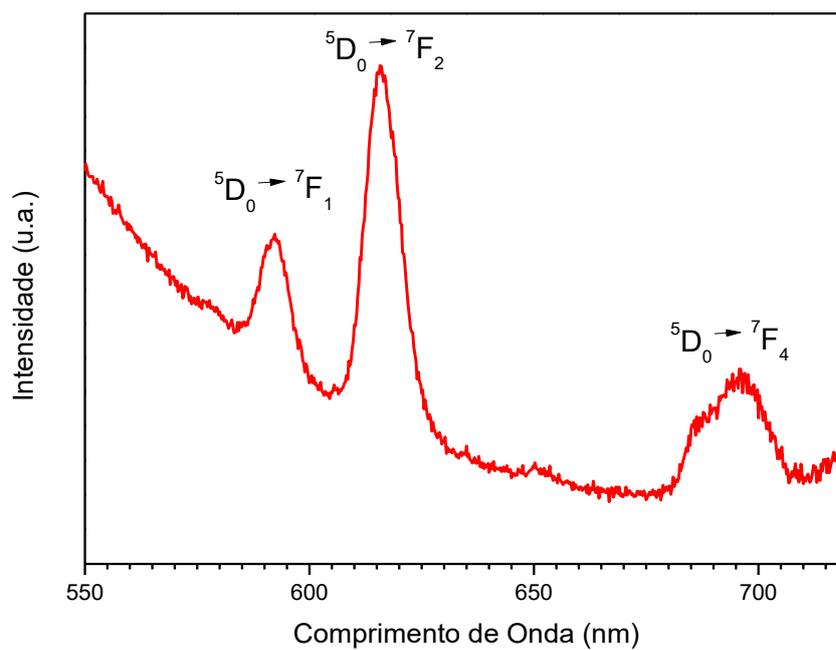
**Figura 95:** Espectro de emissão da amostra CNTuvμP excitada em 296 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 5 nm, associada à fenda utilizada (2,4 mm).



**Figura 96:** Espectro de emissão da amostra CNT $\mu$ PO excitada em 297 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).



**Figura 97:** Espectro de emissão da amostra CNT $\mu$ P excitada em 294 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 5 nm, associada à fenda utilizada (2,4 mm).

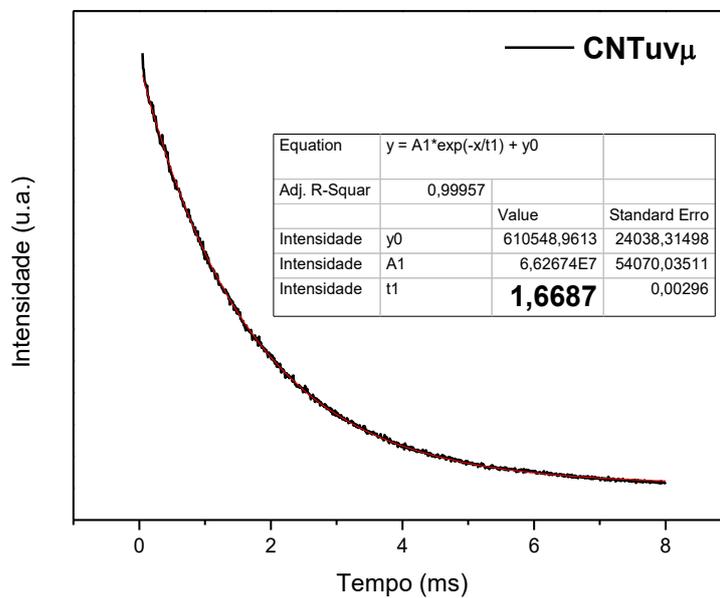


O espectro de emissão de CNTuv $\mu$  apresenta linhas finas, com transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  quase imperceptível, da mesma forma que no cloreto de európio policristalino, mas pelas análises anteriores, pode-se deduzir que houve complexação com as moléculas de ácido benzoico, presentes nos nanotubos funcionalizados previamente.

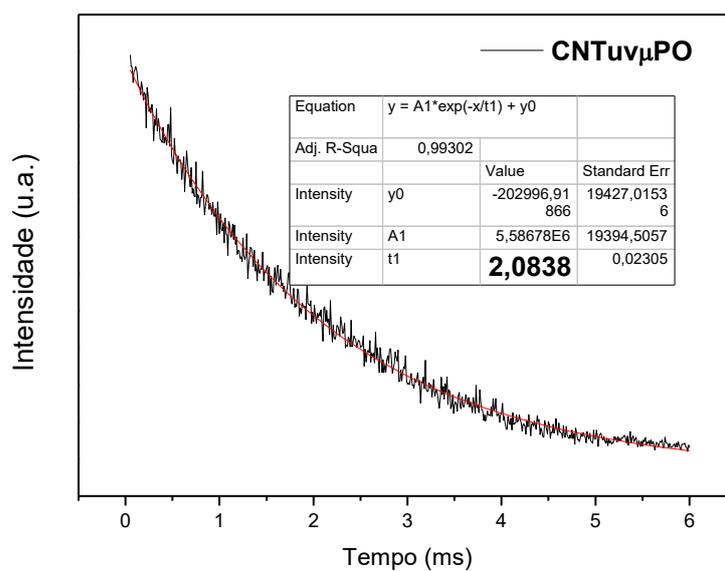
Todas as amostras de nanotubos submetidas a acoplamento assistido por micro-ondas, com ou sem pré-funcionalização assistida por UV (CNTuv $\mu$ PO, CNTuv $\mu$ P, CNT $\mu$ PO e CNT $\mu$ P), apresentaram alargamento das bandas de emissão, mesmo com o espectro registrado com resolução de 1 nm (CNTuv $\mu$ PO), quando comparadas com a amostra sem os ligantes fenantrolina e oxadiazol (CNTuv $\mu$ ), sugerindo a formação de diferentes estruturas ao longo dos nanotubos. Comparando-se os espectros das amostras contendo os ligantes fenantrolina e oxadiazol (CNTuv $\mu$ PO e CNT $\mu$ PO), ambos registrados com a mesma resolução espectral (1 nm), percebe-se um maior alargamento das bandas no espectro da amostra com pré-funcionalização assistida por UV (CNTuv $\mu$ PO). Na amostra CNT $\mu$ PO, ainda pode-se identificar um desdobramento Stark da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , e a presença mais definida da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , indicando uma variação estrutural maior ao longo dos nanotubos pré-funcionalizados, numa formação do complexo cobrindo os nanotubos, conforme a análise por infravermelho.

O tempo de vida do estado excitado dos complexos foi medido à temperatura ambiente (298 K), monitorando-se o decaimento da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , com excitação nos mesmos comprimentos de onda utilizados nos espectros de emissão, os mais eficientes para cada amostra. As curvas de decaimento e os tempos de vida calculados para as amostras CNTuv $\mu$ PO, CNTuv $\mu$ P, CNT $\mu$ PO e CNT $\mu$ P são apresentados nas figuras 98 a 102.

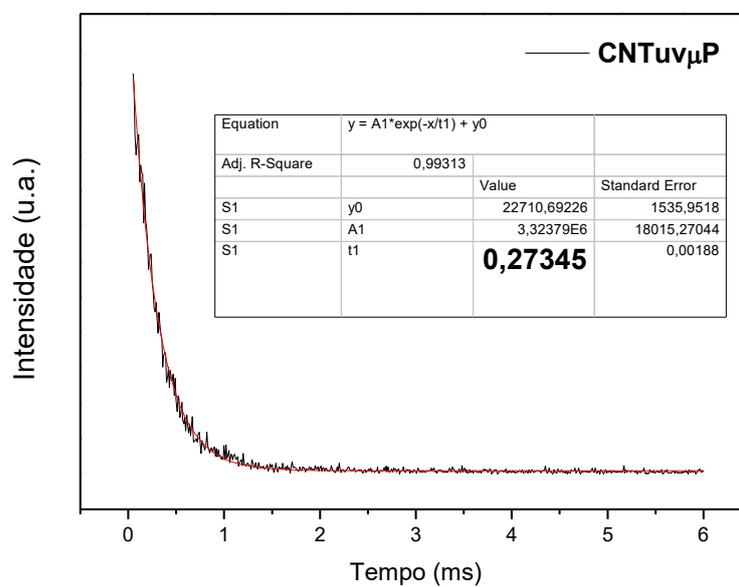
**Figura 98:** Curva de decaimento para a amostra CNTuv $\mu$ , excitada em 337 nm e monitorada em 612 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).



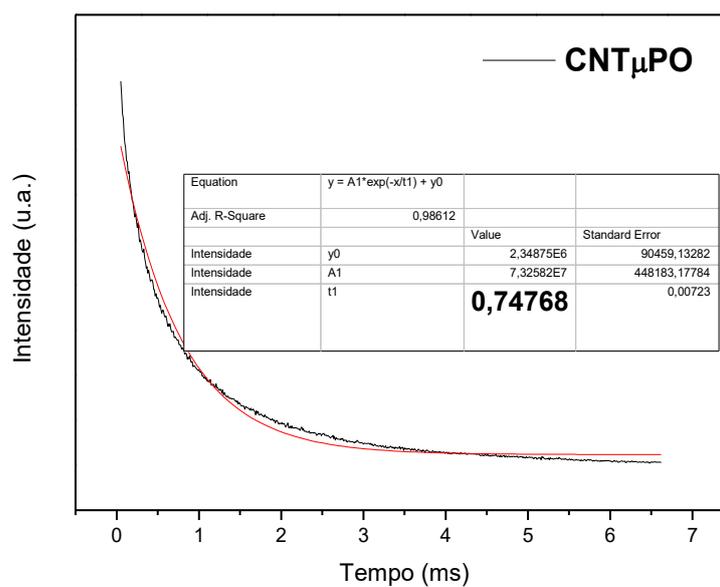
**Figura 99:** Curva de decaimento para a amostra CNTuv $\mu$ PO excitada em 340 nm e monitorada em 612 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).



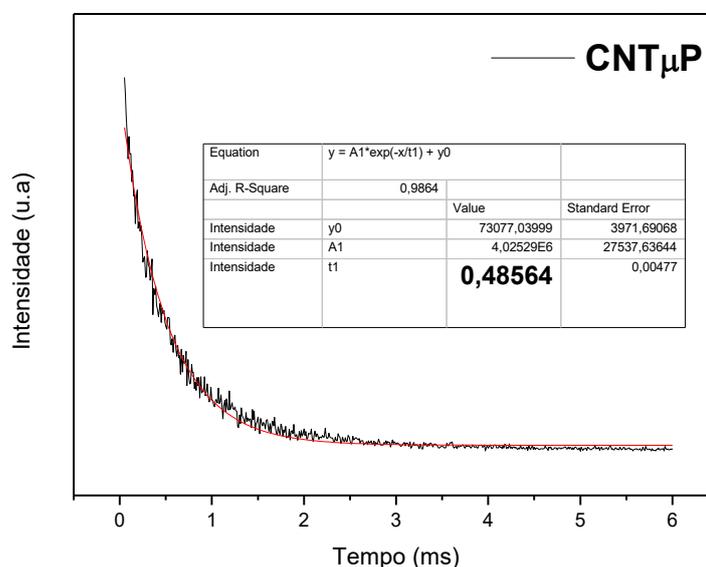
**Figura 100:** Curva de decaimento para a amostra CNTuv $\mu$ P excitada em 296 nm e monitorada em 612 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).



**Figura 101:** Curva de decaimento para a amostra CNT $\mu$ PO excitada em 297 nm e monitorada em 612 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).



**Figura 102:** Curva de decaimento para a amostra CNT $\mu$ P excitada em 294 nm e monitorada em 612 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho).



A partir dos espectros de emissão e curvas de decaimento do estado excitado de cada amostra desta série, foram determinados os tempos de vida do estado excitado ( $\tau$ ), parâmetros de intensidade  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ), não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ) e eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ). A Tabela 31 apresenta estes parâmetros para esta série de DNCLs obtidos por acoplamento assistido por micro-ondas.

Através da análise da tabela 31, pode-se observar que, para todas as amostras, o parâmetro de intensidade  $\Omega_2$  apresenta valor próximo do  $\Omega_4$ , indicando pouca variação da polarizabilidade em torno do  $\text{Eu}^{3+}$  dentre essas amostras.

As amostras CNTuv $\mu$ PO, CNTuv $\mu$  e CNT $\mu$ PO, foram as que apresentaram as maiores eficiências quânticas de emissão, comportando-se como melhores DNCLs obtidos por acoplamento assistido por micro-ondas. A amostra CNTuv $\mu$ PO, pré-funcionalizada com azida assistida por UV, além de apresentar tempo de vida do estado excitado de 2 ms, maior que do complexo puro (sem nanotubos), sintetizado pela mesma metodologia (1,8 ms), apresentou uma eficiência quântica de emissão de 64 %, o único maior que da amostra CNTuv $\mu$ . Essas duas últimas amostras apresentaram valores das taxas radiativas maiores do que das taxas não-radiativas, indicativo de que a presença de água, identificada nos espectros de absorção no

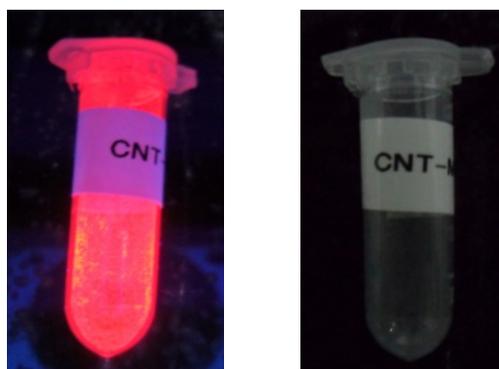
infravermelho, deve estar relacionada à higroscopicidade do KBr, não se tratando de água de coordenação, que induziria decaimentos não-radiativos via osciladores O-H.

**Tabela 31:** Parâmetros espectroscópicos para nanotubos marcados por acoplamento assistido por micro-ondas.

Amostra	$\Omega_2$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$\Omega_4$ ( $10^{-20}$ cm <sup>2</sup> )	$A_{rad}$ (s <sup>-1</sup> )	$A_{nrad}$ (s <sup>-1</sup> )	$\tau$ ( $\mu$ s)	$\eta$ (%)
CNTuv $\mu$	7.1	6.9	366.4	232.8	1669	61
CNTuv $\mu$ PO	5.6	5.8	307.4	172.4	2084	64
CNTuv $\mu$ P	5.7	5.6	303.4	3354	273	8
CNT $\mu$ PO	7.8	8.2	406.7	930.8	748	30
CNT $\mu$ P	2.5	3.1	172.6	1887	486	8

A figura 103 mostra a luminescência decorrente da conversão UV-visível pelo DNCL aqui desenvolvido: a amostra CNTuv $\mu$ PO, que apresentou o maior tempo de vida do estado excitado ( $> 2$  ms) e eficiência quântica de emissão (64%).

**Figura 103:** Luminescência do DNCL CNTuv $\mu$ PO sob excitação UV, comparada com o CNT não marcado.

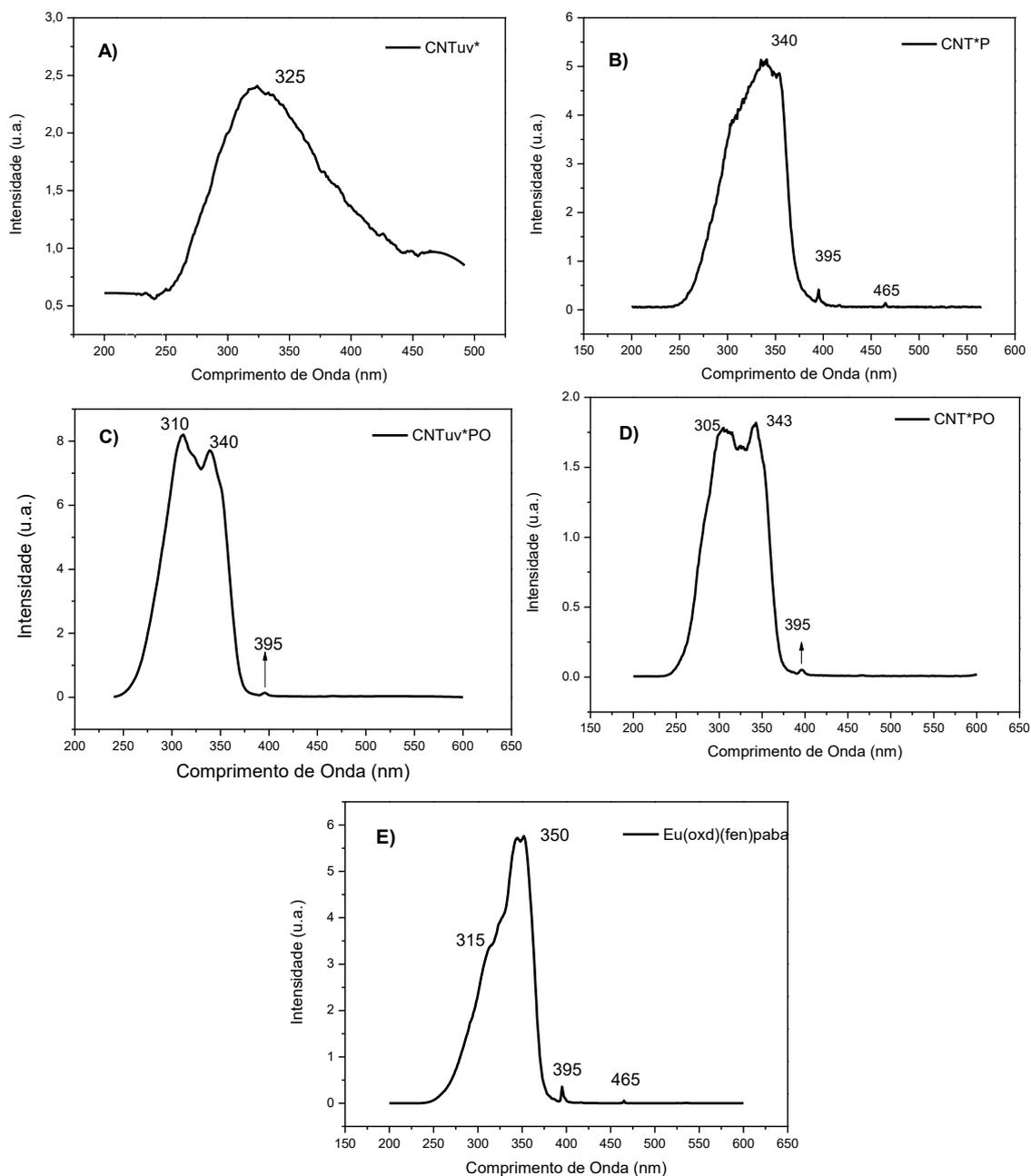


Pela alta luminescência visivelmente detectável, associada a uma alta eficiência quântica e longo tempo de decaimento do estado excitado, e pelos baixos valores das taxas não-radiativas, indicativo da blindagem da primeira esfera de coordenação quanto a moléculas de água, elegeu-se o DNCL CNTuv $\mu$ PO para os primeiros testes em organismos aquáticos, descritos no tópico 4.6.

### DNCL obtido por Acoplamento de Marcadores por Refluxo

Os espectros de excitação dos DNCLs obtidos por acoplamento de marcadores ao CNT utilizando refluxo encontram-se na figura 104.

**Figura 104:** Espectros de excitação das amostras: a) CNTuv\*, b) CNTuv\*P, c) CNTuv\*PO, d) CNT\*PO, e) Eu(oxd)(fen)paba, monitorados em 612 nm (298 K).



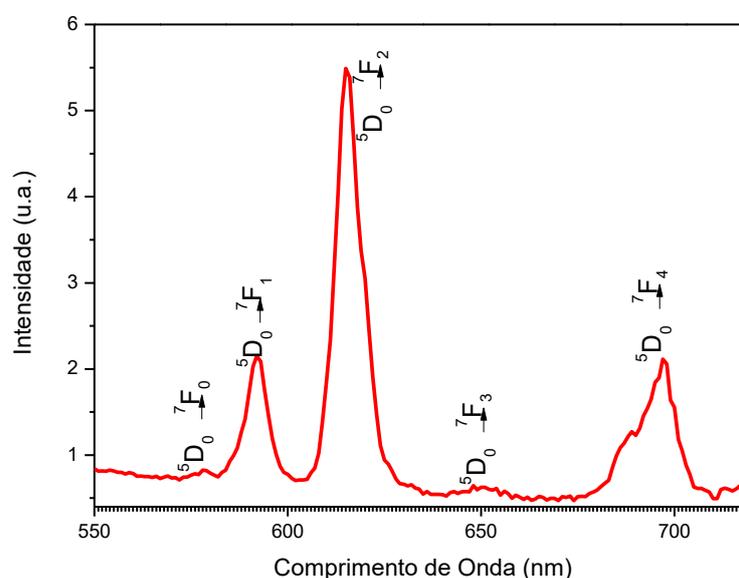
Analisando os espectros de excitação pôde-se identificar a presença dos ligantes atuando como antena no DNCL, pela presença de uma banda larga situada entre 240 e 350 nm, associada à transição  $\pi-\pi^*$  inerente a esses ligantes. Isto indica que os ligantes estão transferindo de forma eficiente energia para íon  $\text{Eu}^{3+}$ , já que os espectros foram registrados monitorando-se a transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  desse íon, mas em alguns casos, observa-se também uma discreta excitação direta do íon  $\text{Eu}^{3+}$ , através dos níveis  $^5\text{L}_6$  (395 nm) e  $^5\text{D}_2$  (465 nm). Os comprimentos de onda de máxima luminescência, obtidos nesses espectros, estão listados na tabela 32, e os espectros de emissão mostrados nas figuras 105-109 a seguir, foram registrados sob excitação nesses respectivos comprimentos de onda, com as amostras sólidas, a 298 K.

**Tabela 32:** Máxima eficiência de excitação para cada amostra obtida utilizando refluxo.

Amostra	Máximo de luminescência (nm)
<b>CNTuv*</b>	325
<b>CNTuv*P</b>	340
<b>CNTuv*PO</b>	340
<b>CNT*PO</b>	343
<b>Eu(oxd)(fen)paba</b>	350

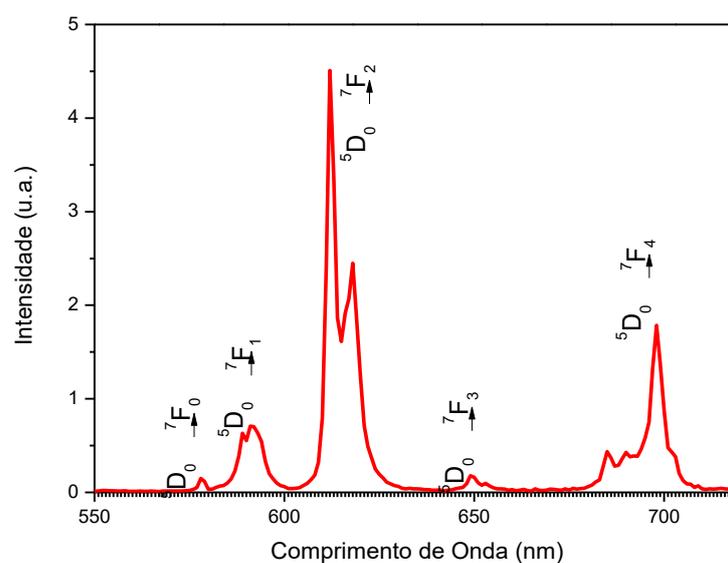
O espectro de emissão de CNTuv\*, mostrado na figura 105, apresenta linhas alargadas mesmo sendo registrado com resolução de 1 nm, com a transição  $^5\text{D}_0 - ^7\text{F}_3$  muito fraca. O alargamento sugere a presença de diferentes estruturas ao longo dos nanotubos.

**Figura 105:** Espectro de emissão da amostra CNTuv\* excitada em 325 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).

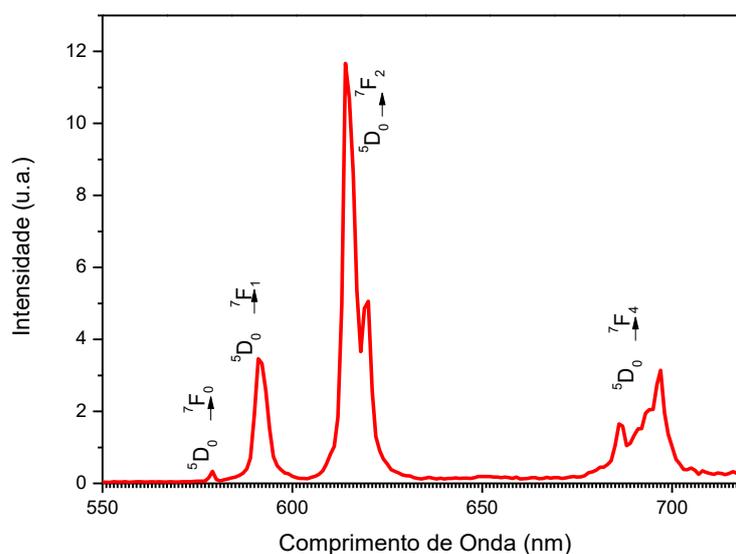


Todas as demais amostras obtidas utilizando refluxo, com ou sem pré-funcionalização, apresentam linhas finas. O espectro de emissão da amostra CNTuv\*P, mostrado na figura 107, apresenta a transição  ${}^5D_0$ - ${}^7F_4$  mais intensa que a  ${}^5D_0$ - ${}^7F_1$  (dipolo magnético), sugerindo que foi formado um poliedro de coordenação levemente distorcido e próximo de uma geometria com centro de inversão.

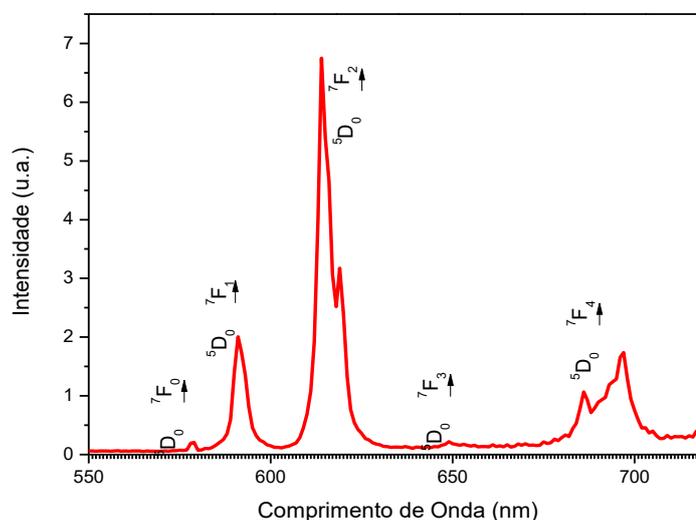
**Figura 106:** Espectro de emissão da amostra CNTuv\*P excitada em 340 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).



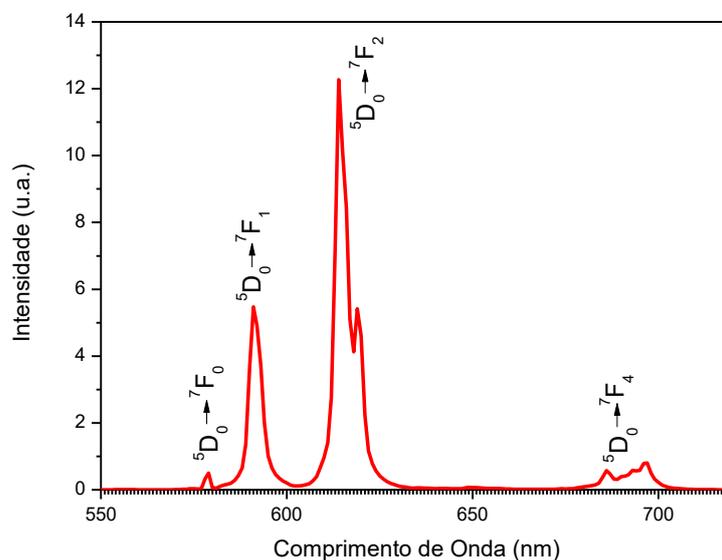
**Figura 107:** Espectro de emissão da amostra CNTuv\*PO excitada em 340 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).



**Figura 108:** Espectro de emissão da amostra CNT\*PO excitada em 343 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).



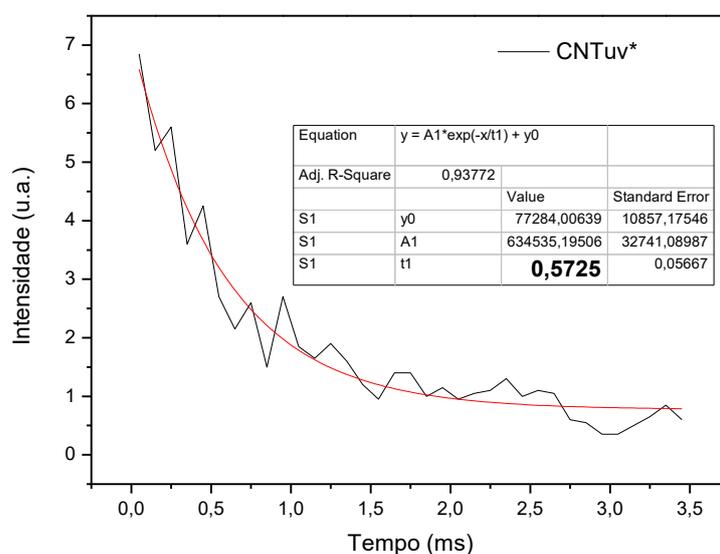
**Figura 109:** Espectro de emissão do complexo Eu(oxd)(fen)paba excitada em 350 nm. As divisões menores no eixo x indicam a resolução espectral, de 1 nm, associada à fenda utilizada (0,5 mm).



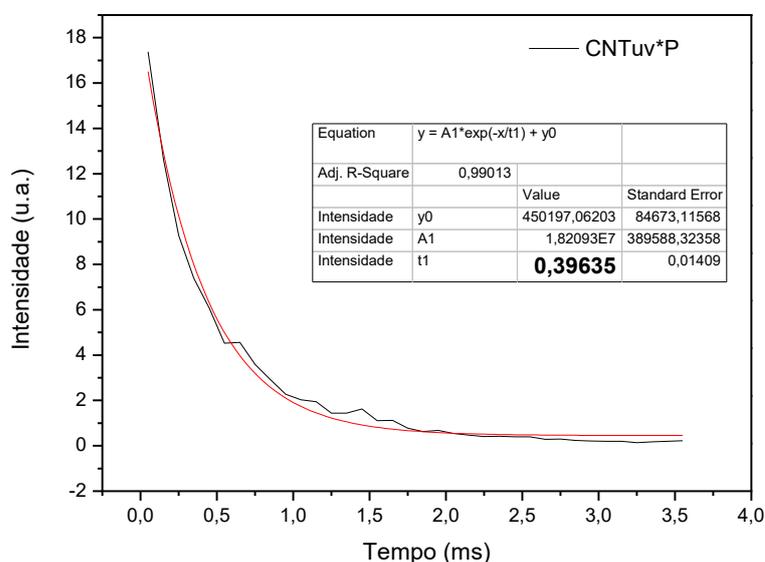
Os espectros de emissão das demais amostras, apresentados nas figuras 107, 108 e 109 acima, mostram os picos característicos da emissão do európio, sendo possível observar a transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ , indicando que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está em um ambiente de simetria baixa, como  $C_{nv}$ ,  $C_n$  ou  $C_s$ .

O tempo de vida do estado excitado dos complexos foi medido à temperatura ambiente (298 K), monitorando-se o decaimento da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , com excitação nos mesmos comprimentos de onda utilizados nos espectros de emissão, os mais eficientes para cada amostra. As curvas de decaimento e os tempos de vida calculados para as amostras CNTuv\*, CNTuv\*P, CNTuv\*PO, CNT\*PO e Eu(oxd)(fen)paba são apresentados nas figuras 110 a 114.

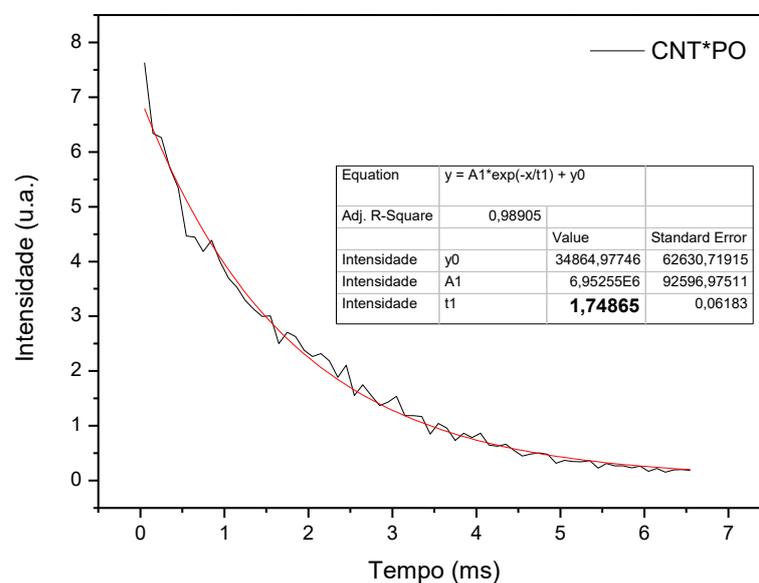
**Figura 110:** Curva de decaimento do estado excitado  ${}^5D_0$ , do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em CNTuv\* excitado em 325 nm e monitorado em 612 nm.



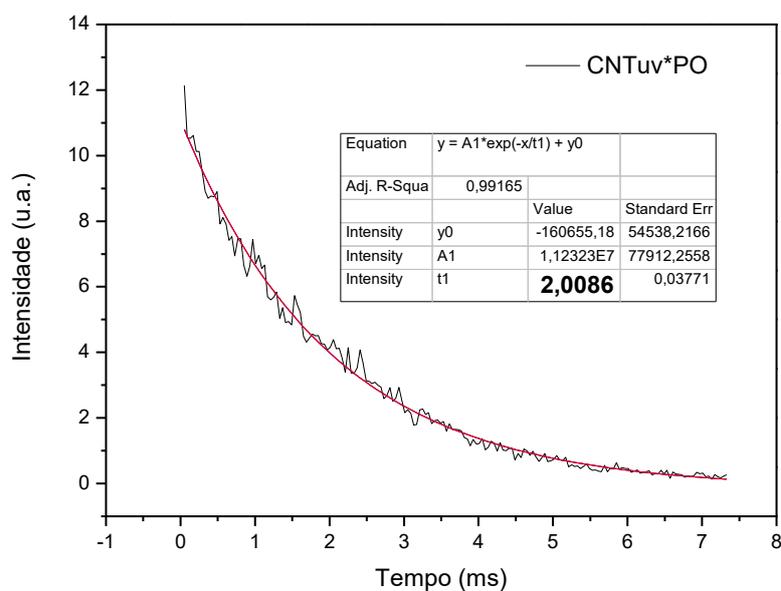
**Figura 111:** Curva de decaimento do estado excitado  ${}^5D_0$ , do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em CNTuv\*P excitado em 340 nm e monitorado em 612 nm.



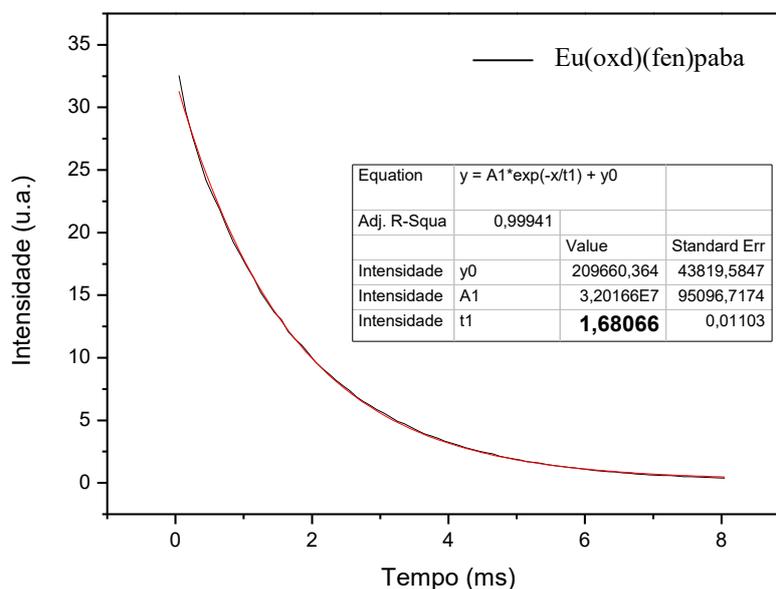
**Figura 112:** Curva de decaimento do estado excitado  $^5D_0$ , do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em CNT\*PO excitado em 343 nm e monitorado em 612 nm.



**Figura 113:** Curva de decaimento do estado excitado  $^5D_0$ , do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em CNTuv\*PO excitado em 340 nm e monitorado em 612 nm.



**Figura 114:** Curva de decaimento do estado excitado  $^5D_0$ , do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em  $\text{Eu}(\text{oxd})(\text{fen})\text{paba}$  excitado em 350 nm e monitorado em 612 nm.



A partir dos espectros de emissão e curvas de decaimento do estado excitado de cada amostra, foram determinados os tempos de vida do estado excitado ( $\tau$ ), parâmetros de intensidade  $\Omega_2$  e  $\Omega_4$ , taxas de decaimento radiativo ( $A_{\text{rad}}$ ), não-radiativo ( $A_{\text{nrad}}$ ) e eficiência quântica de emissão ( $\eta$ ). A Tabela 33 apresenta estes parâmetros para os DNCLs produzidos por acoplamento feito sob refluxo.

**Tabela 33:** Parâmetros espectroscópicos para os DNCLs obtidos utilizado refluxo e referências.

Amostra	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$A_{\text{rad}} (s^{-1})$	$A_{\text{nrad}} (s^{-1})$	$\tau$ (ms)	$\eta$ (%)
CNTuv*	7,4	6,7	374,5	1372,2	0,57	27
CNTuv*P	8,6	9,3	449,8	2075,4	0,39	18
CNTuv*PO	7,2	6,7	369,0	131,1	2,00	75
CNT*PO	7,3	8,5	396,9	174,5	1,75	69
<b>Eu(oxd)(fen)paba</b>	4,8	1,3	214,2	313,8	1,75	41
[Eu(oxd) <sub>6</sub> (fen) <sub>2</sub> ]H <sub>2</sub> O	6,9	6,6	305	252	1,81	55

Pode-se observar na tabela 33 que o parâmetro de intensidade  $\Omega_2$  apresenta valor próximo do  $\Omega_4$  para todas as amostras, indicando pouca variação da polarizabilidade em torno do  $\text{Eu}^{3+}$  nesta série. A única exceção é para o complexo  $\text{Eu}(\text{oxd})(\text{fen})\text{paba}$ , sintetizado com o precursor da azida como ligante.

Dentre as amostras preparadas utilizando refluxo, CNTuv\*PO e CNT\*PO comportaram-se como excelentes DNCLs, apresentando as maiores eficiências quânticas (75% e 69%), sendo mais eficientes que o complexo Eu(oxd)(fen)paba (55%). Além disso, amostra CNTuv\*PO, pré-funcionalizada com azida assistida por UV, apresentou tempo de vida do estado excitado maior que do complexo puro, sintetizado pela mesma metodologia. Esses DNCLs apresentaram valores das taxas radiativas maiores do que das taxas não-radiativas, indicativo de que a presença de água, identificada nos espectros de absorção no infravermelho, deve estar relacionada à higroscopicidade do KBr, não se tratando de água de coordenação, que induziria decaimentos não-radiativos via osciladores O-H e perda de eficiência.

### 4.3 Funcionamento do Dispositivo Nanoestruturado Conversor de Luz (DNCL)

Neste tópico, será verificado em mais detalhes o funcionamento de nanotubos de carbono funcionalizados como antena nanoestruturada nos DNCLs desenvolvidos neste trabalho. Das metodologias de preparação estudadas, o acoplamento utilizando refluxo apresentou a melhor eficiência quântica (75% para a amostra CNTuv\*PO). Esta metodologia foi então escolhida para estudos mais detalhados da atuação dos nanotubos nos DNCLs.

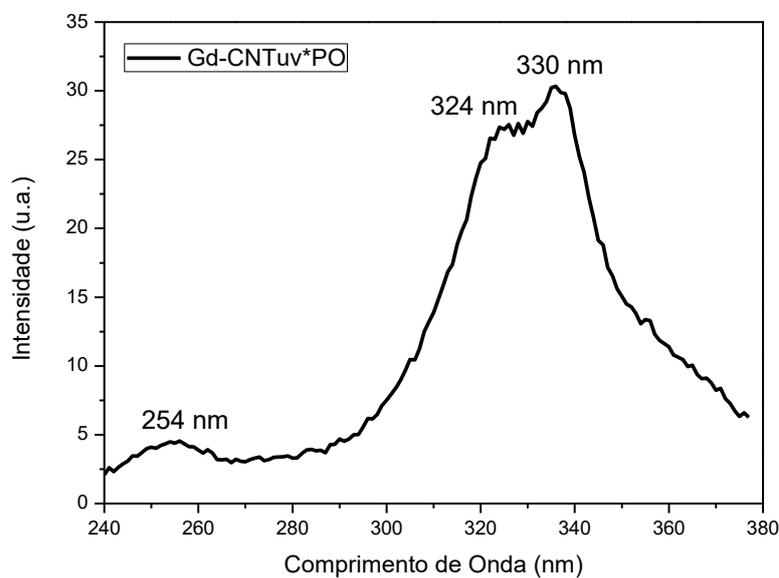
O diagrama de níveis de energia para estudo dos mecanismos de transferência de energia intramoleculares em um complexo de lantanídeo pode ser construído de forma mais precisa determinando-se a posição dos níveis do ligante em relação aos níveis  $4f$  do íon central.

Espectros de emissão de complexos de gadolínio são utilizados para determinação da posição do estado tripleto  $T_1$  dos ligantes<sup>63</sup>, pois o nível excitado  $4f$  de mais baixa energia do  $Gd^{3+}$  ( ${}^6P_{7/2}$ ) apresenta energia mais elevada do que o estado  $T_1$  da maioria dos ligantes, que não atuam como antenas por não conseguirem a transferência de energia para este íon lantanídeo. Para minimizar efeitos vibracionais, estes espectros são registrados normalmente à baixa temperatura.

A amostra CNTuv\*PO, obtida após 4 horas em refluxo, foi sintetizado utilizando o íon  $Gd^{3+}$  (provavelmente isoestrutural a de európio) para determinação da posição do estado  $T_1$ , conforme descrito acima. Os espectros de emissão e excitação foram obtidos a 11 K.

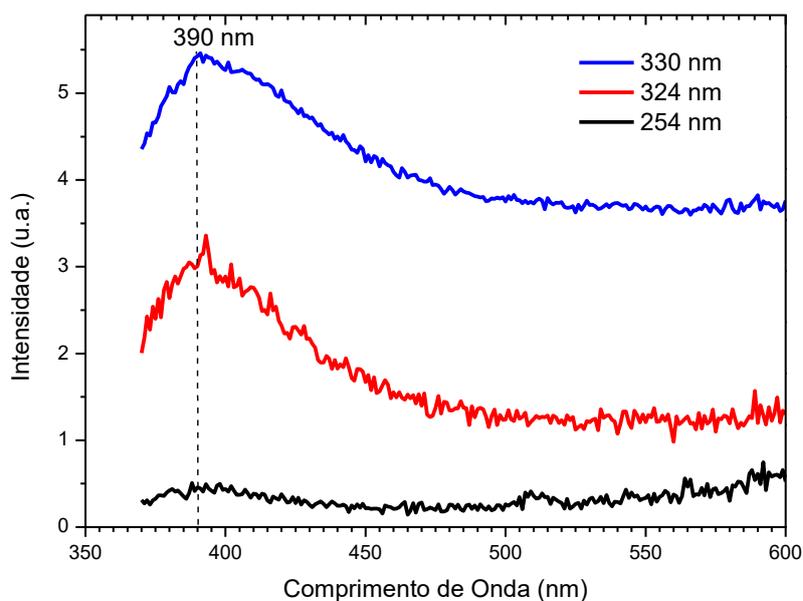
O espectro de excitação mostrado na figura 115 apresenta três bandas, centradas em 254, 324 e 330 nm, referentes às excitações do estado singlete fundamental ( $S_0$ ) para estados singlete excitados ( $S^*$ ) do ligante, também chamadas de transições intraligante (IL)<sup>64</sup>.

**Figura 115:** Espectro de excitação de Gd-CNTuv\*PO, monitorado em 390 nm (11 K).



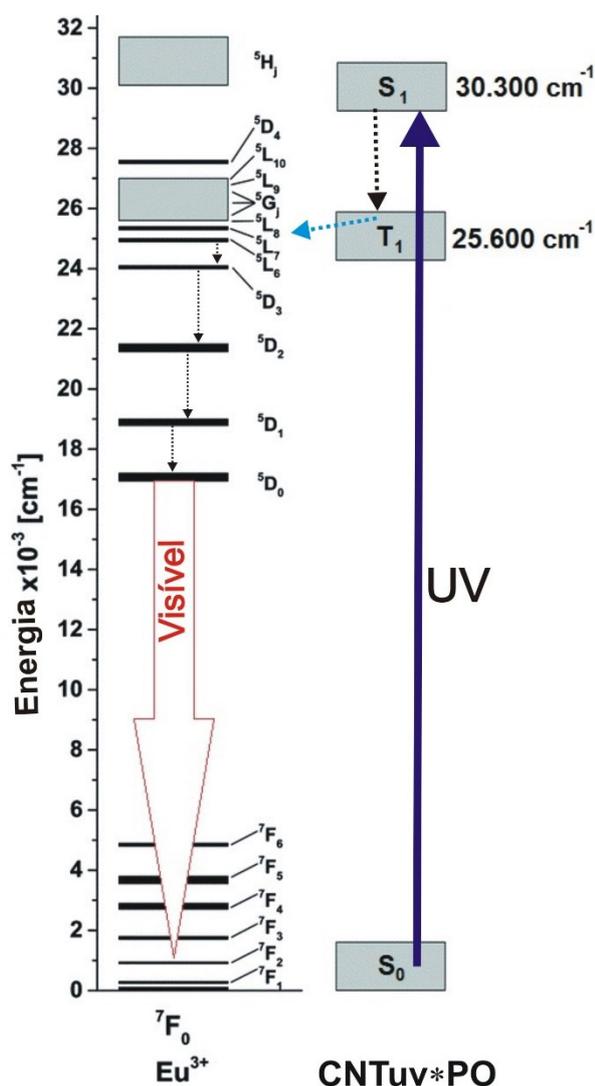
Os espectros de emissão foram obtidos sob excitação nos máximos anteriormente citados e estão apresentados na figura 116. Os espectros apresentam uma banda intensa com emissão máxima em 390 nm, correspondente ao estado tripleto  $T_1$  dos ligantes ( $\sim 25600 \text{ cm}^{-1}$ ).

**Figura 116:** Espectros de emissão de Gd-CNTuv\*PO excitado em 330 nm, 324 nm e 254 nm (11 K).



A partir dos espectros da amostra com  $\text{Eu}^{3+}$  e com  $\text{Gd}^{3+}$ , foi possível montar o diagrama de níveis de energia do DNCL CNTuv\*PO, mostrado na figura 117, com o mecanismo de transferência de energia proposto a partir das posições dos níveis, para conversão UV-Visível. As setas pontilhadas em preto representam decaimentos não radiativos, e a pontilhada em azul, transferência de energia do ligante para o íon emissor.

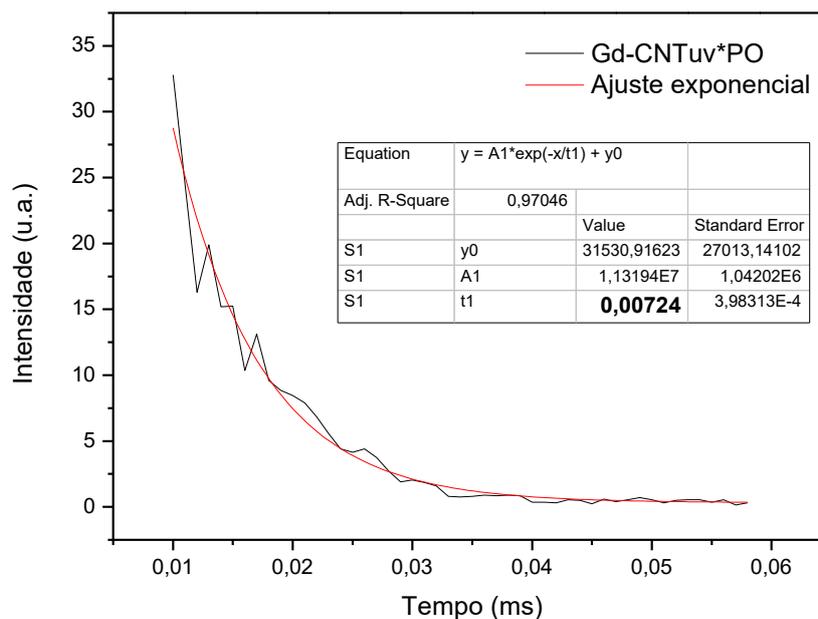
**Figura 117:** Diagrama de níveis de energia para o DNCL CNTuv\*PO, montado a partir da espectroscopia das amostras com  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$ , e o mecanismo de transferência de energia proposto para o DNCL.



Observa-se que o estado triplete está ligeiramente acima dos níveis excitáveis do európio -  ${}^5L_6$  em 395 nm ( $\sim 25.300 \text{ cm}^{-1}$ ), conforme espectros da figura 105 - o que indica que a taxa de transferência de energia ligante-metal deve ser eficiente.

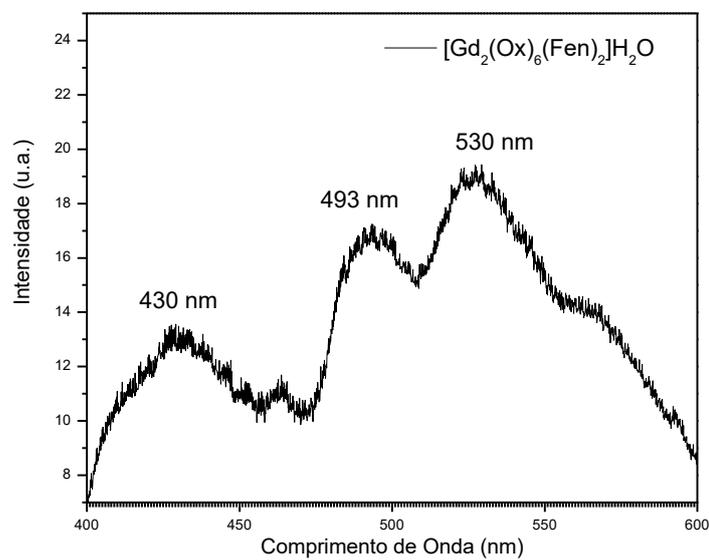
A curva de decaimento, registrada para o cálculo de tempo de vida do estado  $T_1$ , é mostrada na figura 118. O tempo de vida calculado é da ordem de microssegundo, um pouco acima do esperado para uma fosforescência, geralmente da ordem de  $10^{-3}$  a  $10$  s.

**Figura 118:** Tempo de vida da emissão do Gd-CNTuv\*PO excitado em 330 nm e monitorado em 390 nm (em preto), e ajuste exponencial (em vermelho), medido a 11 K.

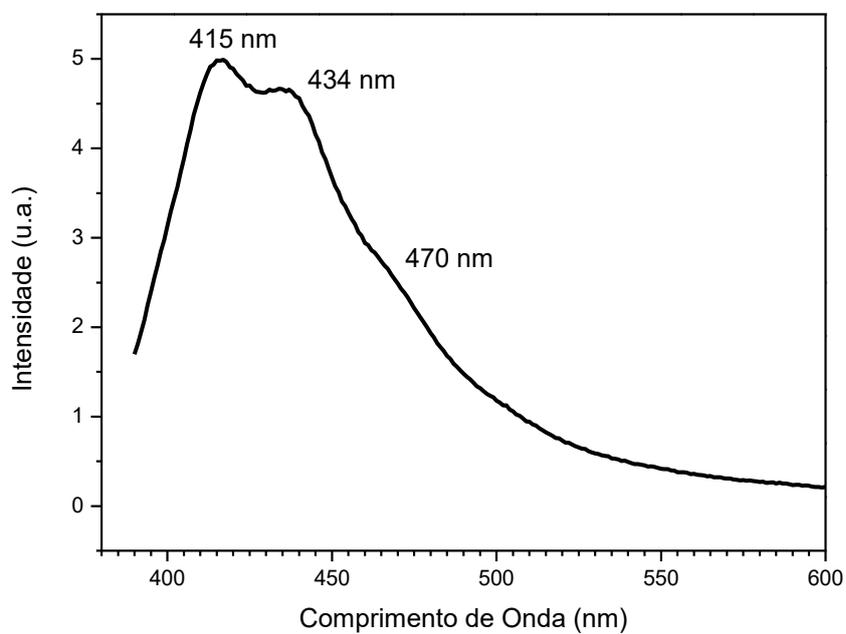


Esperava-se que o espectro de emissão da amostra Gd-CNTuv\*PO apresentasse bandas com máximos próximos aos observados no espectros do complexo de referência,  $[Gd_2(oxd)_6(fen)_2]H_2O$ , mostrado na figura 119, no entanto, o espectro apresenta um perfil diferente, o que sugere que os máximos observados no espectro de emissão de Gd-CNTuv\*PO sofrem influência da vizinhança química do nanotubo de carbono, resultando na “antena nanostruturada”. O espectro de emissão do nanotubo puro (CNT $\odot$ ) é apresentado na figura 120.

**Figura 119:** Espectro de emissão do Complexo  $[\text{Gd}_2(\text{oxd})_6(\text{fen})_2]\text{H}_2\text{O}$ , excitado em 375 nm (11 K).



**Figura 120:** Espectro de emissão do CNT $\text{\textcircled{C}}$ , excitado em 375 nm (298 K).



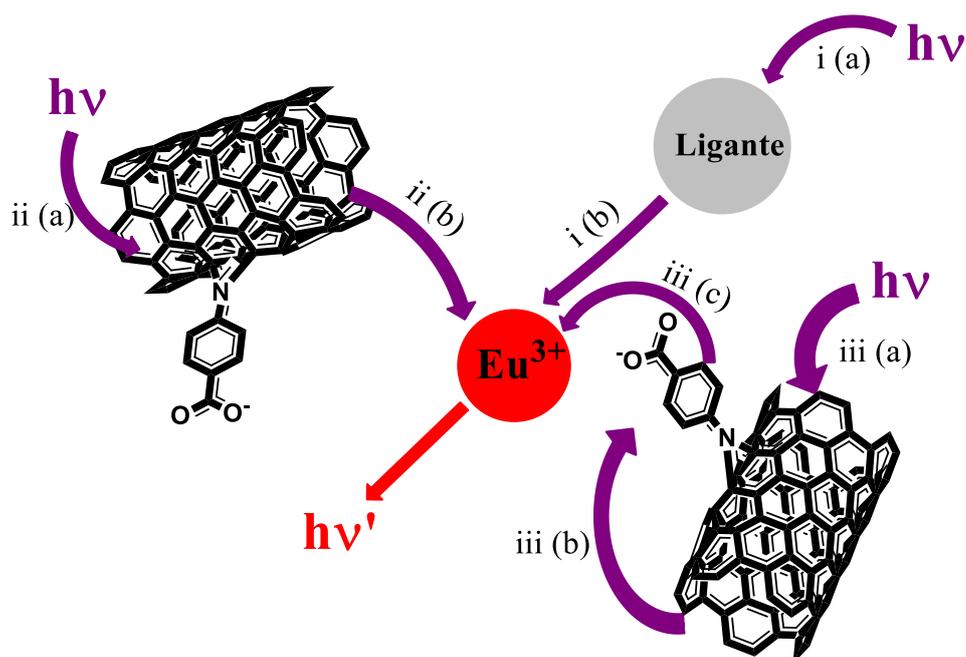
A banda de intensidade máxima no espectro de emissão do Gd-CNTuv\*PO está centrada em 390 nm, correspondente ao estado tripleto  $T_1$  do DNCL, mas o espectro de emissão do complexo puro  $[Gd_2(oxd)_6(fen)_2]H_2O$  não apresenta esta banda. No complexo, a banda encontra-se em 430 nm, e é acompanhada de outras bandas de emissão, em 493 nm e 530 nm, enquanto que no nanotubo de carbono puro (CNT $\odot$ ), a banda, de estrutura diferente, está centrada em 415 nm. Conclui-se que no DNCL Gd-CNTuv\*PO, a posição da banda está associada à interação do complexo com o nanotubo, formando a antena nanoestruturada.

Espectros de excitação e emissão de Gd-CNTuv\*PO, nos mesmos comprimentos de onda de excitação e emissão em que foram obtidos os espectros de  $[Gd_2(oxd)_6(fen)_2]H_2O$ , não apresentaram os máximos observados neste complexo e podem ser consultados no apêndice D.

Desta forma, pode-se concluir que o nanotubo funciona como antena nanoestruturada, e o estado  $T_1$  do DNCL, situado em  $25641\text{ cm}^{-1}$ , está melhor posicionado que no DMCL, podendo transferir energia com maior eficiência para o nível  $^5L_6$  ou  $^5D_3$  do íon  $Eu^{3+}$ , conforme mostrado no diagrama em escala de energia, da figura 117.

A figura 121 mostra um esquema ilustrativo feito a partir das análises descritas neste trabalho, com os mecanismos que podem atuar nesses DNCLs.

**Figura 121:** Esquema com possíveis processos de transferência de energia nos DNCL.



Neste esquema, pelo menos três processos envolvendo absorção - transferência de energia - emissão pode ocorrer no DNCL:

- (i) O processo convencional de DMCL, em que o ligante absorve na região UV e transfere energia para o íon central, que emite na região visível;
- (ii) A estrutura do CNT atuando como uma única antena, que absorve a energia de radiação UV e transfere diretamente para o íon central, que emite na região visível;
- (iii) A nanoestrutura supramolecular como antena nanoestruturada, em que o CNT funcionalizado atua como uma antena principal que transfere energia para os ligantes orgânicos na sua superfície, que atua como uma antena secundária, promovendo a transferência de energia para o íon luminescente que emite na região visível.

Todos os processos poderiam ocorrer simultaneamente em um único dispositivo, sendo a eficiência de cada um dependente do arranjo estrutural do DNCL. No entanto, a interpretação mais realista do processo, conforme mostra os resultados espectroscópicos, é de que há uma melhor sintonia da antena quando nanoestruturada, de forma que a nanoestrutura supramolecular resulta num DNCL em que o CNT funcionalizado absorve energia e transfere para o íon central através de um estado triplete  $T_1$  mais bem posicionado.

O arranjo estrutural da nanoantena pode variar em função da maneira na qual o dispositivo foi produzido, e em função dos seus componentes. O nosso grupo tem trabalhado para obter esses dados por meio de simulações computacionais através de dinâmica molecular<sup>65</sup> e estudos teóricos associados a cálculos de transferência de energia.

Com base no aumento da eficiência quântica apresentado pelas amostras CNTuv#, CNTSBP, CNTuv $\mu$ PO e CNTuv\*PO (quando comparadas com os respectivos complexos), pode-se propor os DNCLs como uma nova classe de material, promissora para aplicações em fotônica. Além disso, pode ser visto como um CNT rastreável, em que a unidade fotônica pode atuar como um eficiente marcador.

#### 4.4 Fotoestabilidade do Dispositivo Nanoestruturado conversor de Luz- CNTuv\*PO

Em estudos anteriores do grupo, constatou-se que complexos de lantanídeos com ligantes  $\beta$ -dicetonas apresentam fotodegradação quando submetidos à radiação UV, sendo por isso aplicados em dosímetros de radiação nas três regiões do ultravioleta (UV-A, UV-B e UV-C)<sup>5,6</sup>.

Das metodologias estudadas para o desenvolvimento dos DNCLs, a funcionalização dos nanotubos de carbono utilizando refluxo foi a que apresentou a melhor eficiência quântica de luminescência (75% para a amostra CNTuv\*PO). Por conta disso, a amostra CNTuv\*PO foi selecionada para estudo preliminar de fotoestabilidade.

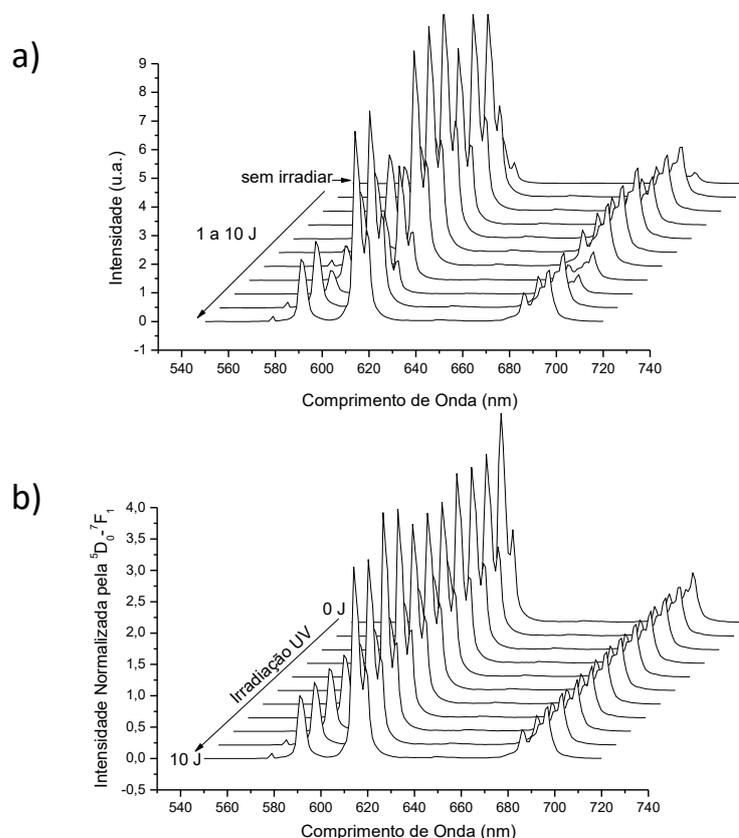
A fotoestabilidade do complexo foi investigada sob exposição de até 10 J/cm<sup>2</sup> de UV-A (320-400 nm), com intervalos de 1 J/cm<sup>2</sup> de dose de radiação. Os espectros de emissão foram obtidos excitando a amostra em 340 nm.

Ao contrário do que ocorre nos DMCLs com antenas de BTFA, cuja fotodegradação em função da dose de radiação é explorada até a supressão total da luminescência em dosímetros UV<sup>5,6</sup>, este comportamento não foi observado nos DNCLs CNTuv\*PO em função da dose de radiação UV. A figura 122-a mostra os espectros de emissão em função da dose com a mesma relação sinal/ruído, apresentando apenas oscilações entre as intensidades absolutas, que podem ser decorrentes da manipulação da amostra, uma vez que a mesma foi retirada do espectrofotômetro e levada ao equipamento para irradiação de forma sucessiva por dez vezes, até a dose acumulada de 10 J/cm<sup>2</sup>, concluindo-se que não há fotoclivagem das antenas neste DNCL.

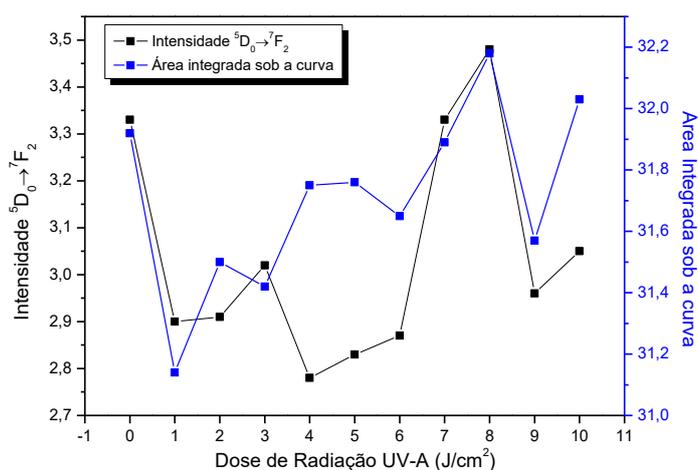
Com o objetivo de se analisar se há alguma alteração na vizinhança em torno do Eu<sup>3+</sup> em função da dose de radiação UV, este íon foi tomado como sonda estrutural. Para isto, os espectros obtidos foram normalizados pela transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , tomada como referência por ser praticamente insensível à vizinhança química, por ocorrer por mecanismo de dipolo magnético, não sendo, portanto, proibida pela regra de Laporte. A figura 122-b mostra os espectros 122-a após esta normalização. Observa-se que não há variação significativa das intensidades da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  (por dipolo elétrico, transição hipersensitiva) em relação à  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  (por dipolo magnético), em função da dose de radiação, mas pequenas oscilações entre as intensidades relativas.

A figura 123 mostra a variação dessas oscilações aleatórias, tanto para a intensidade relativa da transição  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ , quanto para a área integrada de todo o espectro de emissão.

**Figura 122:** a) Espectros de emissão da amostra CNTuv\*PO (excitando em 340 nm) em função da dose de radiação UV-A. b) Os mesmos espectros, normalizados pela intensidade da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ .



**Figura 123:** Intensidades da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  (preto) e área integrada do espectro de emissão (azul) da amostra CNTuv\*PO, em função da dose de radiação UV-A.



A média para as intensidades relativas da transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  é 3,04, com um desvio padrão de 0,22 e coeficiente de variância de 0,075. Este coeficiente indica que os desvios atingem 7,5% do valor da média, para mais ou para menos. O mesmo pode ser observado

avaliando as áreas das emissões integradas referentes às transições  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0-4}$ . A média obtida é 31,69, desvio padrão de 0,28 e coeficiente de variância de 0,0087. Este coeficiente indica que os desvios atingem 0,87% do valor da média, para mais ou para menos.

Como as oscilações observadas são aleatórias, sem dependência bem-comportada com a dose de radiação UV recebida, e como as intensidades absolutas e relativas de luminescência não sofrem variação significativa, pode-se considerar que o DNCL CNTuv\*PO não apresenta degradação, nem sofre alterações estruturais na faixa de dose UV analisada, sendo fotoestável, característica importante para muitas aplicações, inclusive como etiqueta fotônica no rastreamento de nanoestruturas.

Para uma análise mais precisa da fotoestabilidade, serão preparados filmes de compósitos com o DNCL, através de processo de “printrônica” utilizado atualmente no Grupo, através de impressora DoD (dot-on-demand) recentemente adquirida - Dimatix Material Printer DMP 2800, Fuji<sup>66, 67</sup>.

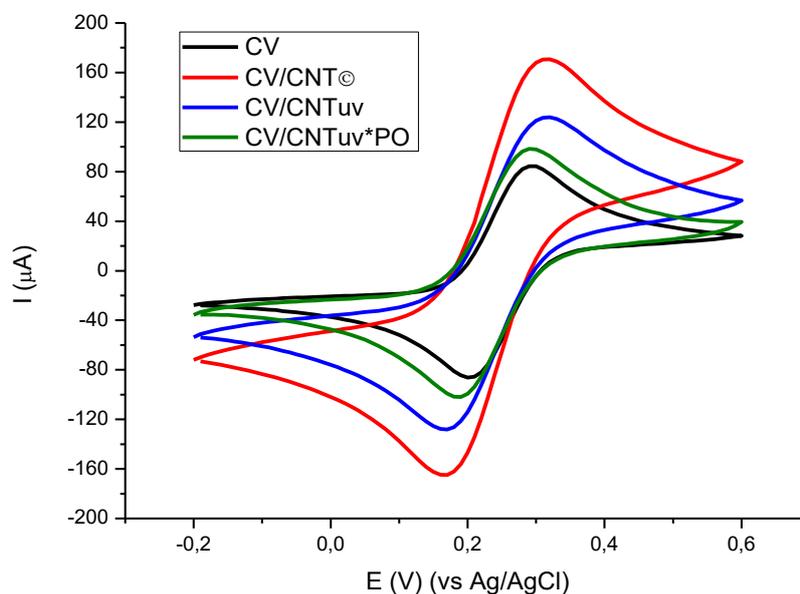
#### 4.5 Características Eletroquímicas do DNCL

O comportamento eletroquímico dos precursores CNT©, CNTuv e do DNCL CNTuv\*PO, foi caracterizado por estudos voltamétricos cíclicos, utilizando um eletrodo de carbono vítreo (CV), um eletrodo de CV modificado com filme de CNTs não funcionalizados e um eletrodo de CV modificado com filmes de CNT funcionalizados. As condições experimentais foram descritas no tópico 3.5.7. A figura 124 mostra os voltamogramas cíclicos para os eletrodos de CV, CV/CNT©, CV/CNTuv e CV/CNTuv\*PO.

Analisando os voltamogramas obtidos, pode-se observar que o eletrodo em que foi depositado nanotubos de carbono sem funcionalização prévia (CNT©) apresenta maior aumento de corrente, o que indica que este seria o mais condutor. Em seguida, por ordem de aumento de corrente, estaria o eletrodo com nanotubos de carbono pré-funcionalizados (CNTuv) e o eletrodo contendo o DNCL obtido utilizando refluxo (CNTuv\*PO).

A tabela 34 apresenta os dados obtidos dos voltamogramas. Esses dados mostram quantitativamente o que foi descrito anteriormente. Uma vez que os eletrodos apresentam a mesma área (foi utilizado o mesmo eletrodo para as medidas) e que o potencial de varredura aplicado foi o mesmo para todas as medidas, tem-se que o eletrodo com CNT© apresenta maior densidade de corrente. Em voltametria cíclica, um aumento na densidade de corrente pode ser interpretado como um aumento na condutividade elétrica do material.

**Figura 124:** Voltamogramas cíclicos para os eletrodos: CV, CV/CNT<sup>©</sup>, CV/CNT<sub>uv</sub> e CV/CNT<sub>uv</sub>\*PO. O meio utilizado foi K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]/K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (5mmol L<sup>-1</sup>) preparado em KCl (0,1M).



**Tabela 34:** Dados eletroquímicos obtidos por voltametria cíclica dos eletrodos: CV, CV/CNT<sup>©</sup>, CV/CNT<sub>uv</sub> e CV/CNT<sub>uv</sub>\*PO.

Eletrodo	E <sub>pa</sub> (mV)	E <sub>pc</sub> (mV)	I <sub>pa</sub> (μA)	I <sub>pc</sub> (μA)
CV	290	200	82,1	87,3
CV/CNT <sup>©</sup>	320	170	150,3	161,2
CV/CNT <sub>uv</sub>	320	170	112,6	123,2
CV/CNT <sub>uv</sub> *PO	290	190	93,4	51,9

A funcionalização prévia com ácido benzoico (CNT<sub>uv</sub>) diminuiu a condutividade elétrica dos nanotubos e a formação do DNCL diminuiu ainda mais esta condutividade, devido ao possível recobrimento dos nanotubos. Medidas de espectroscopia de impedância também foram realizadas para avaliação da capacitância dos nanotubos e do DNCL.

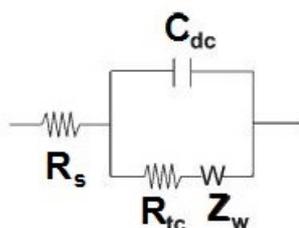
Os espectros de impedância são apresentados na forma de diagramas de Nyquist, no qual o plano complexo consiste na formação de um semicírculo, em altas e médias frequências e uma reta, em baixas frequências, sugerindo um controle cinético e difusional (processo de transporte de massa por difusão), respectivamente.

Para análise quantitativa dos resultados desses experimentos, foi utilizado um circuito de Randles<sup>68</sup>, conforme mostrado na figura 125, que consiste na resistência da solução  $R_s$ , ligada

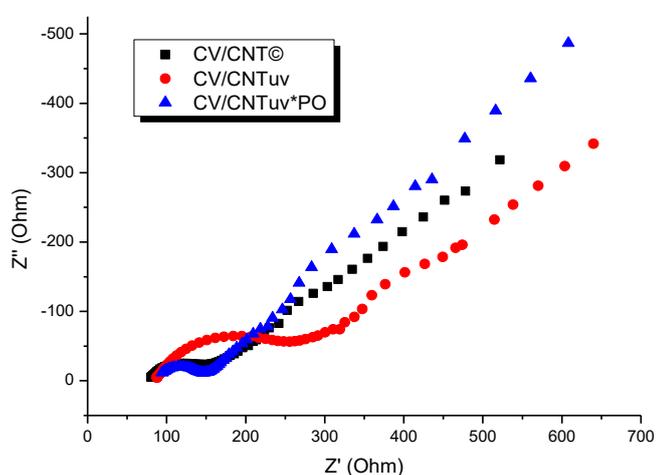
em série com uma combinação em paralelo de um capacitor  $C_{dc}$  e uma resistência de transferência de carga  $R_{tc}$  em série com uma impedância de Warburg ( $Z_w$ ), domínio difusional do sistema. Os cálculos de aproximação do sistema foram realizados no software *IviumSoft*.

A figura 126 apresenta os espectros de impedância obtidos e a figura 127 mostra uma ampliação destes espectros na faixa de 70 a 280 Ohms, para melhor compreensão.

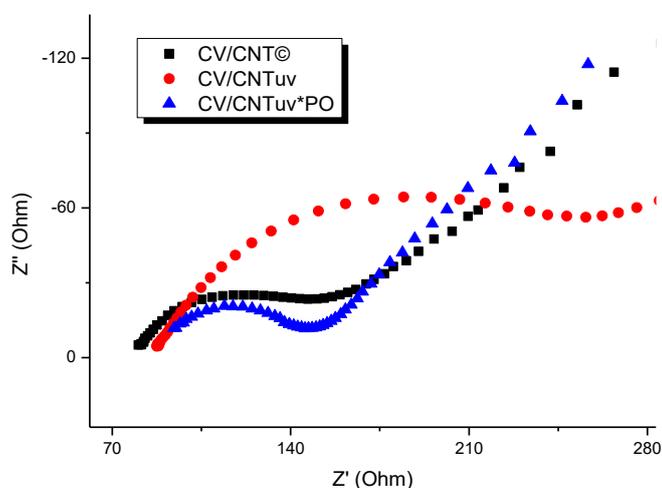
**Figura 125:** Circuito do tipo Randles<sup>69</sup>.



**Figura 126:** Diagramas de Nyquist para os eletrodos: CV/CNT@, CV/CNTuv e CV/CNTuv\*PO. O meio utilizado foi  $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$  ( $5\text{mmol L}^{-1}$ ) preparado em KCl (0,1M).



**Figura 127:** Ampliação dos diagramas de Nyquist da figura 127, entre 70 e 280 Ohms.



Observa-se nos diagramas de Nyquist que o eletrodo com CNTuv\*PO apresentou um semicírculo menor do que o eletrodo com CNT©, indicando que a capacitância é menor para CNTuv\*PO. Esta observação está de acordo com a diminuição de corrente observada na voltametria cíclica. O eletrodo com CNTuv apresentou um diagrama diferente com alargamento do semicírculo. A análise quantitativa obtida pela aproximação utilizando o circuito de Randles possibilita uma comparação mais objetiva entre os eletrodos (tabela 35).

**Tabela 35:** Parâmetros de espectroscopia de impedância estimados para os eletrodos: CV, CV/CNT©, CV/CNTuv e CV/CNTuv\*PO.

Eletrodo	$R_s$ ( $\Omega$ )	$R_{ct}$ ( $\Omega$ )	C ( $\mu\text{F}$ )
CV/CNT©	72,5	87,1	11,8
CV/CNTuv	89,0	155,0	6,6
CV/CNTuv*PO	94,8	44,5	0,325

Os dados apresentados na tabela 35 mostram que a capacitância é maior para o eletrodo com CNT©, seguido do eletrodo com CNTuv e CNTuv\*PO. Esses resultados são complementares com os que foram obtidos pela análise de voltametria cíclica. As diminuições na capacitância estão relacionadas às modificações dos nanotubos de carbono. As camadas de um MWCNT podem ser entendidas como capacitores em paralelo, em que a capacitância final será a soma das capacitâncias de cada camada.

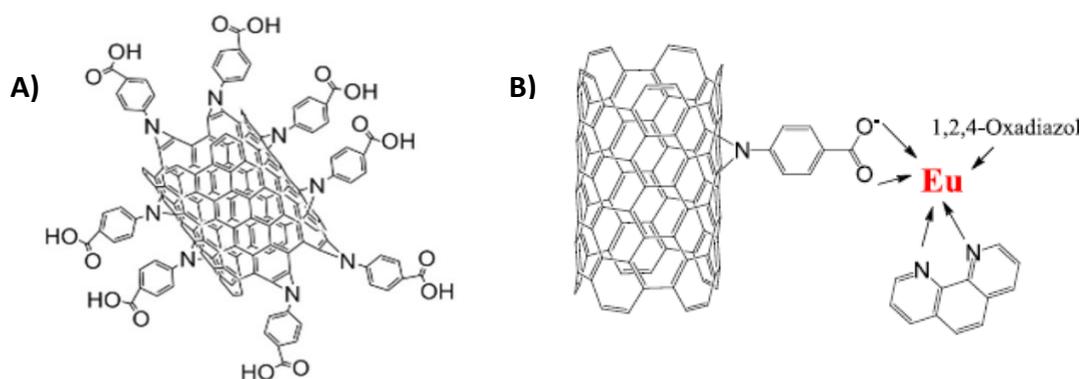
As moléculas de ácido benzoico inseridas em CNTuv diminuem a capacitância do mesmo e o possível recobrimento do tubo pelo complexo de európio em CNTuv\*PO diminui ainda mais esta capacitância. Esses dados serão melhor investigados posteriormente, assim como estudos de outros DNCLs, podendo-se realizar esses estudos em função do número de camadas depositadas no eletrodo, para aplicação dos DNCLs em sensores eletro-ópticos, uma vez que, além das propriedades luminescentes, podem apresentar significativas mudanças nas propriedades eletroquímicas.

#### 4.6 Estudos Preliminares da Incorporação do DNCL em Artêmias

Para o primeiro teste de incorporação dos DNCLs em artêmias, com o objetivo final de avaliação da toxicidade e análise da viabilidade do uso delas como vetores vivos de nanoestruturas, para estudos em peixes do gênero *Paracheirodon* como animais modelo no BEN/UFPE, foi selecionado, com base nos estudos apresentados, o DNCL CNTuv $\mu$ PO, e uma referência fonicamente inativa, o nanotubo CNTuv, apenas pré-funcionalizado, com -COOH livre. A figura 128 mostra as estruturas propostas para a amostra e referência selecionadas.

**Figura 128:** Representação estrutural proposta para:

A) CNTuv - referência fonicamente inativa e B) DNCL CNTuv $\mu$ PO



Conforme descrito no procedimento experimental, os nanotubos escolhidos foram inicialmente incorporados por sonicação em microalgas, alimento das artêmias, em aquários de 1,2 L de água com salinidade e pH controlados. As artêmias foram alimentadas com essas microalgas, como alimento funcional, durante sete dias, com aumento gradual da quantidade do CNT, em dois grupos de experimentos, um com a referência fonicamente inativa, CNTuv, e outro, com o DNCL, CNTuv $\mu$ PO. Em ambos os casos, utilizou-se como controle, artêmias alimentadas com microalgas puras (sem nanotubos).

Após o primeiro dia de fornecimento do alimento funcional, o grupo de artêmias, alimentadas com microalgas contendo 0,1 mg de CNTuv, apresentou melhor desenvolvimento que o grupo de controle, quando comparados no segundo dia. No segundo grupo, as artêmias alimentadas com microalgas contendo a mesma quantidade do DNCL CNTuv $\mu$ PO, apresentaram uma diminuição da motilidade quando comparadas ao controle, após o primeiro dia de contato com o alimento funcional, Esta constatação se manteve com o aumento das concentrações no decorrer dos dias, comprometendo o desenvolvimento dos espécimes, já que são microcrustáceos filtradores, ou seja, uma redução na motilidade implica em maior população, e menor captação de alimentos.

Após o quarto dia, com 1,5 mg de CNTuv nas microalgas fornecidas, cerca de 50% da população das artêmias foi a óbito (estimativa visual), e o mesmo foi observado para CNTuv $\mu$ PO, estimando-se a LC<sub>50</sub> atingida no quarto dia, com concentração fornecida de 2,5 mg/L deste DNCL.

A partir do quinto dia, com o aumento da concentração, mesmo observando-se óbito, também foi possível constatar a presença de diversos náuplios (artêmias no estado larvar). Este fato foi observado nos dias seguintes, mas com náuplios em maior quantidade na população alimentada com o CNTuv quando comparada à população alimentada com CNTuv $\mu$ PO. Mesmo com de 3,0 mg nanotubos, no sétimo dia, havia artêmias em avançado estágio de desenvolvimento, observando-se também o desenvolvimento dos náuplios.

Durante o experimento, observou-se um melhor desenvolvimento das microalgas sonicadas com CNTuv do que as microalgas puras, monitoradas pela coloração (tornaram-se mais verdes), enquanto que com o CNTuv $\mu$ PO, as microalgas passaram à coloração marrom.

A figura 129 apresenta imagens das artêmias após alimentação com nanotubos de carbono. Observa-se o escurecimento destas, bem como das microalgas presentes no aquário.

Conclui-se que a vetorização de nanotubos em artêmias via microalgas é viável, e cada tipo de funcionalização apresenta resposta diferente nestes organismos.

**Figura 129:** Imagens de artêmias adultas (~5 mm), após alimentação com nanotubos incorporados nas microalgas num dos experimentos.



Este experimento foi realizado no Biotério de Espécies Nanoestruturadas BEN-DQF/UFPE, associado ao laboratório LandFoton/UFPE e empresa Ponto Quântico Nanodispositivos, unidades integrantes do Grupo de Arquitetura de Dispositivos Fotônicos e Bioinspirados da UFPE, onde a presente tese foi desenvolvida.

O experimento foi considerado um ensaio preliminar. Diversos pontos serão considerados para a elaboração de um protocolo para realização dos experimentos mais detalhados, a serem realizados na continuidade do projeto em que este trabalho se insere.

Até onde se tem conhecimento, este é o primeiro uso de artêmias como vetores vivos para vetorização de nanoestruturas. Há conhecimento de só um artigo envolvendo nanotubos com artêmias, mas utilizadas apenas para avaliação imediata da toxicidade do material<sup>70</sup>.

Durante o I Brainstorming BEN, ocorrido em Manaus em novembro de 2013 para articulação de um Grupo de Arquitetura de Dispositivos Bioinspirados, foi elaborado um protocolo inicial para estes experimentos, envolvendo colaboradores reunidos no evento. O encontro envolveu, em seguida, uma expedição para reconhecimento do local da ocorrência de peixes do gênero *Paracheirodon* e identificação das espécies e condições ambientais do habitat natural, ocasião em que foi eleita a espécie *P. axelrodi* para os experimentos iniciais, que receberão a vetorização viva dos nanotubos através das artêmias.

#### 4.7 Avaliação da Toxicidade do DNCL em Células-tronco

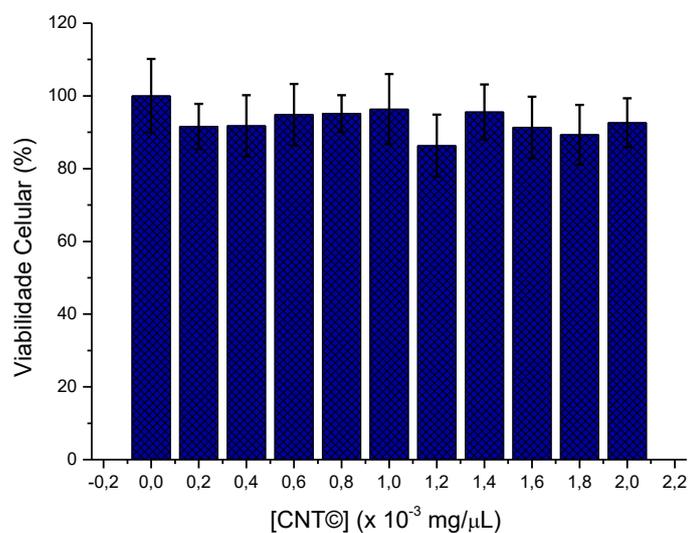
A toxicidade do DNCL CNTuv\*PO foi avaliada através da viabilidade celular pelo ensaio que utiliza brometo de 3-[4,5-dimetil-tiazol-2-il]-2,5-difeniltetrazólio (MTT)<sup>71</sup>. Este ensaio baseia-se na medida do dano induzido pelo composto em estudo no metabolismo celular de glicídeos, usualmente através da avaliação da atividade de desidrogenases mitocondriais. A viabilidade mitocondrial, e conseqüentemente, a viabilidade celular, é quantificada pela redução do MTT (um sal de coloração amarela e solúvel em água) à formazan (sal de coloração arroxeadada e insolúvel em água) pela atividade daquelas enzimas. Dessa forma, a redução do MTT à formazan, será diretamente proporcional à atividade mitocondrial e a viabilidade celular.

Foram avaliadas a toxicidade do DNCL com melhor eficiência quântica (CNTuv\*PO), do seu análogo produzido com térbio, para avaliar a toxicidade em função do íon lantanídeo e dos percussores CNT© e CNTuv. As células utilizadas foram células-tronco mesenquimais isoladas de cordão umbilical humano (os protocolos estão no anexo A).

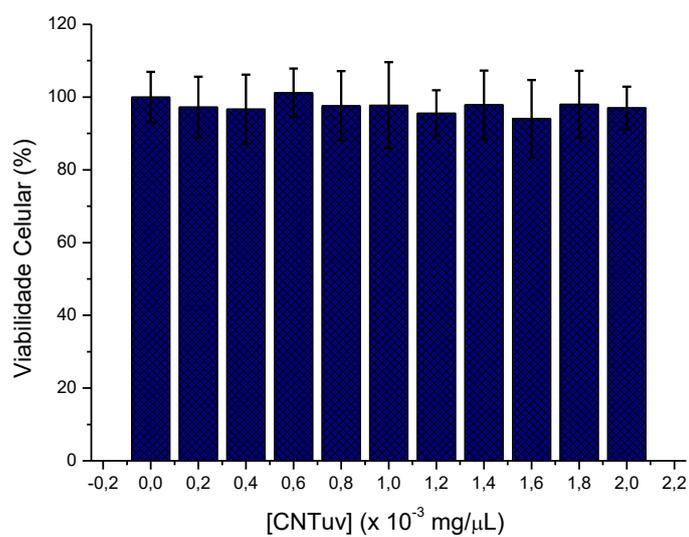
Para cada amostra foram estudadas 10 concentrações, que variaram de  $2.10^{-4}$  mg/ $\mu$ L a  $2.10^{-3}$  mg/ $\mu$ L, e os resultados foram comparados com o controle de cada amostra analisada. Os nanotubos foram dispersos em água mili-Q, em recipientes previamente esterilizados por UV-C. As análises foram realizadas em triplicata e foi utilizado um leitor de imunensaio enzimático Elisa para as medidas espectrofotométricas em 595 nm.

Os gráficos com a absorbância em função da concentração de CNT©, CNTuv, CNTuv\*PO e Tb-CNTuv\*PO são apresentados nas figuras 130 a 133.

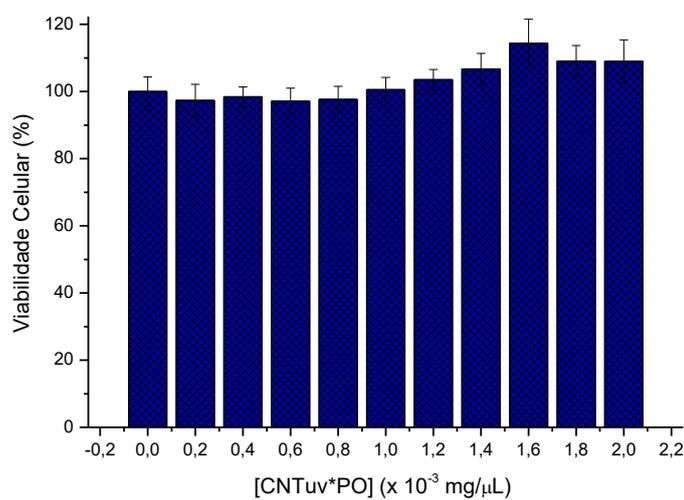
**Figura 130:** Viabilidade celular em função da concentração de CNT<sup>©</sup>. O controle possui valor de concentração zero.



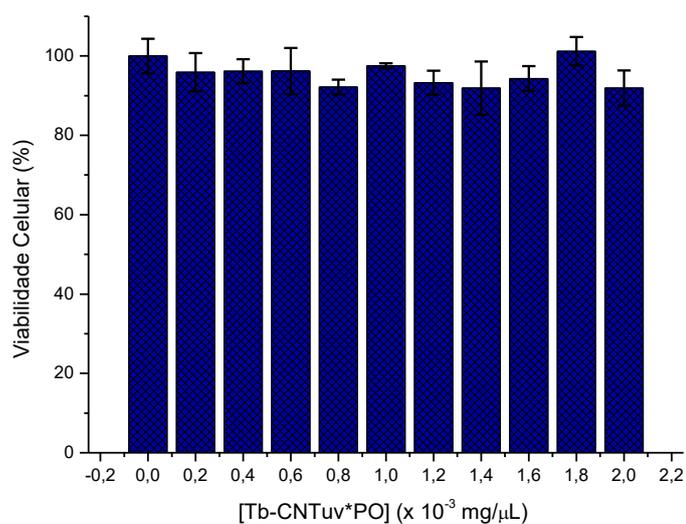
**Figura 131:** Viabilidade celular em função da concentração de CNTuv. O controle possui valor de concentração zero.



**Figura 132:** Viabilidade celular em função da concentração de CNTuv\*PO. O controle possui valor de concentração zero.



**Figura 133:** Viabilidade celular em função da concentração de Tb-CNTuv\*PO. O controle possui valor de concentração zero.



Analisando os gráficos de viabilidade celular, observa-se que nenhuma das amostras de nanotubos estudadas apresentam toxicidade em células-tronco nas concentrações estudadas. Os DNCLs não apresentam toxicidade independente de ser utilizado o íon európio ou o íon térbio. Estes resultados preliminares indicam que é provável que esses dispositivos poderão vir a ser aplicados em sistemas biológicos. Estudo mais detalhados serão realizados, inclusive verificando a morfologia da célula em função da concentração e em função do tipo de funcionalização dos nanotubos. Além disso, concentração maiores serão estudadas.

## 5 CONCLUSÕES

A primeira parte deste trabalho envolveu a funcionalização de nanotubos de carbono e a caracterização desses nanotubos funcionalizados. As funcionalizações foram realizadas com a finalidade de se acoplar marcadores luminescentes, e foram obtidos nanotubos marcados, resultando em uma nova classe de dispositivo molecular conversor de luz (DMCL), caracterizada pela presença de uma antena nanoestruturada, dando origem aos DNCLs: Dispositivos Nanoestruturados Conversores de luz. A proposta inicial foi de utilizar esses dispositivos em estudos de toxicidade e citotoxicidade, e vetorização *in vivo* rastreável, para testes posteriores de neurotoxicidade em espécimes nanoestruturadas de peixes do gênero *Paracheirodon* como modelo animal, além da possibilidade de aplicação destes DNCLs como nanodispositivos fotônicos, inclusive como etiqueta fotônica no rastreamento das nanoestruturas.

Os DNCLs foram caracterizados, e foi possível se verificar a presença dos grupos funcionais esperados nos nanotubos após o processo de funcionalização. A funcionalização por rota fotoquímica mostrou-se eficiente, resultando em nanotubos com boa dispersão em solventes orgânicos. Em etanol, esses nanotubos mostraram melhor dispersão do que os funcionalizados por rota convencional (ácida). A dispersão em água também se mostrou bastante satisfatória, e o material obtido foi empregado nos primeiros ensaios com *Artemia salina* como potenciais vetores vivos de nanoestruturas.

Foram empregadas quatro metodologias com êxito para acoplamento de complexos de lantanídeos em nanotubos de carbono para preparação dos DNCLs: por substituição, por interação eletrostática, assistida por micro-ondas e utilizado refluxo. A funcionalização por substituição foi obtida em menos etapas que na literatura, sendo constatado o recobrimento uniformemente de nanotubos por simples mistura física com o complexo desenvolvido como marcador. Por interação eletrostática, os nanotubos marcados apresentaram resultados satisfatórios em relação à eficiência quântica e tempo de vida da luminescência. O acoplamento de marcadores assistido por micro-ondas resultou em possíveis recobrimentos, obtendo-se altos valores de eficiência quântica e tempo de vida da luminescência, mesmo quando comparados com os complexos puros (DMCLs). Esta metodologia, desenvolvida no DQF/UFPE inicialmente para síntese de complexos de lantanídeos, foi aplicada pela primeira vez na síntese de materiais híbridos (nanotubos marcados), mostrando-se interessante para aplicações futuras, pela eficiência, rapidez e por utilizar pouco solvente reduzindo o impacto ambiental. Por último,

a obtenção dos DNCLs utilizando refluxo, assim como a metodologia assistida por micro-ondas, apresentou altos valores de eficiência quântica e tempo de vida da luminescência. Os DNCLs obtidos com utilização de refluxo apresentaram valores ainda maiores de eficiência quântica de luminescência e tempo de vida do que os já eficientes obtidos com utilização de micro-ondas.

Através da espectroscopia de amostras sintetizadas com gadolínio (Gd-CNTuv\*PO), foi possível comprovar que o nanotubo de carbono pode atuar como uma antena nanoestruturada, caracterizando assim o DNCL. Foi mostrado que no DNCL CNTuv\*PO, o estado triplete  $T_1$  da nanoantena do DNCL, situado em  $25641\text{ cm}^{-1}$ , está melhor posicionado do que no DMCL equivalente, podendo transferir energia com maior eficiência para o nível  $^5L_6$  ou  $^5D_3$  do íon  $\text{Eu}^{3+}$ . Um diagrama de níveis em escala real de energia foi montado a partir da espectroscopia das amostras com  $\text{Gd}^{3+}$  e  $\text{Eu}^{3+}$  para o DNCL CNTuv\*PO, mostrando o mecanismo mais provável de transferência de energia, no nanodispositivo. Este foi o DNCL que apresentou a melhor eficiência quântica de emissão: 75%, quase o dobro da eficiência quântica do DMCL correspondente.

Foi feita uma caracterização eletroquímica preliminar do DNCL, mostrando que a funcionalização com ácido 4-azido benzoico e a própria formação do DNCL diminui a capacitância dos nanotubos de carbono utilizados no dispositivo nanoestruturado. Estudos mais detalhados devem ser realizados para o emprego do DNCL como sensores eletro-ópticos.

Dando início aos estudos preliminares de vetorização de DNCLs em artêmias, para uso destas posteriormente como vetores vivos, foi selecionado, com base nos estudos apresentados, o DNCL CNTuv $\mu$ PO, preparado por acoplamento assistido por micro-ondas, apresentando luminescência com rendimento quântico de 64% e tempo de vida de 2 ms. Os resultados preliminares indicaram a viabilidade do processo, estimando-se a  $LC_{50}$  em 2,5 mg/L do CNTuv $\mu$ PO, após o quarto dia de alimentação com microalgas sonicadas com este DNCL.

Finalmente, a toxicidade do DNCL CNTuv\*PO foi avaliada em células-tronco, inclusive com a substituição do íon  $\text{Eu}^{3+}$  por  $\text{Tb}^{3+}$ , para avaliação do efeito do lantanídeo na toxicidade. Constatou-se que, para as concentrações estudadas, nem os nanotubos precursores do DNCL, nem os DNCLs (independente do íon lantanídeo utilizado), apresentaram toxicidade.

Com base no aumento da eficiência quântica apresentada pelos DNCLs quando comparados com os respectivos DMCLs, e considerando a fotoestabilidade destes nanodispositivos, conforme mostrado pela análise da luminescência em função da dose de radiação UV recebida, propõe-se o DNCL como uma nova classe de nanodispositivos, caracterizada pela presença de uma antena nanoestruturada, doravante denominada “nantena”<sup>72</sup>. Esses Dispositivos Nanoestruturados Conversores de Luz podem atuar como parte ativa em aplicações fotônicas, além de poderem ser vistos como CNTs rastreáveis, em que a unidade fotônica pode atuar como um eficiente marcador, como etiqueta fotônica no rastreamento das nanoestruturas.

---

## 6 PERSPECTIVAS

- Síntese de outros tipos de DNCLs, variando os ligantes, bem como produzir DNCL com outras nanoestruturas, como SWCNT e grafeno;
- Preparação de filmes de compósitos com o DNCL, através de processo de “printrônica” com impressora DoD (dot-on-demand Dimatix Material Printer), através de conexão com outro projeto de tese desenvolvido no Grupo, e análise da fotoestabilidade desses filmes;
- Estudo sistemático da dispersão de cada DNCL em água e etanol utilizando a técnica de espectroscopia no UV-Vis para monitoramento;
- Cálculo das taxas de transferência de energia para cada DNCL, associando aos possíveis mecanismos de transferência de energia;
- Aplicar os DNCLs como parte ativa em sensores óptico-eletróquímicos e fotônicos;
- Estudo aprofundado da interação dos DNCLs com as artêmias para verificar modificações biológicas e a estabilidade do material em organismos vivos, utilizando E-MEV (baixo vácuo), espectroscopia de luminescência e Raman, entre outras técnicas;
- Desenvolvimento de antenas nanoestruturadas para up-conversion, através de conexão com outro projeto de tese desenvolvido no Grupo, para elaboração de DNCL excitável no infravermelho, eliminando assim problemas de autofluorescência de sistemas biológicos;
- Vetorização dos DNCLs em peixes do gênero *Paracheirodon*, no âmbito de projeto desenvolvido no Biotério de Espécies Nanoestruturadas (BEN/DQF-UFPE), utilizando nanoestruturas biológicas presentes na linha lateral de espécies deste gênero, como modelos animais para protocolos de avaliação de neurotoxicidade, ([www.ben-ufpe.blogspot.com.br](http://www.ben-ufpe.blogspot.com.br)).

## REFERÊNCIAS

- 1 KRUG, H. F. Nanosafety Research—Are We on the Right Track? **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 53, n. 46 p. 12304-12319, nov. 2014.
- 2 QUINA, F. H. Nanotecnologia e o meio ambiente: perspectivas e riscos. **Química Nova**, v. 27, n. 6, p. 1028–1029, nov. 2004.
- 3 LEHN, J. M. Perspectives in Supramolecular Chemistry - From Molecular Recognition Towards Molecular Information Processing and Self-Organisation. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 29, n. 11, p. 1304–1319, nov. 1990.
- 4 SABBATINI, N.; GUARDIGLI, M.; LEHN, J. M. Luminescent lanthanide complexes as photochemical supramolecular devices. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 123, n. 1-2, p. 201–228, fev. 1993.
- 5 SÁ, G. F.; MALTA, O. L.; DONEGA, C. M.; SIMAS, A. M.; LONGO, R. L.; SANTA-CRUZ, P. A.; SILVA JR., E. F. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, n. 1 p. 165–195, jan. 2000.
- 6 GAMEIRO, C. G.; ACHETE, C. A.; SIMÃO, R. A.; SILVA, E. F.; SANTA-CRUZ, P. A. Molecular UV dosimeters of lanthanide complex thin films: AFM as a function of ultraviolet exposure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, n. 1-2, p. 385–388, out. 2002.
- 7 SCHNEIDER, R.; SCHREINER, W. H.; SANTA-CRUZ, P. A. Hybrid assembly of double nanofilm as active media for photonic devices. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 172–177, abr. 2013.
- 8 MOJICA-SÁNCHEZ, L. C.; VAZ, E. C. R.; OLIVEIRA, R. A. P.; SANTA-CRUZ, P. A. Luminescence enhancement by gamma irradiation of nanocomposites for UV dosimetry devices. **Radiation Measurements**, v. 71, p. 201–204, jan. 2014.
- 9 SÁ, G.F.; SILVA, F. R. G.; MALTA, O. L. Synthesis, spectroscopy and photophysical properties of mixed ligand complexes of europium(III) and terbium(III). **Journal of Alloys and Compounds**, v. 207-208, p. 457–460, jun. 1994.
- 10 CALZAFERRI, G.; HUBER, S.; MAAS, H.; MINKOWSKI, C. Host-guest antenna materials. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 42, n. 32, p. 3732–3758, ago. 2003.
- 11 GAWRYSZEWSKA, P.; MALTA, O. L.; LONGO, R. L.; GONCALVES E SILVA, F. R.; ALVES, S.; MIERZWICKI, K.; LATAJKA, Z.; PIETRASZKIEWICZ, M.; LEGENDZIEWICZ, J. Experimental and theoretical study of the photophysics and structures of europium cryptates incorporating 3,3'-Bi-isoquinoline-2,2'-dioxide. **ChemPhysChem**, v. 5, n. 10, p. 1577–1584, out. 2004.

- 12 HAIDER, J.M.; PIKRAMENOU, Z. Photoactive metallocyclodextrins: sophisticated supramolecular arrays for the construction of light activated miniature devices. **Chemical Society Reviews**, v. 34, n. 2, p. 120–132, mar. 2005.
- 13 SILVA, I.G.N. BRITO, H. F.; SOUZA, E. R.; MUSTAFA, D.; FELINTO, M. C. F. C; CARLOS, L. D.; MALTA, O. L. Red (Eu<sup>3+</sup>), Green (Tb<sup>3+</sup>) and Ultraviolet (Gd<sup>3+</sup>) Emitting Nitrilotriacetate Complexes Prepared by One-step Synthesis. **Zeitschrift für Naturforschung B**, v. 69, n. 2, p. 231-238, jun. 2014.
- 14 IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, nov. 1991.
- 15 HUGHES, T. V.; CHAMBERS, C.R. Manufacture of Carbon Filaments. US405480, 30 ago. 1886, 18 jun. 1889.
- 16 DRESSELHAUS, M.S.; DRESSELHAUS, G.; EKLUND, P.C. **Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes**. San Diego: Academic Press, 1996.
- 17 BALDWIN, B.G. Very long carbon nanotubes. **Nature**, v. 394, n. 6694, p. 631–632, ago. 1998.
- 18 ZARBIN, A.J.G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, nov. 2007.
- 19 CZERW, R.; TERRONES, M.; CHARLIER, J.; BLASE, X.; FOLEY, B.; RU, M.; CARROLL, D. L. Identification of Electron Donor States in N-Doped Carbon Nanotubes. **Nano letters**, v. 1, n. 9, p. 457–460, ago. 2001.
- 20 DRESSELHAUS, M. S.; GENE DRESSELHAUS, P.A. **Carbon Nanotubes Synthesis, Structure, Properties, and Applications**. New York: Topics in Applied Physics- Springer Verlag, 2001.
- 21 THOSTENSON, E. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**, v. 61, n. 13, p. 1899–1912, out. 2001.
- 22 KAJIURA, H. TSUTSUI, S.; KADONO, K.; KAKUTA, M.; ATA, M.; MURAKAMI, Y. Hydrogen storage capacity of commercially available carbon materials at room temperature. **Applied Physics Letters**, v. 82, n. 7, p. 1105, fev.2003.
- 23 KERMAN, K.; MORITA, Y.; TAKAMURA, Y.; TAMIYA, E.; MAEHASHI, K.; MATSUMOTO, K. Peptide Nucleic Acid – Modified Carbon Nanotube Field-Effect Transistor for Ultra-Sensitive Real-Time Detection of DNA Hybridization. **Carbon**, n. 4, p. 65–70, mar. 2005.
- 24 HONG, G.; DIAO, S.; ANTARIS, A. L.; DAI, H. Carbon Nanomaterials for Biological Imaging and Nanomedicinal Therapy. **Chemical Reviews**, maio 2015 DOI: 10.1021/acs.chemrev.5b00008.

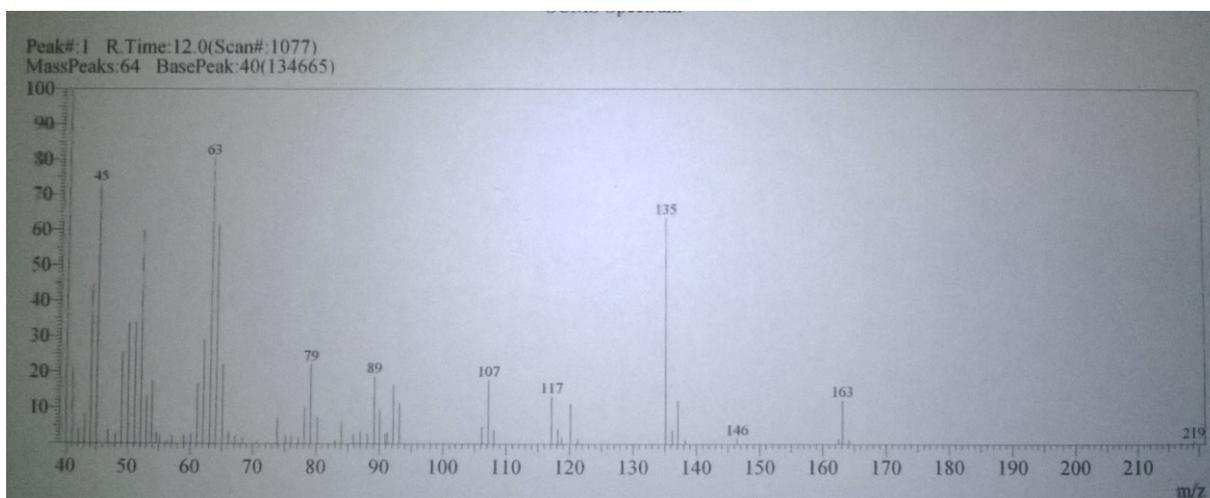
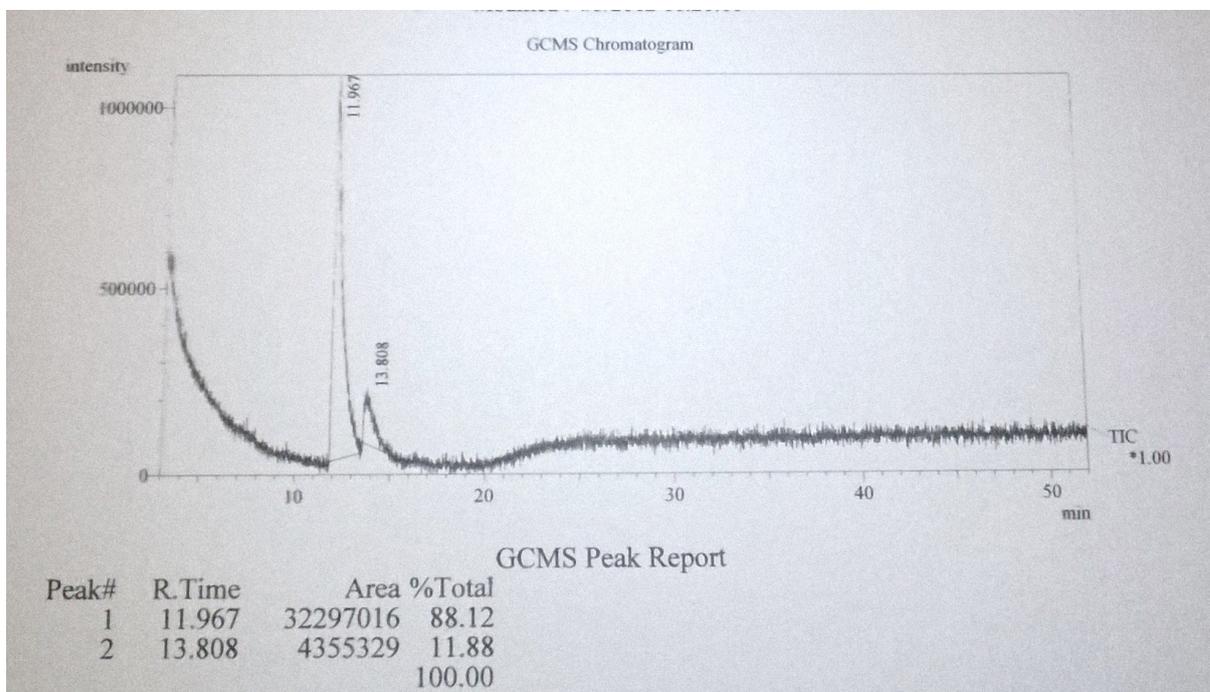
- 25 PANTAROTTO, D.; SINGH, R.; MCCARTHY, D.; ERHARDT, M.; BRIAND, J.; PRATO, M.; KOSTARELOS, K.; BIANCO, A. Functionalized carbon nanotubes for plasmid DNA gene delivery. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 43, n. 39, p. 5242–6, out. 2004.
- 26 LOVAT, V.; PANTAROTTO, D.; LAGOSTENA, L.; CACCIARI, B.; GRANDOLFO, M.; RIGHI, M.; SPALLUTO, G.; PRATO, M.; BALLERINI, L. Carbon nanotube substrates boost neuronal electrical signaling. **Nano letters**, v. 5, n. 6, p. 1107–10, jun. 2005.
- 27 CUENCA, A.G.; JIANG, H.; HOCHWALD, S. N.; DELANO, M.; CANCE, W. G.; GROBMYER, S. R.; Emerging implications of nanotechnology on cancer diagnostics and therapeutics. **Cancer**, v. 107, n. 3, p. 459–66, ago. 2006.
- 28 CORREA-DUARTE, M. A.; LIZ-MARZÁN, L.M. Carbon nanotubes as templates for one-dimensional nanoparticle assemblies. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n. 1, p. 22, nov. 2006.
- 29 BANERJEE, S.; HEMRAJ-BENNY, T.; WONG, S.S. Covalent Surface Chemistry of Single-Walled Carbon Nanotubes. **Advanced Materials**, v. 17, n.1 p. 17–29, jan. 2005.
- 30 ROSCA, I.D.; WATARI, F.; UO, M.; AKASAKA, T. Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. **Carbon**, v. 43, n. 15, p. 3124–3131, dez. 2005.
- 31 STÉFANI, D.; PAULA, A. J.; VAZ, B. G.; SILVA, R. A.; ANDRADE, N. F.; JUSTO, G. Z.; FERREIRA, C. V.; FILHO, A. G. S.; EBERLIN, M. N.; ALVES, O. L. Structural and proactive safety aspects of oxidation debris from multiwalled carbon nanotubes. **Journal of hazardous materials**, v. 189, n. 1-2, p. 391–6, maio 2011.
- 32 HEISTER, E.; LAMPRECHT, C.; NEVES, V.; TÍLMACIU, C.; DANTAS, L.; FLAHAUT, E.; SOULA, B.; HINTERDORFER, P.; COLEY, H. M.; SILVA, R. P.; MCFADDEN, J. Higher Dispersion Efficacy of Functionalized Carbon Nanotubes in Chemical and Biological Environments. **ACS nano**, v. 4, n. 5, p. 2615–2626, abr. 2010.
- 33 BRÄSE, S.; GIL, C.; KNEPPER, K.; ZIMMERMANN, V. Organic azides: an exploding diversity of a unique class of compounds. **Angewandte Chemie (International ed. in English)**, v. 44, n. 33, p. 5188–240, ago. 2005.
- 34 MALTA, O.L.; CARLOS, L.D. Intensities of 4f-4f transitions in glass materials. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 889–895, nov. 2003.
- 35 MALTA, O.L.; SÁ, G.F.; Explanation of the Anomalous Hypersensitive  $^4H_4 \rightarrow ^3P_2$  Transition in  $Pr^{3+}$ . **Physical Review Letters**, v. 45, n. 11, p. 890, set. 1980.
- 36 WEISSMAN, S.I. Intramolecular Energy Transfer The Fluorescence of Complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, n. 4, p. 214, abr.1942.
- 37 MALTA, O. L. Ligand—rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. **Journal of Luminescence**, v. 71, n. 3, p. 229–236, 1997.

- 38 LIMA, P.P. **Estudo Espectroscópico de Complexos de Íons Lantanídeos com Ligantes Derivados de Ácidos Dicarboxílicos**. 2003. 107f. Tese (Doutorado)- Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2003.
- 39 GAMEIRO, C.G. **Supressão Seletiva da Luminescência de Nanofilmes de Complexos de Lantanídeos Induzida por Radiação UV- n-DOMO: Um dosímetro Molecular**. 2002. 172f. Tese (Doutorado)- Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2002.
- 40 JUDD, B.R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. **Physical Review**, v. 197, n. 3, p. 750–761, ago. 1962.
- 41 OFELT, G. S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. **The Journal of Chemical Physics**, v. 37, n. 3, p. 511-520, ago. 1962.
- 42 MALTA, O. L. Lanthanide  $f \leftrightarrow f$  transitions hypersensitive to the environment. **Molecular Physics**, v. 42, p. 65–72, jul. 1981.
- 43 DONEGA, C. M.; JUNIOR, S. A.; SÁ, G. F. Synthesis, luminescence and quantum yields of Eu(III) mixed complexes with 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione and 1,10-phenanthroline-N-oxide. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 250, p. 422–426, mar. 1997.
- 44 MICHAEL, A. S.; THOMPSON, C.G.; ABRAMOVITZ, M. Artemia salina as a Test Organism for Bioassay. **Science**, v. 123, p. 464, fev. 1956.
- 45 [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Artemia\\_salina\\_5.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Artemia_salina_5.jpg), acessado em 06/01/2014.
- 46 VAZ, E.C.R.. **Funcionalização de nanotubos de carbono para utilização de substratos ativos em biodispositivos nanoestruturados**. 2011. 71f. Monografia (Graduação) - Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2011.
- 47 WILKENING, I.; DEL SIGNORE, G.; HACKENBERGER, C. P. R. Synthesis of phosphoramidate peptides by Staudinger reactions of silylated phosphinic acids and esters. **Chemical communications (Cambridge, England)**, v. 47, n. 1, p. 349–51, jan. 2011.
- 48 ZHAO, C.; SONG, Y.; QU, K.; REN, J.; QU, X. Luminescent Rare-Earth Complex Covalently Modified Single-Walled Carbon nanotubes: Design, Synthesis, and DNA Sequence-Dependent Red Luminescence Enhancement. **Chemistry of Materials**, v.22, n. 20, p. 57-18-5724, out. 2010.
- 49 WU, H.; CAO, W.; WANG, J.; YANG, H.; YANG, S. Coating multi-walled carbon nanotubes with rare-earth complexes by an *in situ* synthetic method. **Nanotechnology**, v. 19, n. 34, p. 345701, ago. 2008.
- 50 BISOL, T. B.; Sá, M. M. Recentes avanços na preparação de aziridinas. aplicações sintéticas e implicações mecanísticas. **Química Nova**, v. 30, n. 1, p. 106–115, ago. 2007.
- 51 HOLZINGER, M.; STEINMETZ, J.; SAMAILLE, D.; GLERUP, M.; PAILLET, M.; BERNIER, P.; LEY, L.; GRAUPNER, R. [2+1] cycloaddition for cross-linking SWCNTs. **Carbon**, v. 42, n.5-6, p. 941–947, jan. 2004.

- 52 LEE, K.M.; LI, L.; DAI, L. Asymmetric end-functionalization of multi-walled carbon nanotubes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 12, p. 4122–3, maio 2005.
- 53 DUJARDIN, E.; EBBESEN, T. W.; HIURA, H.; TANIGAKI, K. Capillarity and wetting of carbon nanotubes. **Science**, v. 265, n. 5180, p. 1850–52, sep. 1994.
- 54 GROSSIORD, N.; REGEV, O.; LOOS, J.; MEULDIJK, J.; KONING, C. E. Time-dependent study of the exfoliation process of carbon nanotubes in aqueous dispersions by using UV-visible spectroscopy. **Analytical Chemistry**, v. 77, n. 16, p. 5135–9, ago. 2005.
- 55 HENLEY, S.J.; HATTON, R. A.; CHEN, G.Y.; GAO, C.; ZENG, H.; KROTO, H. W.; SILVA, S. R. P. Enhancement of polymer luminescence by excitation-energy transfer from multi-walled carbon nanotubes. **Small**, v. 3, n. 11, p. 1927–33, nov. 2007.
- 56 MOJICA-SÁNCHEZ, L.C. **Nanocompósitos híbridos luminescentes formados por nanotubos de carbono, complexos de lantanídeos e polivinil butiral**. 2013. 117f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2013.
- 57 KUKOVECZ, A.; PICHLER, T.; PFEIFFER, R.; KUZMANY, H. Diameter selective charge transfer in p- and n-doped single wall carbon nanotubes synthesized by the HiPCO method. **Chemical communications (Cambridge, England)**, n. 16, p. 1730–1, ago. 2002
- 58 SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, C.T. **Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos**. Rio de Janeiro: 1979.
- 59 MAGGINI, L.; MOHANRAJ, J.; TRABOULSI, H.; PARISINI, A.; ACCORSI, G.; ARMAROLI, N.; BONIFAZI, D. A luminescent host-guest hybrid between a Eu(III) complex and MWCNTs. **Chemistry -A European Journal**, v. 17, n. 31, p. 8533–7, jul. 2011.
- 60 NAKAMOTO, K. **Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part B: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry**. New Jersey: a John Wiley & Sons, Inc., Publication, 1978.
- 61 ANDRADE, A.N. **Novos Complexos de európio com ligantes heterocíclicos: síntese, caracterização e estudo espectroscópico**. 2012. 105f. Dissertação (Mestrado)- Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.
- 62 PIMENTA, M. A.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S.; CANÇADO, L. G.; JORIO, A.; SAITO, R. Studying disorder in graphite-based systems by Raman spectroscopy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 9, p.1276-1291, jan. 2007.
- 63 DONEGÁ, C. M.; ALVES, S.; MALTA, O. L.; SÁ, G. F. Luminescence, Non-Radiative Processes and Quantum Yields in Lanthanide Complexes. **Materials Science Forum**, v. 315-317, p. 204–210, jul. 1999.
- 64 MARTINS, R.F.; NERI, C. R.; FILHO, P. C. S.; SERRA, O. A. Estudos fotoluminescentes em compostos de íons terras raras coordenados por um derivado carbazólico. **Química Nova**, v. 33, n. 10, p. 2118–2123, nov. 2010.

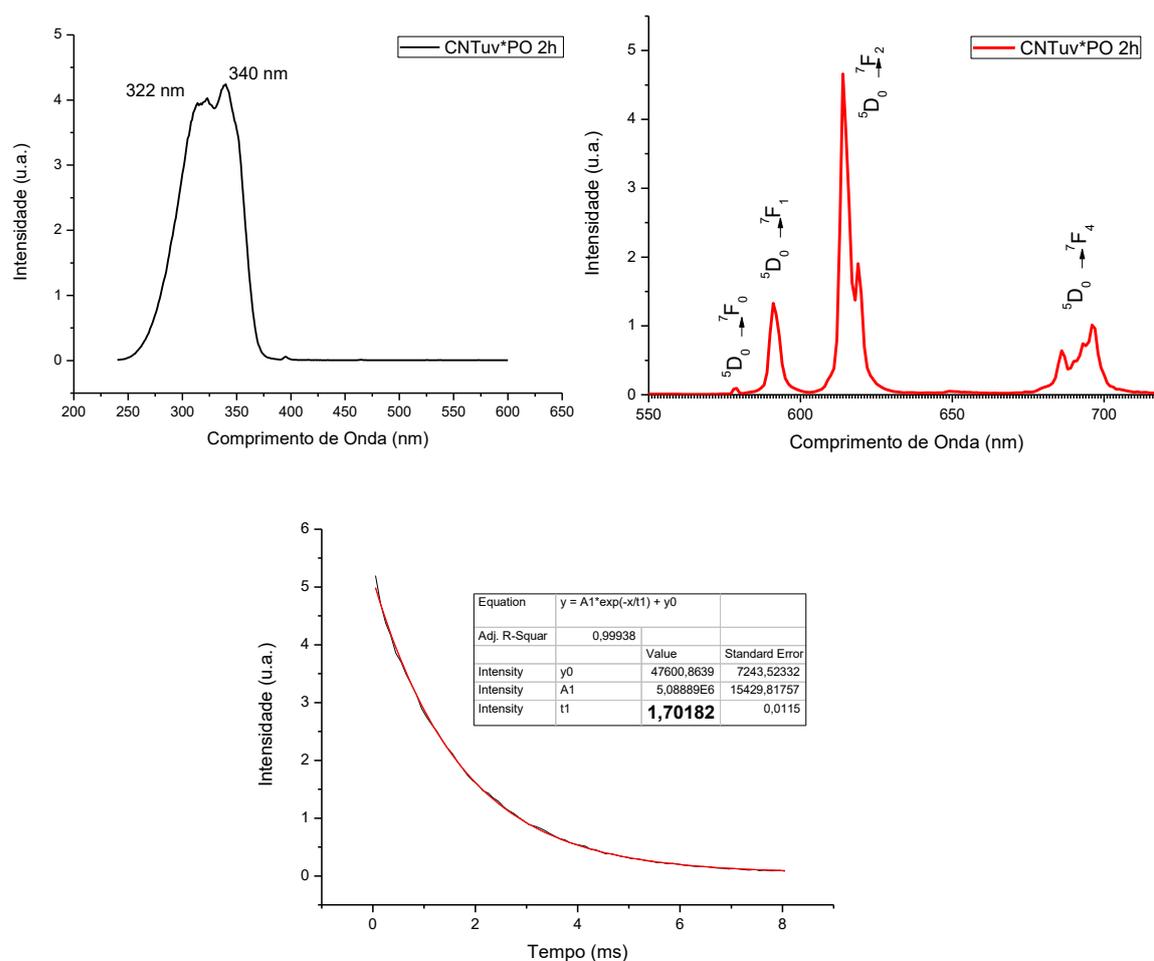
- 65 VAZ, E. C. R.; NADVORNY, D.; SANTA-CRUZ, P. A. **MD simulation of the interactions between ligands and CNT for *in situ* lanthanide complexation over CNT for LCNDs.** In: XIV Brazilian MRS meeting, 2015, Rio de Janeiro.
- 66 MOJICA-SANCHEZ, L. C.; SOUSA, F.L.N.; GAVAZZA, S.; FLORÊNCIO, L.; FALCÃO, E.H.L.; SANTA-CRUZ, P. A. **Luminescent polymer composites for inkjet DoD printing technology.** In: XIV Brazilian MRS meeting, 2015, Rio de Janeiro.
- 67 SOUSA, F.L.N.; MOJICA-SANCHEZ, L. C.; GAVAZZA, S.; FLORÊNCIO, L.; VAZ, E. C. R.; SANTA-CRUZ, P. A. **Printable UV Personal Dosimeter: sensitivity as a function of DoD parameters and number of layers of a functional photonic ink** In: XIV Brazilian MRS meeting, 2015, Rio de Janeiro.
- 68 BRUCE, P.G. **Solid State Electrochemistry.** Cambridge: Cambridge University Press, 1995.
- 69 CARVALHO, L.A.; ANDRADE, A. R.; BUENO, P. R. Espectroscopia de impedância eletroquímica aplicada ao estudo das reações heterogêneas em ânodos dimensionalmente estáveis. **Química Nova**, v. 29, n. 4, p. 796–804, mar. 2006.
- 70 FATOUROS, D.G.; POWER, K.; KADIR, O.; DÉKÁNY, I.; YANNOPOULOS, S. N.; BOUROPOULOS, N.; BAKANDRITSOS, A.; ANTONIJEVIC, M. D.; ZOUGANELIS, G. D.; ROLDO, M. Stabilisation of SWNTs by alkyl-sulfate chitosan derivatives of different molecular weight: towards the preparation of hybrids with anticoagulant properties. **Nanoscale**, v. 3, n. 3, p. 1218–1224, mar. 2011.
- 71 MOSMANN, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation and cytotoxicity assays. **Journal of immunological methods**, v. 65, n. 1-2, p. 55–63, dez. 1983.
- 72 VAZ, E. C. R.; ANDRADE, A. N.; dos ANJOS, J. V.; SANTA-CRUZ, P. A. **Spectroscopic Characterization of Functionalized CNT as Nano-antennas in Light Conversion Nanostructured Devices** In: XIV Brazilian MRS meeting, 2015, Rio de Janeiro.

## APÊNDICE A- GC/MS do Ácido 4-azido benzoico



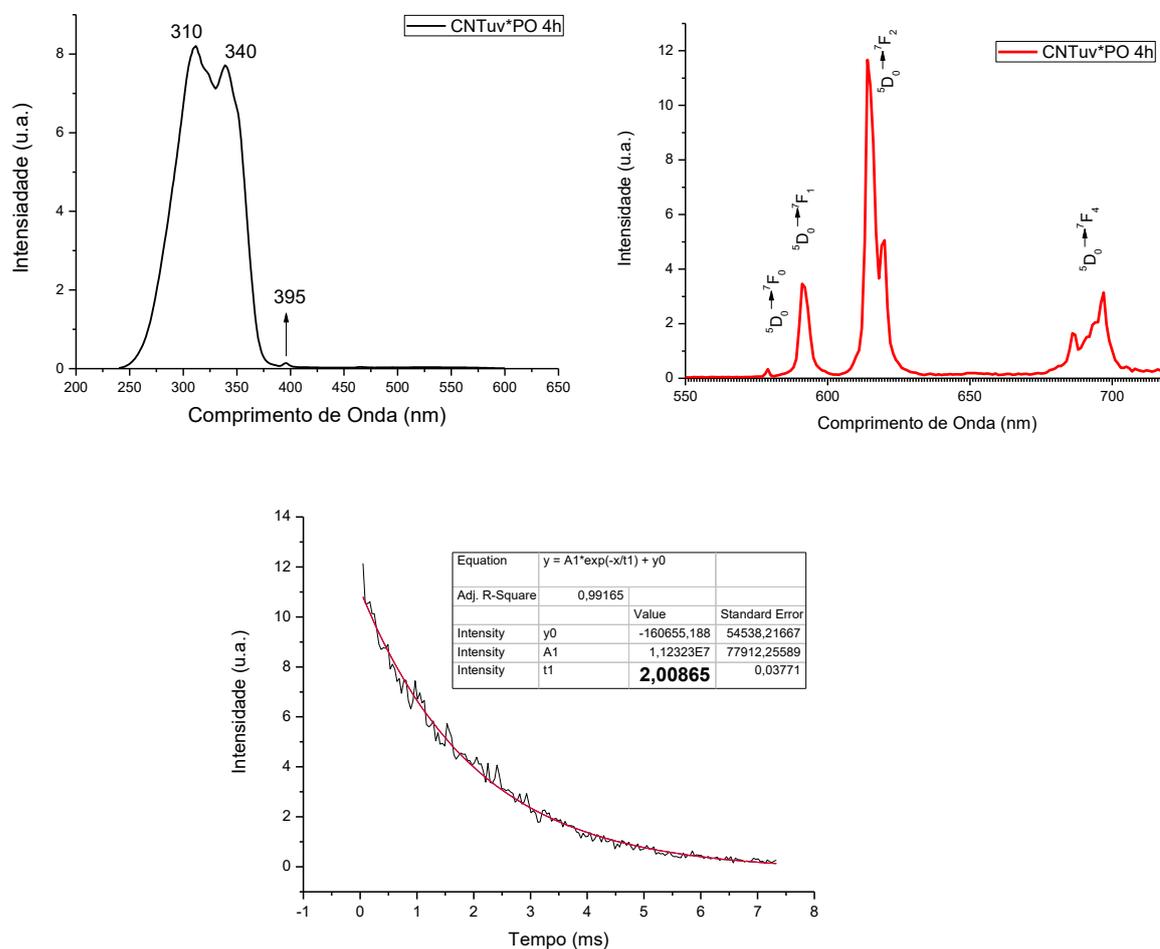
## APÊNDICE B- Estudo do tempo de refluxo utilizado para obtenção do DNCL

**Figura B 1:** Espectros da amostra CNTuv\*PO obtida após 2 h de refluxo- Excitação monitorado em 612 nm; Emissão excitando em 340 nm e curva de decaimento do estado excitado  $^5D_0$ , do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Tabela B 1:** Curva de decaimento do estado excitado  $^5D_0$ , do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em CNTuv\*PO 2 h excitado em 340 nm e monitorado em 612 nm.

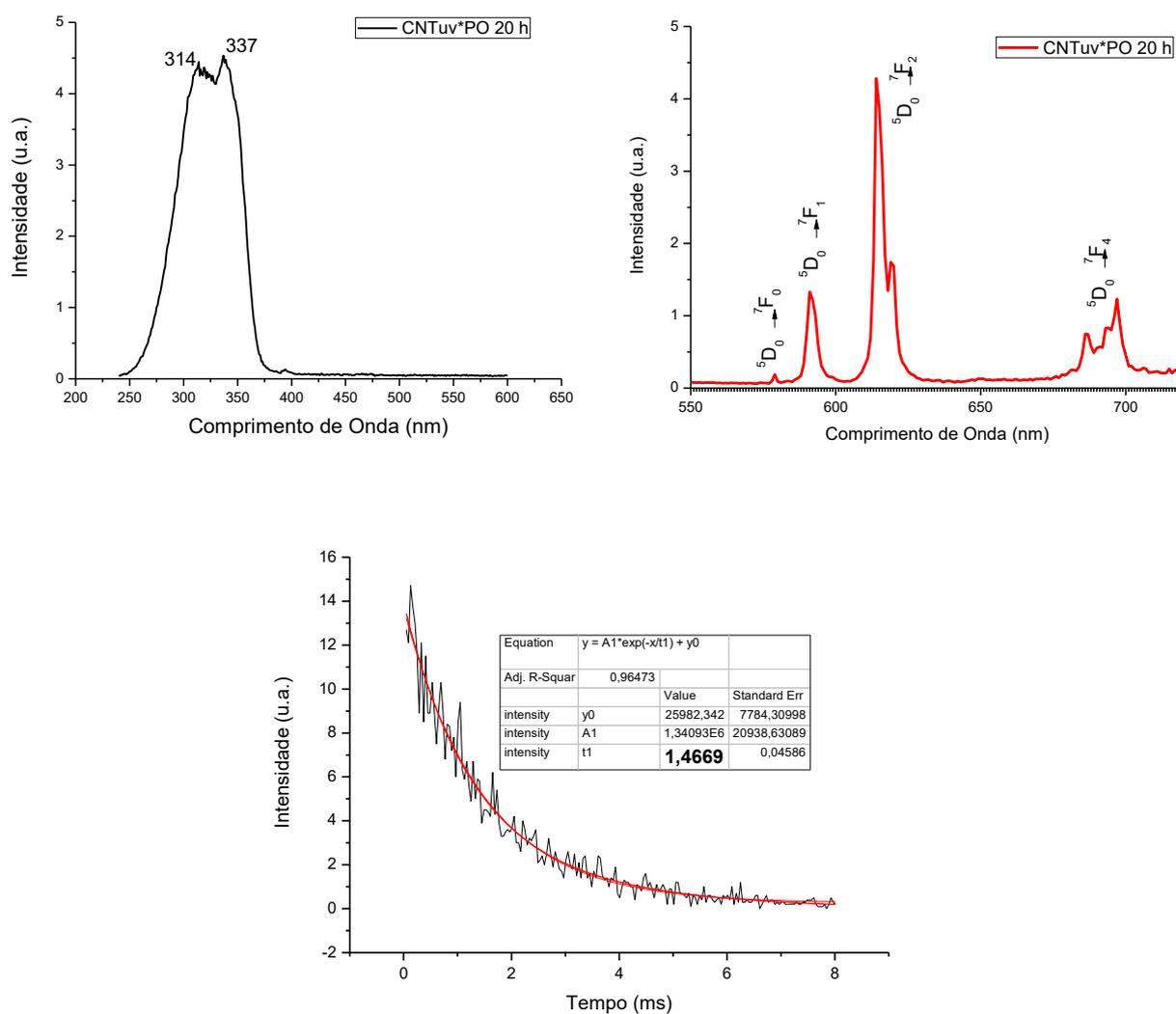
**Figura B 2:** Espectros da amostra CNTuv\*PO obtida após 4 h de refluxo- Excitação monitorando em 612 nm; Emissão excitando em 340 nm e curva de decaimento do estado excitado  $^5D_0$ , do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Tabela B 2:** Curva de decaimento do estado excitado  $^5D_0$ , do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em CNTuv\*PO 4 h excitado em 340 nm e monitorado em 612 nm.

Amostra	$\Omega_2 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20} \text{ cm}^2)$	$A_{\text{rad}} (\text{s}^{-1})$	$A_{\text{nrad}} (\text{s}^{-1})$	$\tau$ (ms)	$\eta$ (%)
CNTuv*PO 4 h	7,2	6,7	369,0	131,1	2,00	73,8

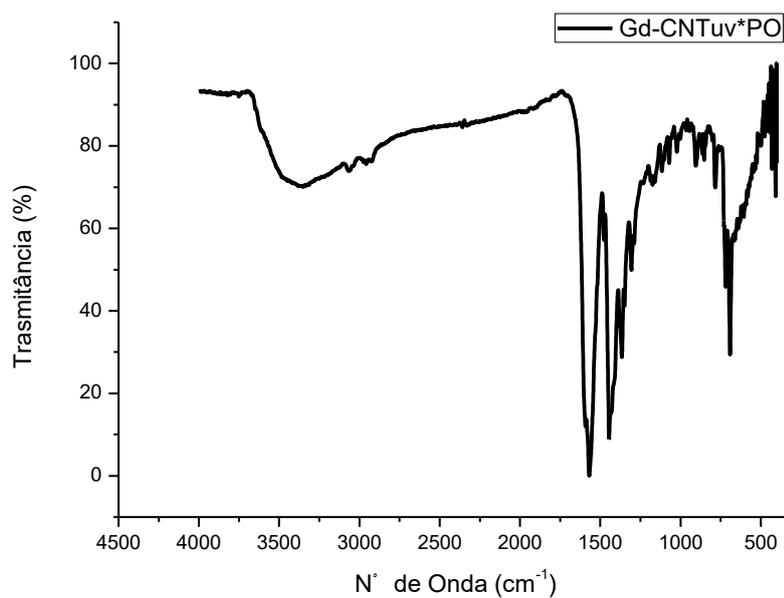
**Figura B 3:** Espectros da amostra CNTuv\*PO obtido após 20 h de refluxo- Excitação monitorado em 612 nm; Emissão excitando em 337 nm e curva de decaimento do estado excitado  $^5D_0$ , do íon  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Tabela B 3:** Curva de decaimento do estado excitado  $^5D_0$ , do íon  $\text{Eu}^{3+}$  em CNTuv\*PO 20 h excitado em 33 nm e monitorado em 612 nm.

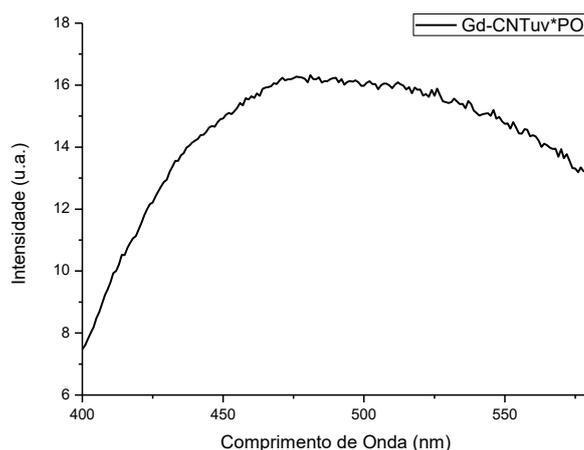
Amostra	$\Omega_2$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-20} \text{ cm}^2$ )	$A_{\text{rad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$A_{\text{nrad}}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\tau$ (ms)	$\eta$ (%)
CNTuv*PO 20 h	7,5	6,1	367,5	312,8	1,47	54

**APÊNDICE C- Espectro de FTIR do DNCL obtido por refluxo utilizando Gd  
(Gd-CNTuv\*PO)**

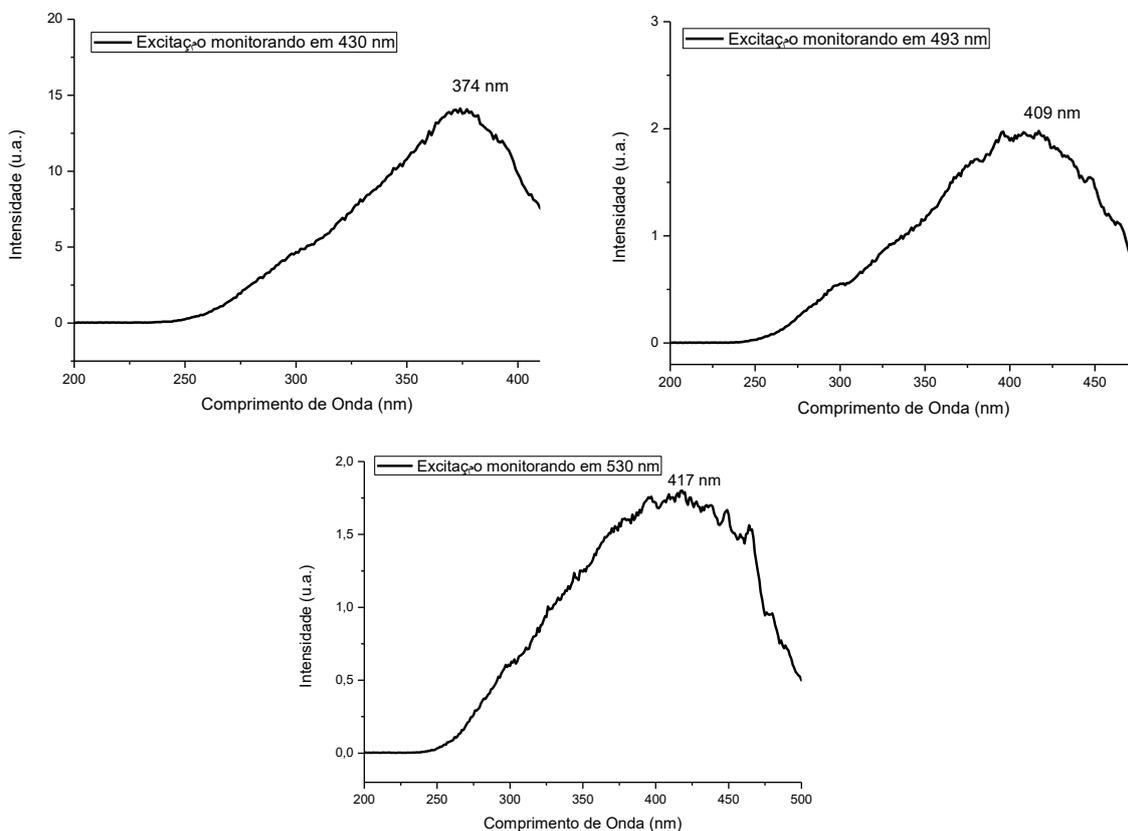


**APÊNDICE D- Espectros de emissão e excitação de Gd-CNTuv\*PO nos mesmos comprimentos de onda de excitação e monitoramento dos espectros obtidos para o complexo  $[Gd_2(oxd)_6(fen)_2]H_2O$**

**Figura D 1:** Espectro de emissão de Gd-CNTuv\*PO excitando em 375 nm (298 K).



**Figura D 2:** Espectros de excitação de Gd-CNTuv\*PO monitorando em 430 nm, 493 nm e 530 nm. (298 K).



---

## ANEXO A- Protocolos utilizados para toxicidade em células-tronco

### Protocolo para o Ensaio com MTT

#### *Solução de MTT (0,5mg/mL)*

Para preparar de 10 mL da solução de MTT (0,5 mg/mL), proceder da seguinte maneira:

1- Preparo da solução estoque a 5 mg/mL

-Pesar 5mg de MTT e solubilizar em 1 mL de PBS estéril.

2- Preparo da solução 0,5 mg/mL

$$C_e V_e = C_i V_i$$

$$5\text{mg/mL} \cdot V = 0,5\text{mg/mL} \cdot 10\text{ mL}$$

$$V_e = 1\text{ mL da solução estoque.}$$

#### *Procedimento*

- 1- Preparar uma suspensão celular na concentração de  $5 \times 10^3$  células/poço.
- 2- Adicionar em cada poço, 200  $\mu$ l da suspensão celular.
- 3- Incubar a placa na estufa de CO<sub>2</sub> pelo período de 24 horas.
- 4- Retirar o meio de cultura.
- 5- Tratar as células com 200  $\mu$ l das respectivas soluções controle e compostos teste nas concentrações desejadas.
- 6- Incubar a placa na estufa de CO<sub>2</sub> pelo período de 72 horas.
- 7- Retirar o meio de cultura.
- 9- Adicionar a todos os poços 100  $\mu$ l da solução de MTT (0,5 mg/mL).
- 10- Incubar a placa na estufa de CO<sub>2</sub> pelo período de 4 horas.
- 11- Retirar a solução de MTT da placa.
- 12- Adicionar a todos os poços (INCLUSIVE NO BRANCO) 100  $\mu$ l de DMSO puro.
- 13- Agitar a placa no agitador de placa pelo período de 5 minutos.
- 14- Retirar a placa do agitador e esperar 5 minutos para estabilização da cor.
- 15- Fazer a leitura a 595 nm.

---

## Protocolo para Coleta, Isolamento e Cultivo de Células-Tronco

### *Coleta do cordão umbilical humano*

As células-tronco mesenquimais foram isoladas de cordão umbilical humano de partos cesáreos ocorridos no Hospital De Ávila. As coletas do cordão umbilical só ocorreram após aprovação do protocolo pelo comitê de ética (**protocolo número: 25000.172291/2006-61**) com seres humanos do Centro de Ciências da Saúde da Universidade Federal de Pernambuco. Os cordões foram coletados em um recipiente estéril contendo solução salina em EDTA (2 mM), antibióticos – penicilina (150 U/ml) e estreptomicina (150 µg/mL) e anfotericina (5 mg/ml), sendo processados no período de até 6 h pós-parto. O processamento se deu em cabine de fluxo laminar e sala de cultura com pressão positiva.

### *Isolamento e cultivo das células-tronco mesenquimais*

A metodologia de isolamento celular por migração espontânea (MIRANDA-OLIVEIRA et al., 2009; MALAGUETA-VIEIRA et al., 2010; ALBERTIM et al., 2010). Resumidamente, as artérias e veias foram retiradas cirurgicamente do cordão umbilical e descartadas; o tecido contendo a geléia de Wharton foi então cortado em pedaços de ~ 3 cm de comprimento. Os pedaços foram cultivados em garrafas plásticas de cultura, contendo meio Low DMEM (Gibco) suplementado com soro fetal bovino (SFB, LGC Biotecnologia), fator de crescimento (F12, Gibco) e antibióticos. Posteriormente, as garrafas foram colocadas na estufa a 37° C, 80% umidade e 5% CO<sub>2</sub>.

### *Imunofenotipagem*

As células foram testadas com os anticorpos CD90, CD44 e CD29, CD45, CD34, CD31, CD105, CD54, CD51, SH2 e SH3. Os ensaios de imunofenotipagem foram realizados no Laboratório de Imunopatologia do Centro de Pesquisa Aggeu Magalhães.