



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

INSTITUTO DE QUÍMICA

LABORATÓRIO DE SÍNTESE INORGÂNICA E BIOINORGÂNICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS COMPLEXOS E FILMES
NANOESTRUTURADOS CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS COM
POTENCIAIS PROPRIEDADES LUMINESCENTES E APLICAÇÕES
ELETROQUÍMICAS**

FERNANDA SODRÉ RODRIGUES

BRASÍLIA, DF

2015

FERNANDA SODRÉ RODRIGUES

**DESENVOLVIMENTO DE NOVOS COMPLEXOS E FILMES
NANOESTRUTURADOS CONTENDO ÍONS LANTANÍDEOS COM
POTENCIAIS PROPRIEDADES LUMINESCENTES E APLICAÇÕES
ELETROQUÍMICAS**

ORIENTADORA: Prof^a. Dra. MARYENE ALVES CAMARGO

Dissertação apresentada ao curso de Pós-Graduação em Química da Universidade de Brasília como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

BRASÍLIA, DF

2015

FOLHA DE APROVAÇÃO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Dissertação de Mestrado do (a) aluno (a) **Fernanda Sodré Rodrigues**, matrícula n  **13/0163295**, intitulada *“Desenvolvimento de novos complexos e filmes nanoestruturados contendo íons lantanídeos com potenciais propriedades luminescentes e aplicações eletroquímicas”*, apresentada no (a) Sala de Seminários do PPGEC no Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 7 de dezembro de 2015.

Prof  Dr  Maryene Alves Camargo
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Prof. Dr. Sebast o de Souza Lemos
Membro Titular (IQ/UnB)

Dr. Viner Sousa Lima
Membro Titular (INMETRO)

Prof  Dr  Maria José Araújo Sales
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 7 de dezembro de 2015.

*À minha linda e amada mamãe, à
minha amada e querida tia Cida e aos meus
novos anjos, que hoje moram no céu: Tio
Donei e Tio José, pelo amor que sempre nos
manterá unidos.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por ser a minha fonte de inspiração e amor maior, por ter me guiado com força e sabedoria.

À professora Dra. Maryene Alves Camargo, minha amada orientadora, pela incrível orientação, paciência e principalmente pelo apoio incondicional recebido nesta longa caminhada de dois anos, diante de tantas dificuldades, me deu sua mão e me proporcionou força e coragem para seguir em frente. Gratidão!

Ao professor Dr. Leonardo Paterno, meu querido “quase” co-orientador, pela imensurável ajuda e orientação para desenvolvimento deste trabalho, incentivo, apoio e confiança.

Ao professor Dr. Sebastião de Souza Lemos, por ter aceito prontamente o convite para participar da comissão examinadora e pelas inúmeras contribuições dadas a este trabalho.

À professora Dra. Maria José A. Sales, pela realização das análises termogravimétricas dos complexos, pela inestimável ajuda com as interpretações dos dados e ter aceito o convite para a comissão examinadora.

Ao Dr. Viner, por ter aceito o convite para participar da comissão examinadora. Pelas risadas e troca de conhecimento durante esses dois anos de mestrado.

Ao professor Dr. Nicolas Adrian do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, pela realização das análises elementar dos complexos.

À professora Dra. Maria Aparecida Soler, pela autorização para a realização das análises de IV e Raman.

Ao meu querido amigo Luis Miguel, pela realização das análises de infravermelho, UV-Vis e Raman. Pela inestimável ajuda com a plotagem dos gráficos e espectros, amizade e companhia.

As minhas amadas amigas Priscila Rios e Amanda, pela orientação para realização das voltametrias e tratamento dos dados. Pela amizade, conversas e risadas sem fim.

Aos técnicos da CAIQ-UnB e do laboratório de ensino de análise instrumental da UnB, em especial a Rosinha, por toda a ajuda e análises realizadas.

Ao meu amado grupo de pesquisa (LASIB), pelo apoio para a realização deste trabalho: Ana Paula, Fernanda, Ghabriel e Kiara.

A todos os integrantes do grupo de pesquisa Labpol, pelo acolhimento, ajuda na construção dos filmes, amizade e companheirismo nesses 2 anos.

Aos amigos queridos que tive a honra de conviver durante o mestrado: Mari Henz, Alanna, Camila de Lima, Lourdes, Lennine, Paula, Ítalo, Taynara, Kazinha, Felipinho, Thay e Tetê.

À minha linda e amada família, pelo cuidado, orações, amor e apoio. Não tenho palavras para agradecê-los, apenas me sinto grata por tê-los comigo.

Aos meus melhores amigos e irmãos de coração: André Guilhon, Bianca Miranda, Lethícia Azevedo, Ludmila Azevedo e Nayara Kaiany. Por vocês só tenho amor e gratidão.

Ao meu ex-orientador professor Dr. Sérgio Macêdo, por todo o apoio durante a graduação e no mestrado.

À CAPES pela concessão da bolsa de estudos.

“Peça a Deus que abençoe os seus planos, e eles darão certo.”

- Provérbios 16:3

RESUMO

Os íons lantanídeos (Ln) possuem propriedades únicas que lhes proporcionam um amplo potencial de aplicação, principalmente como compostos de coordenação, pois certos ligantes (bases de Schiff, por exemplo) podem intensificar suas propriedades luminescentes pelo efeito antena. Por outro lado, filmes nanoestruturados automontados contendo nanotubos de carbono (CNTs) são de grande interesse, devido a sua aplicação como sensores eletroquímicos. Diante disso, a incorporação de íons Ln em filmes nanoestruturados alternados com CNT consiste de um sistema inovador.

A etapa inicial desse trabalho consistiu na síntese e caracterização de compostos de coordenação de íons lantanídeos obtidos a partir de bases de Schiff derivadas de β -aminoácidos. Primeiramente, foram sintetizados dois ligantes: o 5-bromosalicil-beta-fenilalanina (BS1) e o 5-bromosalicil-beta-alanina (BS2). A partir da BS1 foram sintetizados 4 complexos inéditos: Tb-BS1 (1), Eu-BS1 (2), Gd-BS1 (3) e Gd₂-BS1 (4) e por meio do ligante BS2 o complexo inédito Gd-BS2 (5) foi obtido. Todos os complexos foram caracterizados por PF, espectroscopias no IV e UV-Vis e TG. Pela análise de espectroscopia no IV é possível inferir que em todos os complexos, a coordenação do lantanídeo ocorre pelos átomos de oxigênio dos grupos fenol e carboxilato (bidentado) presentes nos ligantes. Porém não foi possível elucidar as composições moleculares dos referidos complexos. Os estudos preliminares de luminescência dos complexos 1 e 2 revelaram seus potenciais como sondas luminescentes.

Em uma segunda etapa do trabalho, foram desenvolvidos 2 filmes ultrafinos automontados (nanoestruturados) pela técnica de automontagem *LbL*, processando íons lantanídeos (Tb³⁺ e Eu³⁺) alternados com CNTs: **Tb-CNT** e **Eu-CNT**. Tais filmes foram caracterizados por espectroscopia no UV-Vis e Raman. Na espectroscopia no UV-Vis pôde-se acompanhar o crescimento homogêneo dos filmes em cada bicamada. Já pela análise de espectroscopia Raman pôde-se inferir sobre a possibilidade da formação dos filmes automontados por ligações covalentes (provável coordenação dos íons Ln ao CNT). A aplicação como sensor eletroquímico na detecção de dopamina (DA) do filme **Tb-CNT** foi testada na presença e ausência de um interferente, ácido ascórbico (AA), por meio da técnica de voltametria cíclica. O sensor (filme **Tb-CNT**) não apresentou seletividade na presença do interferente AA, entretanto apresentou maior sensibilidade quando comparado ao sensor de referência também produzido PDAC-CNT, demonstrando a promissora aplicação do filme **Tb-CNT** como sensor eletroquímico.

Palavras-chave: complexos de íons lantanídeos, filmes ultrafinos automontados e sensores.

ABSTRACT

Lanthanide ions (Ln) have unique characteristics, which provide them with a variety of applications, mainly as coordination compounds, since some ligands, like Schiff bases, can intensify their luminescent properties by the antenna effect. On the other hand, nanostructure assembly films with carbon nanotubes (CNTs) are of great interest due to their use as electrochemical sensors. Therefore, the incorporation of Ln ions in films nanolength scale alternated with CNTs would produce an innovative system. The initial stage of this work consisted in the synthesis and characterization of coordination compounds of lanthanide ions obtained from Schiff bases derived from β -amino acids. Initially, 2 ligands were synthesized: 5-bromidesalicylic-beta-phenylalanine (BS1) and 5-brominesalicylic-beta-alanine (BS2). Utilizing the ligand BS1, 4 new complexes were developed: Tb-BS1 (**1**), Eu-BS1 (**2**), Gd-BS1 (**3**) and Gd₂-BS1 (**4**), while the new complex Gd-BS2 (**5**) was obtained from the ligand BS2. All the complexes were characterized by MP, IR and UV-Vis spectroscopy and TG analysis. From the IR spectra it is possible to infer that in all the complexes the coordination of the lanthanide occurs by the oxygen atoms of the phenol and carboxylate (bidentate) groups present in the ligands, however, it was not possible to clarify their molecular composition. The preliminary luminescence studies of complexes **1** and **2** revealed their potential as luminescent probes. In the second stage of this work, 2 ultrathin film assemblies' assembly (nanostructure) were developed by the layer-by-layer (LbL) technique, incorporating lanthanide ions (Tb³⁺ and Eu³⁺) alternated with CNTs: **Tb-CNT** and **Eu-CNT**. These films were characterized by UV-Vis and Raman spectroscopy. The homogeneous growth of the films at each bilayer could be observed by UV Vis spectroscopy. Meanwhile, with the Raman spectroscopy data the possibility of formation of the ultrathin film assembly by covalent bonds (likely coordination between the lanthanide ions and the CNT) could be inferred. The application of **Tb-CNT** as an electrochemical sensor for the detection of dopamine (DA) was tested in the presence and absence of an interfering agent, ascorbic acid (AA), by the cyclic voltammetry technique.

The sensor **Tb-CNT** was not selective in the presence of AA, although it presented high sensibility when compared to the reference sensor, PDAC-CNT, evidencing its potential application as an electrochemical sensor.

Key-words: lanthanide ions complexes, ultrathin films assembly, sensors.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Representação esquemática do efeito antena: a luz é absorvida na região do ultravioleta pelas antenas (A), a energia é transferida para o íon central luminescente (TE), que emite radiação visível (E), após a excitação de um complexo de európio. ²³	6
Figura 2.2 - Representação geral da síntese de uma base de Schiff. ³⁴	8
Figura 2.3 - Representação esquemática do processo de construção de filmes pela técnica <i>LbL</i>	11
Figura 2.4 - Representação esquemática de um nanotubo de carbono de múltiplas camadas (a) e de um nanotubo de carbono de camada simples (b). ⁵⁵	12
Figura 2.5 - Estrutura do CNT funcionalizado com copolímero ácido poliaminobenzeno sulfônico. ⁵⁸	14
Figura 2.6 - Estrutura da Dopamina (DA).	16
Figura 4.1 - Representação das reações de síntese das bases de Schiff. (A) BS1 e (B) BS2.	19
Figura 5.1 - Comparação dos espectros de IV dos complexos (1-3) com seu ligante.	29
Figura 5.2 - Comparação dos espectros de IV do complexo 4 com seu ligante e sal de contra-íon.	29
Figura 5.3 - Comparação dos espectros de IV do complexo 5 com seu ligante e sal de contra-íon.	30
Figura 5.4 - Comparação dos espectros de absorção no UV-Vis dos complexos (1-4) com o ligante BS1.	34
Figura 5.5 - Comparação dos espectros de absorção no UV-Vis do complexo 5 com o ligante BS2.....	34
Figura 5.6 - Curvas termogravimétricas dos complexos 1, 3 e 4 em comparação ao ligante (BS1), utilizando velocidade de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 1000 °C, em atmosfera de N ₂	36

Figura 5.7 - Curvas termogravimétricas do complexo 2 em comparação ao ligante (BS1), utilizando velocidade de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 800 °C, em atmosfera de N ₂	37
Figura 5.8 - Curvas termogravimétricas do complexo 5 em comparação ao ligante (BS2), utilizando velocidade de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 800 °C, em atmosfera de N ₂	37
Figura 5.9 - Espectro de excitação do complexo 1 (Tb-BS1) $\lambda_{\text{emissão}} = 543 \text{ nm}$	39
Figura 5.10 - Espectro de emissão do complexo 1 (Tb-BS1), em solução metanólica, fendas com 5 mm e $\lambda_{\text{exc}} = 523 \text{ nm}$	40
Figura 5.11 - Espectro de excitação do complexo 2 (Eu-BS1) com $\lambda_{\text{emissão}} = 616 \text{ nm}$	42
Figura 5.12 - Espectro de emissão do complexo 2 (Eu-BS1) em solução metanólica, fendas com 5 mm e $\lambda_{\text{exc}} = 386 \text{ nm}$	43
Figura 5.13 - Espectro de absorção para o CNT funcionalizado com o copolímero ácido poliaminobenzeno sulfônico em solução.	46
Figura 5.14 - Espectros de absorção no UV-Vis para os filmes ultrafinos de Tb-CNT acima e Eu-CNT abaixo obtidos após cada 5 bicamadas adsorvidas (1 Bi), variando até 50 bicamadas (50 Bi) adsorvidas em lâmina de quartzo.....	47
Figura 5.15 - Relação entre o número de bicamadas dos filmes propostos e os valores de absorbância obtidos em 241 nm.	48
Figura 5.16 - Espectro Raman do CNT funcionalizado com o copolímero ácido poliaminobenzeno sulfônico.	50
Figura 5.17 - Espectros de Raman obtidos com laser de 514,5 nm para os filmes automotados de 50 bicamadas de Tb-CNT (A) e Eu-CNT (B).....	51
Figura 5.18 - Relação linear entre o número de bicamadas dos filmes PDAC-CNT e Tb-CNT e os valores de absorbância obtidos em 241 nm.	54
Figura 5.19 - Voltamogramas cíclicos dos filmes com 10 bicamadas de (A) ITO puro, (B) Tb-CNT e (C) PDAC-CNT em diferentes velocidades de varredura.	56
Figura 5.20 - Variação das correntes de pico anódico (I _{pa}) e catódico (I _{pc}) em função da velocidade de varredura.....	57

Figura 5.21 - Comparação das curvas voltamétricas dos eletrodos de ITO puro, ITO modificado com os filmes Tb-CNT e PDAC-CNT em solução de DA 1 mmol.L ⁻¹	58
Figura 5.22 - Curvas voltamétricas com diferentes concentrações de DA, utilizando o eletrodo Tb-CNT.....	59
Figura 5.23 - Variação das correntes de pico anódico (I _{pa}) e catódico (I _{pc}) em função da concentração de DA.	60
Figura 5.24 - Voltamogramas cíclicos obtidos para soluções de DA em KCL 1 mol.L ⁻¹ com diferentes proporções de AA.....	61

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 – Marca e pureza dos reagentes e solventes.	18
Tabela 5.1 - Bandas selecionadas dos espectros no infravermelho para os complexos de 1 a 5 comparadas aos ligantes livres, em número de onda (cm^{-1} , dispersos em KBr).	28
Tabela 5.2 - Máximo das principais bandas de absorção eletrônica dos complexos de 1 a 5 comparadas aos ligantes livres, em comprimento de onda (nm).	33
Tabela 5.3 - Posicionamento dos máximos (nm) observados no espectro de emissão do complexo de Tb^{3+} à temperatura ambiente.	41
Tabela 5.4 - Posicionamento dos máximos (nm) observados no espectro de emissão do complexo de Eu^{3+} à temperatura ambiente.	44
Tabela 5.5 - Bandas características do CNT na espectroscopia Raman em relação aos filmes Tb-CNT e Eu-CNT nos espectros Raman.	52

LISTA DE ABREVIações E SIGLAS

SIGLA	Significado
δ	Deformação angular (IV)
v	Vibração de estiramento
1	Tb-BS1
2	Eu-BS1
3	Gd-BS1
4	Gd2-BS1
5	Gd-BS2
AA	Ácido ascórbico
Bi	Bicamadas
BS	Base de Schiff
BS1	5-bromo-2-hidroxisalicil-beta-fenilalanina
BS2	5-bromo-2-hidroxisalicil-beta-alalanina
CAIQ	Central analítica do Instituto de Química
CHN	Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio
CNT	Nanotubo de carbono
DA	Dopamina
DOTA	Ácido 1,4,7,10 – tetrazaciclododecano – 1,4,7,10 – tetracético
DTPA	2- [Bis [2-[bis(carboximetil)amino] etil] amino] acético
FT-IR	Infravermelho por transformada de Fourier
GO	Óxido de grafeno
ICP-MS	Espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado
Ipa	Corrente de pico anódico
Ipc	Corrente de pico catódico

IQ-UnB	Instituto de Química da Universidade de Brasília
IV	Infravermelho
LbL	<i>Layer-by-Layer</i> (camada por camada)
Ln	Lantanídeo
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MRI	Imagem por ressonância magnética
MW-CNTs	<i>Multi-Wall Carbon Nanotubes</i>
NC	Número de coordenação
PC	Pré-camada
PDAC	Hidrocloreto de (poli (dialildimetil amônio))
PF	Ponto de Fusão
RBM	Modo de vibração radial
SW-CNTs	<i>Single-Wall Carbon Nanotubes</i>
TG	Análise termogravimétrica
TR	Terras raras
UV	Ultravioleta
UV-Vis	Ultravioleta visível
VC	Voltametria Cíclica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 ÍONS LANTANÍDEOS - PRINCIPAIS PROPRIEDADES	4
2.2 BASES DE SCHIFF	8
2.2.1 Complexos de Bases de Schiff com Íons Lantanídeos	9
2.3 FILMES AUTOMONTADOS: TÉCNICA <i>LBL</i>.....	10
2.3.1 Nanotubos de carbono acoplados em filmes automontados	12
2.4 SENSORES QUÍMICOS	14
3 OBJETIVOS.....	17
3.1 OBJETIVO GERAL	17
3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	17
4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	18
4.1 REAGENTES E SOLVENTES.....	18
4.2 SÍNTESE DOS LIGANTES BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE AMINOÁCIDOS	18
4.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS	20
4.3.1 Síntese do complexo Tb-BS1 (1).....	20
4.3.2 Síntese do complexo Eu-BS1 (2).....	20
4.3.3 Síntese do complexo Gd-BS1 (3)	21
4.3.4 Síntese do complexo Gd ₂ -BS1 (4)	21
4.3.5 Síntese do complexo Gd-BS2 (5)	22
4.4 OBTENÇÕES DOS FILMES ULTRAFINOS AUTOMONTADOS.....	22
4.5 METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO	24
4.5.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – IV	24
4.5.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta - visível – UV-Vis.....	24
4.5.3 Análise Termogravimétrica – TG	24
4.5.4 Ponto de Fusão – PF	25
4.5.5 Análise Elementar - (C, H, N)	25
4.5.6 Estudos de Luminescência	25
4.5.7 Espectroscopia Raman.....	25
4.5.8 Voltametria Cíclica – VC	26
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	27

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS.....	27
5.1.1 Espectroscopia IV	27
5.1.2 Espectroscopia eletrônica – UV-Vis.....	32
5.1.3 Análise Termogravimétrica - (TG).....	35
5.1.4 Estudos de Luminescência	39
5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ULTRAFINOS AUTOMONTADOS.....	45
5.2.1 Espectroscopia eletrônica – UV-Vis.....	45
5.2.2 Espectroscopia Raman.....	49
5.2.3 Aplicações como sensores	53
6 CONCLUSÕES	63
7 PERSPECTIVAS.....	64
8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

1 INTRODUÇÃO

O interesse no desenvolvimento de compostos de coordenação com íons lantanídeos (Ln) advém de suas propriedades únicas (luminescentes, magnéticas entre outras), sendo eles promissores a diversas aplicações, como lasers de estado sólido ou dispositivos luminescentes,¹ telas luminescentes,² fibras óticas ativas, sondas para análises biológicas,³ agentes de contrastes para Imagem de Ressonância Magnética Nuclear (IRM)⁴ catalisadores nos mais diversos sistemas catalíticos,⁵ entre outras.

Levando em consideração o amplo potencial de aplicação, observa-se um crescimento extraordinário de pesquisas que visam à obtenção de compostos de coordenação que estabilizam os íons lantanídeos, principalmente quando estes estão coordenados a estruturas com relativamente grande capacidade de absorção de radiação no UV, dessa forma, intensificando, por meio do efeito antena, suas propriedades luminescentes.² Assim percebe-se o envolvimento de muitas classes de ligantes, tais como as bases de Schiff derivadas de aminoácidos.⁶

As bases de Schiff são versáteis e fáceis de sintetizar, são consideradas “ligantes privilegiados” sendo capazes de estabilizar diversos metais em vários estados de oxidação e controlar o desempenho dos íons em diversas transformações catalíticas.⁷ Geralmente, as bases de Schiff possuem oxigênio e nitrogênio como átomos doadores, promovendo a estabilização aos seus compostos de coordenação contendo íons lantanídeos.⁸

Além de compostos de coordenação, os íons Ln^{3+} também podem ser incorporados a outros sistemas, como em nanotubos de carbono (CNT). Estudos mostram que tais metais podem ser encapsulados nos CNTs com o objetivo de

modificar significativamente a estrutura eletrônica de CNTs e suas propriedades semicondutoras.⁹ Além disso, o desenvolvimento desses materiais tem induzido estudos explorando as propriedades luminescentes dos íons Ln. Certos compostos de coordenação de íons Ln³⁺ adsorvidos em CNT de parede simples (interações hidrofóbicas) geram eficientes sistemas luminescentes.¹⁰

Nesse sentido, observa-se que os CNTs são materiais altamente promissores para a formação de filmes nanoestruturados pela técnica de automontagem layer-by-layer (*LbL*),¹¹ devido às suas propriedades únicas, incluindo sua alta condutividade elétrica. Esses sistemas permitem uma vasta combinação entre substratos e proporciona um grande controle estrutural, além de ser de fácil reprodutibilidade.

À vista disso, o presente trabalho tem como intuito principal a síntese e a caracterização de novos compostos de coordenação de íons lantanídeos com bases de Schiff. Assim como, o desenvolvimento de sistemas inovadores com os complexos desenvolvidos e sais de Ln (LnX₃.6H₂O, sendo X = Cl e NO₃) incorporados à filmes ultrafinos automontados alternados com CNTs, por meio da técnica *LbL* com potenciais propriedades luminescentes e aplicações eletroquímicas.

Dessa forma, esta dissertação consiste em cinco capítulos, onde são descritas a síntese e caracterização de novos compostos de coordenação de íons lantanídeos com bases de Schiff e a formação de filmes automontados de lantanídeos com nanotubos de carbono funcionalizados. Ainda, é descrita a aplicação eletroquímica de um dos filmes produzidos como sensores de dopamina.

No Capítulo 2 é apresentada a revisão bibliográfica relativa aos principais conceitos abordados e informações imprescindíveis para a compreensão do assunto desenvolvido nesta dissertação. O objetivo do trabalho encontra-se no Capítulo 3,

juntamente com os objetivos específicos necessários para alcançar o objetivo geral. O Capítulo 4, por sua vez, encontra-se dividido em duas partes, contendo (i) a descrição da metodologia e procedimentos experimentais desenvolvidos para a síntese dos complexos de lantanídeos com bases de Schiff, bem como sua caracterização e (ii) os procedimentos experimentais e a metodologia de caracterização dos filmes automontados. Os resultados obtidos e a sua discussão estão apresentados no Capítulo 5, enquanto que as conclusões do trabalho encontram-se no Capítulo 6 e as perspectivas no Capítulo 7. Por último, as referências bibliográficas utilizadas para a fundamentação do presente trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÍONS LANTANÍDEOS - PRINCIPAIS PROPRIEDADES

Os lantanídeos (Ln) são elementos de transição interna na tabela periódica formados por 14 elementos do bloco *f* que vão do lantânio (La) ao lutécio (Lu), sendo conhecidos também como terras raras (TR). Possuem propriedades químicas e físicas semelhantes, havendo uma dificuldade significativa de separação de cada óxido. Entretanto, é possível conseguir óxidos de terras raras com alta pureza.¹²

O número de oxidação mais comum dos íons lantanídeos é o trivalente, possuindo configuração eletrônica [Xe] $4f^n$ ($n = 0-14$).¹³ Assim, os elétrons de valência estão situados no subnível $4f$, os quais estão protegidos pelos subníveis mais externos $5s$ e $5p$, totalmente preenchidos. Em consequência disso, as propriedades espectrais dos íons Ln são minimamente perturbadas por quaisquer campos externos, gerados por ligantes ou contra-íons, apresentando bandas de emissão estreitas.¹² Geralmente, os íons lantanídeos, quando coordenados, mostram um comportamento similar aos dos íons livres. Dessa forma, os orbitais *f*, que tem extensão radial escassa, contribuem fracamente para a formação de ligações, ocorrendo somente um envolvimento pequeno com os orbitais dos ligantes. Devido a isso, os compostos de coordenação com íons Ln possuem alto caráter iônico.¹⁴

Levando em consideração a Teoria de Pearson,¹⁵ os Ln são classificados como ácidos duros e, por esse motivo, coordenam preferencialmente com bases duras contendo oxigênio e nitrogênio, por exemplo, como átomos doadores, apresentando, assim, uma forte tendência a coordenar-se com a água, carboxilatos, dicetonatos, sulfóxidos, aminas aromáticas bidentadas e derivados N-óxido.¹⁶

A luminescência é uma das propriedades mais estudadas dos íons Ln^{3+} . Luminescência é um fenômeno que consiste na emissão de radiação (luz) por uma substância quando esta é submetida a algum tipo de estímulo externo, estrutural, químico ou biológico, sendo direto ou indireto, passando de um estado menos energético para um mais energético.¹⁷

Devido ao seu baixo coeficiente de absorção na região do ultravioleta/visível, a emissão dos íons lantanídeos é muito fraca.¹⁸ Por outro lado, a fotoluminescência de alguns desses íons pode ser potencializada pelo mecanismo de transferência de energia por meio da formação de compostos de coordenação, em que a absorção da radiação é realizada por um ligante que possua banda de absorção intraligante intensa e larga. À vista disso, o ligante absorve energia, transferindo-a para o metal, o qual emite radiação. Este fenômeno é denominado de efeito antena.^{19, 20, 21}

O efeito antena (**Figura 2.1**) foi citado pela primeira vez por Lenh,²² em 1990 ao relatar a conversão de radiação absorvida em radiação de diferente comprimento de onda. Este fenômeno baseia-se na absorção de radiação ultravioleta por meio dos ligantes (antenas), a transferência de energia do estado excitado do ligante para os níveis $4f$ do íon metálico e a emissão de radiação no visível, característica do íon metálico. Portanto, a capacidade limitada dos íons lantanídeos em absorver luz, em virtude da natureza proibida de suas transições $f-f$, é superada.²⁰

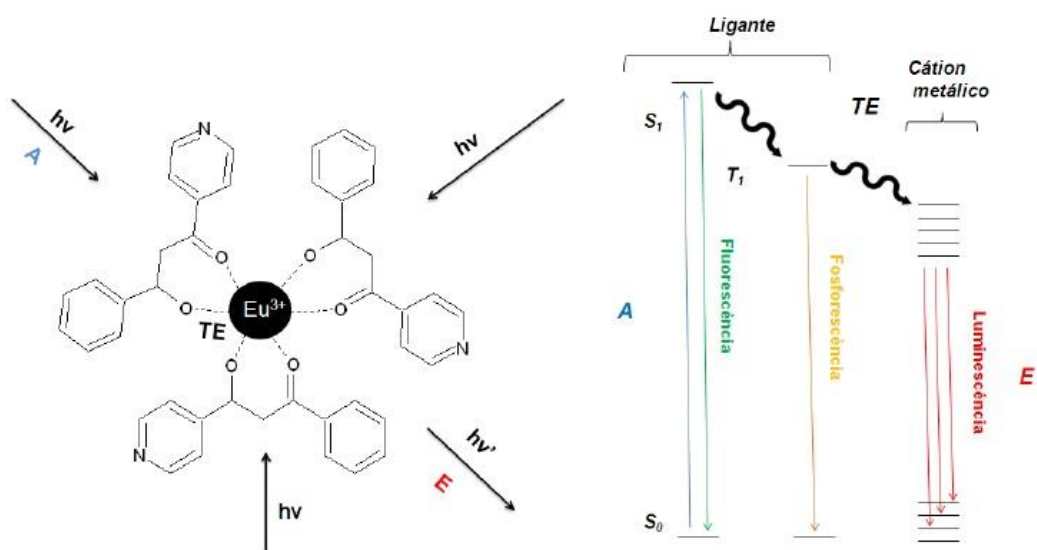


Figura 2.1 - Representação esquemática do efeito antena: a luz é absorvida na região do ultravioleta pelas antenas (A), a energia é transferida para o íon central luminescente (TE), que emite radiação visível (E), após a excitação de um complexo de európio.²³

As características únicas dos íons Ln os promovem a diversas aplicações, como agentes antitumorais e antibacterianos, catalisadores industriais, agentes de contraste em imagem de ressonância magnética nuclear, sondas luminescentes, lâmpadas, displays, ímãs permanentes, laser, fluoroimunoensaios, entre outros. Por exemplo, Chu e colaboradores,²⁴ desenvolveram quatro novos complexos ternários de lantanídeo com base de Schiff que apresentaram um amplo espectro antimicrobiano e eficaz inibição da proliferação de células tumorais.

Além de agentes antitumorais e antibacterianos, os íons lantanídeos estão presentes em diversas aplicações industriais. Trovarelli e colaboradores,²⁵ mostraram estudos sobre a catálise industrial utilizando óxido de Ln, sendo este utilizado para a despoluição de compostos nocivos provenientes de produções industriais e de automóveis.

Grande parte dos agentes de contrastes conhecidos é formada pelo íon trivalente gadolínio, pois este possui propriedades magnéticas importantes com

configuração eletrônica $[\text{Xe}] 4f^7 5d^1 6s^2$. Os agentes de contraste mais conhecidos na medicina são $[\text{Gd}(\text{DTPA})(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ e $\text{Gd}(\text{DOTA})$, sendo utilizados para a imagiologia de vasos sanguíneos e de tecido inflamado ou doente, entretanto, também são frequentemente usados para a visualização de lesões intracranianas.^{26, 27, 28, 29}

A luminescência é uma das propriedades mais estudadas dos íons Ln devido às suas aplicações como sondas luminescentes. Souza e colaboradores,³⁰ sintetizaram e caracterizaram três novos complexos de terras raras com o ligante do tipo β -dicetona. Tais complexos apresentaram luminescências relativamente elevadas com rendimentos quânticos em torno de 20%, evidenciando a eficiência do efeito antena.

Ainda, Xiong e colaboradores,³¹ sintetizaram complexos com Ln utilizando clorinas, as quais possuem uma estrutura análoga à porfirina como ligante, que possui diversos grupos cromóforos. Esta característica favoreceu a eficácia do efeito antena nos complexos, tornando-os eficazes em estudos de fluorescência na imagiologia.

Os ligantes do tipo bases de Schiff ou iminas destacam-se por formarem complexos estáveis com vários íons metálicos, incluindo os íons lantanídeos.³² Por serem multidentadas, são capazes de oferecer estabilidade termodinâmica e cinética ao estarem coordenadas a íons Ln^{3+} e ainda intensificar, por meio de seus grupos cromóforos, as propriedades luminescentes intrínsecas pertencentes aos lantanídeos.

2.2 BASES DE SCHIFF

Hugo Schiff, em 1864, descreveu a condensação de uma amina primária com um composto contendo um grupo carbonila ativo, (uma cetona ou um aldeído) onde a carbonila é substituída por um grupo imina ou azometino (**Figura 2.2**), produzindo um composto conhecido como base de Schiff. Estas são bases de Lewis extremamente eficazes e apresentam o grupo funcional, geralmente hidroxila, perto do sítio de coordenação a ponto de permitir que anéis quelatos de cinco ou seis membros sejam formados por meio da reação com íons metálicos.³³

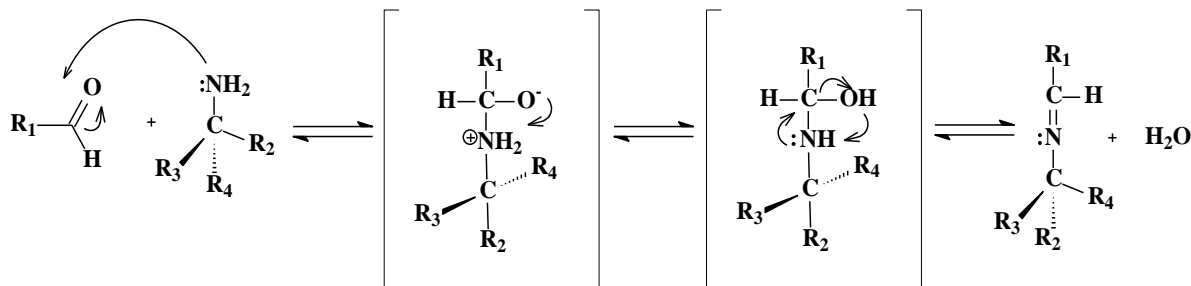


Figura 2.2 - Representação geral da síntese de uma base de Schiff.³⁴

Esses compostos são considerados “ligantes privilegiados”, por serem capazes de estabilizar diversos metais em vários estados de oxidação podendo controlar o desempenho dos íons em diversas transformações catalíticas.³³

As BS possuem estrutura bem definida e ampla funcionalidade orgânica, podem complexar centros metálicos com grande facilidade. Levando em consideração a versatilidade de suas propriedades estéricas e eletrônicas, é possível aplicar estes compostos em diversas áreas, tais como atividades biológicas,^{35, 36} organometálicos,⁸ atividades catalíticas,³⁷ entre outras.

Uma classe muito especial de bases de Schiff é obtida quando se realiza a condensação de aldeídos com β -aminoácidos, pois são consideradas intermediárias chave em muitas reações metabólicas de aminoácidos catalisadas por enzimas.³⁴ Devido à sua fácil síntese e principalmente pela sua natureza multidentada, complexos com tais bases de Schiff de alta estabilidade podem ser formados. Por se tratarem de bases duras, podem formar com facilidade complexos estáveis com íons Ln^{3+} .³⁸

2.2.1 Complexos de Bases de Schiff com Íons Lantanídeos

Levando em consideração o arranjo espacial, observa-se uma diferença dos íons lantanídeos com número de oxidação +3 em relação aos demais íons metálicos trivalentes. Os íons lantanídeos +3 são maiores e, por esse motivo, ocorre a possibilidade de aumento do número de coordenação, de 6 a 13, tanto no estado sólido quanto em solução, onde os mais comuns são 8 e 9.⁴²

Geralmente, as bases de Schiff possuem oxigênio e nitrogênio como átomos doadores, promovendo a estabilização dos seus compostos de coordenação contendo íons lantanídeos.³⁹ Complexos derivados de tais bases têm atraído um grande interesse nos últimos anos por possuírem aplicações na química medicinal,⁴⁰ sondas luminescentes e sensores químicos.⁴¹ Tais interesses advêm das propriedades espectroscópicas particularmente adequadas para íons lantanídeos trivalentes, otimizando processos de luminescência.⁴²

Nesse sentido, Ajlouni e colaboradores,⁴³ sintetizaram uma série de complexos de Ln com a base de Schiff N,N'-bis(2-hidroxi-1-naftilidieno)-1,6-hexadiimina, constatando que os complexos contendo os íons Sm^{3+} , Tb^{3+} e Eu^{3+}

possuem maiores luminescências, mostrando a eficiência do efeito antena promovido pelo ligante, podendo estes serem aplicados como sondas luminescentes. Além disso, todos os complexos mostraram atividade antimicrobiana contra bactérias, como por exemplo, *Pseudomonas aeruginosa*, *Klebsiella pneumoniae* e *Escherichia coli*.

Diante da variedade das propriedades presentes nos lantanídeos, tais íons podem ser processados em diversos sistemas, como em filmes nanoestruturados, produzidos pela técnica *Layer-by-Layer (LbL)*.

2.3 FILMES AUTOMONTADOS: TÉCNICA *LbL*

Denomina-se “filme” a matéria condensada e ordenada em camadas inseridas sob um substrato. Quanto à sua espessura, aqueles conhecidos como “filmes finos” classificam-se como nanométricos, micrométricos e milimétricos referindo-se as faixas de 0,1 à 100 nm, 0,1 à 100 μm e 0,1 à 100 mm, respectivamente. Tais filmes finos surgiram da necessidade de se obter estruturas altamente organizadas em escala molecular com possibilidade de controle da sua espessura e das suas propriedades.⁴⁴

Os filmes nanoestruturados são formados por aglomerados de átomos ou filamentos ordenados em multicamadas, possuindo escala nanométrica com comprimento de zero a três dimensões.⁴⁴

Dentre as diversas técnicas de elaboração de filmes ultrafinos, destaca-se o método de automontagem, conhecido como camada por camada (*LbL*, do inglês *Layer-by-Layer*).

A técnica de automontagem foi proposta pela primeira vez por Sagiv no início de 1980,⁴⁵ e logo foi reformulada por Decher e Hong.⁴⁶ Essa técnica consiste em alternar camadas que se relacionam entre si por atração eletrostática, ligação de hidrogênio, interações secundárias de curto alcance, interações doador/receptor, adsorção e ligações covalentes, gerando um filme com determinado grau de ordenamento e de espessura controlada.⁴⁷ Ainda, a metodologia torna-se promissora devido ao seu baixo custo, infinitas combinações entre vários materiais, facilidade de reprodutibilidade e seu controle estrutural.⁴⁷ Assim, a técnica encontra-se difundida em várias áreas, como biosensores,⁴⁸ sensores químicos⁴⁹ e carreadores de medicamentos,⁵⁰ entre outros.

No processo de automontagem, um substrato com uma superfície previamente tratada é imerso em uma solução aquosa contendo o material a ser depositado. Após a adsorção da substância, tal camada formada é lavada e seca, para então o substrato ser imerso em outra solução contendo outro material com carga oposta do depositado anteriormente. Ao final do processo, obtém-se a primeira bicamada. A repetição contínua do processo leva à formação de multicamadas (**Figura 2.3**).⁵¹

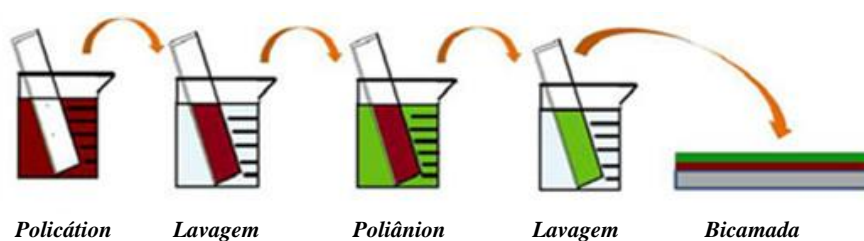


Figura 2.3 - Representação esquemática do processo de construção de filmes pela técnica *LbL*.

Um material bastante usado em filmes automontados é o nanotubo de carbono (CNT, do inglês *Carbon Nanotube*) funcionalizado uma vez que este possui

elevada condutividade térmica, área específica e quimicamente inerte, tanto em meio ácido quanto em meio básico, facilitando, assim, as interações entre as camadas dos filmes.^{11, 52}

2.3.1 Nanotubos de carbono acoplados em filmes automontados

Os nanotubos de carbono foram desenvolvidos no início da década de 90 por lijima e colaboradores.⁵³ São formados exclusivamente por átomos de carbono e possuem forma cilíndrica com dimensões nanométricas na direção radial. Sua estrutura pode ser comparada a uma folha de grafeno enrolada na forma de um cilindro, podendo ser formada por múltiplas camadas (MW-CNTs, do inglês, *Multi-Wall Carbon Nanotubes*) ou por uma única camada (SW-CNTs, do inglês, *Single-Wall Carbon Nanotubes*),⁵⁴ como mostrado na **Figura 2.4**.

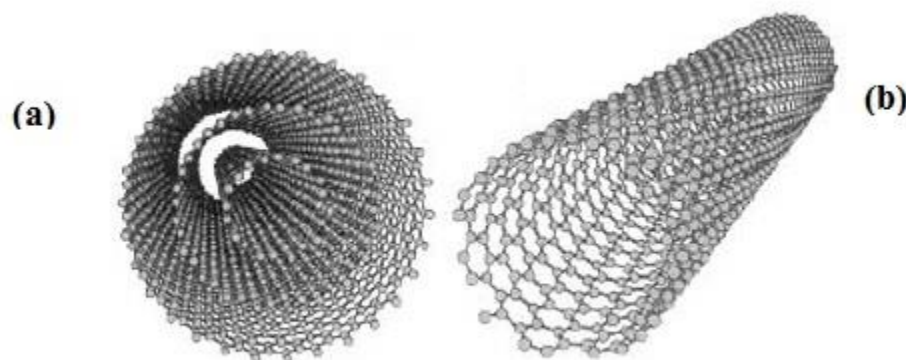


Figura 2.4 - Representação esquemática de um nanotubo de carbono de múltiplas camadas (a) e de um nanotubo de carbono de camada simples (b).⁵⁵

As propriedades dos CNTs estão diretamente relacionadas à sua quiralidade e seu diâmetro, sendo que a quiralidade do tubo afeta as suas propriedades eletrônicas. De acordo com a maneira em que a folha de grafeno é enrolada

(armchair, zigzag ou quiral), o CNT pode exibir comportamento semicondutor ou metálico. Geralmente, os CNTs do tipo armchair apresentam comportamento metálico, enquanto que os zigzag e quiral podem ser metálicos ou semicondutores. Tal propriedade pode ser explicada pelo confinamento dos elétrons ao longo do eixo do nanotubo, o qual, no sistema unidimensional, possui um elevado valor para a razão comprimento/diâmetro.⁵⁶

Além das suas propriedades eletrônicas, os CNT possuem alta estabilidade química e mecânica igualmente fascinantes e também estabilidade térmica sob condições reacionais jamais observadas em outros materiais. A força da ligação sp^2 entre os átomos de carbono proporciona uma alta dureza e resistência aos nanotubos, sendo, teoricamente, um dos materiais mais duros e resistentes conhecidos atualmente.⁴¹⁻⁵⁶

Diante das suas propriedades, os CNT são considerados um dos materiais mais promissores para o desenvolvimento de filmes automontados. Entretanto, para que possam ser incorporados a tal técnica, é necessário que os CNT sejam funcionalizados, principalmente com grupos funcionais orgânicos, como ácido carboxílico, ácido sulfônico, grupos amina, entre outros, gerando, dessa forma, sítios de interação entre as camadas formadas no desenvolvimento do filme.^{11, 52, 57} A **Figura 2.5** esquematiza um *SW-CNT* funcionalizado com o copolímero ácido poliaminobenzeno sulfônico, que foi utilizado no desenvolvimento do presente trabalho.

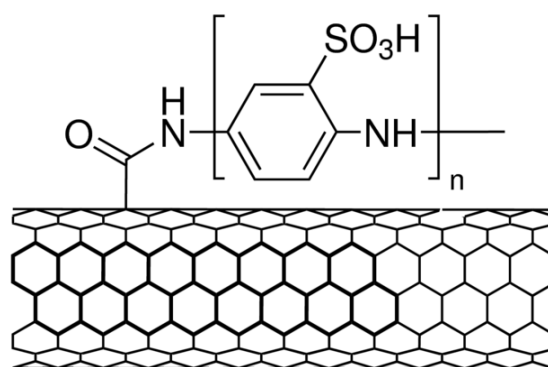


Figura 2.5 - Estrutura do CNT funcionalizado com copolímero ácido poliaminobenzeno sulfônico.⁵⁸

Geralmente, filmes automontados com CNT são integrados em sistemas biológicos,¹¹ sensores eletroquímicos,^{57, 59, 60} biossensores⁶¹ ou catálise,⁶² justamente pelo tamanho compatível com as entidades biológicas e pela baixa citotoxicidade desses materiais.⁶³

Observa-se, assim, que filmes automontados com CNT funcionalizados mostram-se altamente promissores a novos sistemas utilizando íons lantanídeos e, levando em consideração as propriedades intrínsecas pertencentes a ambos os materiais, tais filmes apresentam promissoras aplicações como sensores eletroquímicos.

2.4 SENSORES QUÍMICOS

Sensores químicos são dispositivos que transformam a informação química em um sinal analiticamente útil, podendo fornecer informações desde a concentração de um componente específico da amostra até a análise total da composição. Este sinal pode ser derivado de uma reação química ou de suas propriedades físicas.⁶⁴

Os sensores, ou dispositivos eletroquímicos, transformam o efeito de uma determinada interação eletroquímica, correspondente ao analito-eletrodo, em um sinal analítico. Este efeito pode ser eletricamente estimulado ou resultar de uma interação espontânea sem a presença de corrente elétrica.⁶⁵

Desse modo, observa-se um grande interesse em aplicar CNTs em sensores e biossensores. Entretanto, é necessário que sua manipulação seja em nível molecular, e, uma das maneiras de obtê-la é por filmes ultrafinos. Para a manipulação em filmes pela técnica de automontagem é necessária a funcionalização do CNT. O interesse nos CNTs advém especialmente da compatibilidade do tamanho em sistemas biológicos, pois os componentes dos circuitos eletrônicos têm dimensões comparáveis às entidades biológicas. Além disso, os CNTs possuem um conjunto de vantagens que são atribuídas às suas propriedades intrínsecas, assim como às suas propriedades sinérgicas com outras substâncias e ao fato de apresentarem propriedades eletroquímicas similares a outros eletrodos de carbono.^{66, 67, 68}

Portanto, filmes ultrafinos com CNT podem ser aplicados como sensores, por exemplo, na determinação de dopamina (DA) por meio da voltametria cíclica.

A dopamina (2-(3,4-dihidroxi-fenil)-etilamina), apresentada na **Figura 2.6**, é um composto fenólico instável e sofre oxidação em soluções neutras e alcalinas.⁶⁹ É uma amina biogênica encontrada no hipotálamo de extrema importância para a manutenção saudável da atividade cerebral, como a aprendizagem e a formação da memória e, inclusive, possui ligação direta com processos fisiológicos e patológicos da doença de Parkinson. Os métodos eletroquímicos para identificação e dosagem de dopamina são considerados adequados devido à sua elevada sensibilidade à técnica eletroquímica.⁷⁰

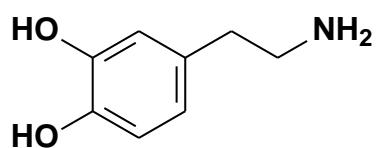


Figura 2.6 - Estrutura da Dopamina (DA).

Estudos,⁷⁰ mostram que filmes automontados com CNT e PDAC (Hidrocloreto de (poli (dialildimetil amônio))) formados por atração eletrostática são muito eficazes na determinação de DA devido a sua alta sensibilidade e seletividade. Neste trabalho, um dos objetivos é o desenvolvimento de filmes automontados com CNT e Ln³⁺ para a determinação de DA. Até o momento, não é de nosso conhecimento nenhum trabalho descrevendo este tipo de sistema.

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivos principais a síntese e caracterização de novos compostos de coordenação com íons lantanídeos, obtidos a partir de ligantes do tipo bases de Schiff, com potenciais propriedades luminescentes. Além disso, o desenvolvimento de novos sistemas com íons lantanídeos, por meio da construção de filmes ultrafinos pela técnica de automontagem (*LbL*), utilizando nanotubos de carbono (CNT), com promissoras aplicações como sensores eletroquímicos.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Síntese de novos complexos com íons lantanídeos obtidos a partir de agentes complexantes conhecidos (bases de Schiff);
- Caracterização dos novos complexos desenvolvidos por meio da espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV), absorção eletrônica na região do Ultravioleta-Visível (UV-Vis), ponto de fusão (PF), análise termogravimétrica (TG), análise elementar (C, H, N) e estudos de luminescência;
- Processamento de sais de íons lantanídeos sob a forma de filmes automontados (*LbL*) e caracterização da estrutura, morfologia e propriedades fotofísicas por meio de espectroscopia na região do UV-vis e Raman.
- Análise do potencial dos filmes automontados como sensor eletroquímico para a dopamina (DA).

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1 REAGENTES E SOLVENTES

Os reagentes e solventes (**Tabela 4.1**) foram utilizados na sua forma comercial, sem nenhuma purificação prévia.

Tabela 4.1 – Marca e pureza dos reagentes e solventes.

<i>Reagente/Solvente</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza</i>	<i>Reagente/Solvente</i>	<i>Marca</i>	<i>Pureza</i>
β -alanina	Fluka	99 %	Brometo de Tetrapropilamônio	Fluka	99 %
β -fenilalanina	Sigma-Aldrich	98 %	Brometo de Tetrabutylamônio	Merk	98 %
5-bromosalicilaldeído	Sigma-Aldrich	99 %	Nanotubo de carbono funcionalizado com ácido poliaminobenzeno sulfônico (CNT)	Sigma-Aldrich	85 %
Óxido de Térbio(III)	Sigma-Aldrich	99,99 %	(Poli) ácido acrílico (PAA)	Sigma-Aldrich	-
Óxido de Európio(III)	Sigma-Aldrich	99,99 %	Hidrocloreto de (poli(dialildimetil amônio)) (PDAC)	Sigma-Aldrich	99 %
Óxido de Gadolínio(III)	Sigma-Aldrich	99,99 %	Metanol	Vetec	99,8 %
Ácido Clorídrico	Dinâmica	35 %	Etanol	Vetec	95 %
Ácido Nítrico	Vetec	65 %	Cloreto de potássio	Vetec	99,5%
Ácido ascórbico	Dinâmica	99%	Dopamina	Sigma-Aldrich	99%

4.2 SÍNTESE DOS LIGANTES BASES DE SCHIFF DERIVADAS DE AMINOÁCIDOS

Nesse trabalho foram sintetizadas as bases de Schiff derivadas da condensação da β -alanina / β -fenilalanina com o 5-bromosalicilaldeído. Tais ligantes foram preparados de acordo com metodologia desenvolvida pelo grupo de pesquisa do Prof. Dr. Sebastião de Souza Lemos (IQ-UnB).^{71, 72} Na **Figura 4.1**, encontram-se as representações das reações de síntese das BS.

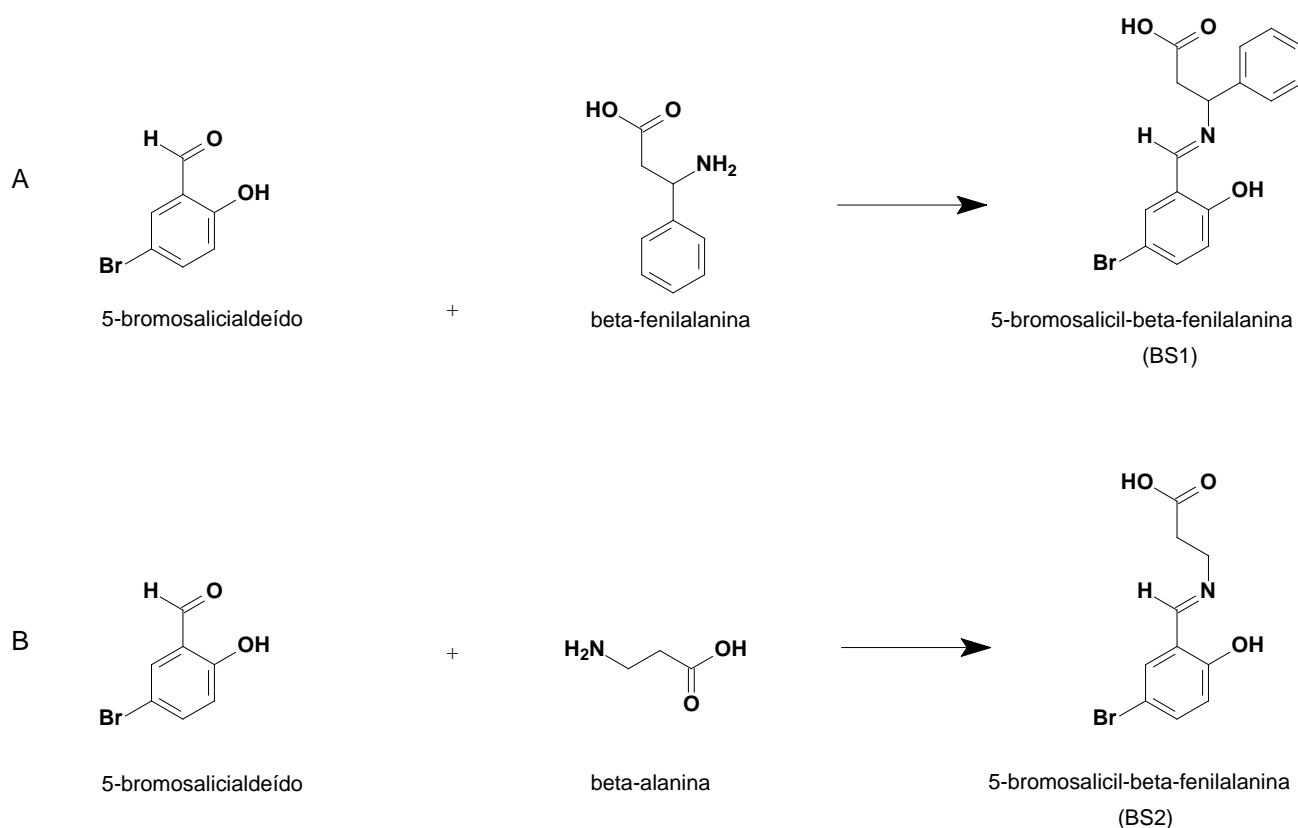


Figura 4.1 - Representação das reações de síntese das bases de Schiff. (A) BS1 e (B) BS2.

Como pode ser observado na **Figura 4.1**, as BS sintetizadas foram derivadas da condensação de β -aminoácidos com o 5-bromosalicialeído.

Para a síntese da BS1, em um balão de 100 mL, dissolveu-se inicialmente a β -fenilalanina (165 mg, 1 mmol) em 20 mL de metanol, sob agitação constante e aquecimento a 60°C por aproximadamente 10 minutos. Em seguida, adicionou-se uma solução metanólica (10 mL) do 5-bromosalicialeído (201 mg, 1 mmol). O sistema foi mantido em refluxo por uma hora à temperatura de 60 °C, apresentando uma solução de coloração amarela. Ao final desse tempo, deixou-se a solução em repouso até a temperatura ambiente. O precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado, primeiramente, com água gelada (5 mL) e logo após com metanol (5 mL) e seco ao ar. **PF:** 160 - 165 °C. **IV (filme KBr), em cm^{-1} :** ν (OH) 3447; ν (C-H sp^3) 2910; ν (C=O) 1702; ν (C=N) 1627; ν (C_{Ar} -O) fenol 1268; ν (C-Br) 1039.

A BS2 foi sintetizada de maneira semelhante à BS anterior, adicionando-se β -alanina à solução de 5-bromosalicialdeído. **PF:** 117 - 120 °C. **IV (filme KBr), em cm^{-1} :** ν (OH) 3434; ν (C-H sp^3) 2929; ν (C=O) 1705; ν (C=N) 1648; ν ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$) fenol 1270; ν (C-Br) 1046.

4.3 SÍNTESE DOS COMPLEXOS

Os sais de Ln utilizados nas sínteses foram preparados previamente através do ataque ácido dos óxidos de Ln de interesse.³

4.3.1 Síntese do complexo Tb-BS1 (1)

Em um balão de 100 mL, contendo uma solução metanólica (30 mL) da BS1 (0,6 mmol; 213 mg) a 60 °C, foi adicionada uma solução metanólica (5 mL) de nitrato de térbio hidratado (0,3 mmol; 119 mg). O sistema foi mantido em refluxo a 60 °C por cinco horas. Após a evaporação lenta do solvente, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com metanol gelado (10 mL) e seco ao ar. **PF:** 103 °C (início da degradação). **IV (filme KBr), em cm^{-1} :** ν (OH) 3438; ν (C-H sp^3) 2958, ν (C=N) 1675; ν_{ass} (COO^-) 1559; ν_{sim} (COO^-) 1468; ν (NO_3^-) coordenado bidentado 1480, 1490; ν (NO_3^-) livre 1384; ν ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$) fenol 1282; ν (C-Br) 1031; ν (Ln-O) 539. **CHN** encontrado: C = 37,5%; H = 2,9%; N = 4%.

4.3.2 Síntese do complexo Eu-BS1 (2)

Esse complexo foi sintetizado de maneira semelhante ao complexo anterior, adicionando-se cloreto de európio hidratado à base de Schiff BS1. **PF:** 130 – 134 °C.

IV (filme KBr), em cm^{-1} : ν (OH) 3421; ν (C-H sp^3) 2963; ν (C=N) 1671; ν_{ass} (COO⁻) 1564; ν_{sim} (COO⁻) 1459; ν (C_{Ar}-O) fenol 1279; ν (C-Br) 1026; ν (Ln-O) 541.

4.3.3 Síntese do complexo Gd-BS1 (3)

Esse complexo foi sintetizado de maneira semelhante aos complexos anteriores, adicionando-se cloreto de gadolínio hidratado na base de Schiff BS1. Um precipitado amarelo foi obtido após a adição de água à solução metanólica final da reação. Tal precipitado foi filtrado, lavado com metanol (10 mL), e seco ao ar.

PF: 148 - 150 °C. **IV (filme KBr), em cm^{-1} :** ν (OH) 3426; ν (C-H sp^3) 2931; ν (C=N) 1633; ν_{ass} (COO⁻) 1575; ν_{sim} (COO⁻) 1471; ν (C_{Ar}-O) fenol 1280; ν (C-Br) 1036; ν (Ln-O) 524. **CHN** encontrado: C = 46,5%; 3,2%; N = 3,2%.

4.3.4 Síntese do complexo Gd2-BS1 (4)

Em um balão de 100 mL, contendo uma solução metanólica (30 mL) da BS1 (0,6 mmol; 213 mg) a 60 °C, foram adicionadas soluções metanólicas de cloreto de gadolínio hidratado (0,3 mmol; 111 mg) e brometo de tetrabutilamônio (0,6 mmol; 193 mg). O sistema foi mantido em refluxo a 60 °C por cinco horas. Um precipitado amarelo foi obtido após a adição de água à solução metanólica final da reação. Tal precipitado foi filtrado, lavado com metanol gelado (10 mL), e seco ao ar.

PF: 85 - 90 °C. **IV (filme KBr), em cm^{-1} :** ν (OH) 3406; ν (C-H sp^3) 2963; ν (C=N) 1679; ν_{ass} (COO⁻) 1567; ν_{sim} (COO⁻) 1450; δ (CH₂) 1465; ν (C_{Ar}-O) fenol 1278; ν (C-Br) 1029; ν (Ln-O) 534.

4.3.5 Síntese do complexo Gd-BS2 (5)

A metodologia utilizada para a síntese desse complexo foi a reação *in situ*.

Em um balão de 100 mL, contendo uma solução metanólica (20 mL) de β -alanina (1 mmol; 89 mg), foi adicionado lentamente uma solução metanólica de 5-bromosalicialdeído (1 mmol; 201 mg). O sistema foi mantido sob agitação, à temperatura ambiente por 24 horas. Após isso, foram adicionadas soluções metanólicas de cloreto de gadolínio hidratado (0,5 mmol; 186 mg) e brometo de tetrapropilamônio (2 mmol; 432 mg). O sistema foi mantido em refluxo a 60 °C por 24 horas. Após a evaporação lenta do solvente, o precipitado amarelo formado foi filtrado, lavado com metanol gelado (10 mL), e seco ao ar. **PF:** 95 - 97 °C. **IV (filme KBr), em cm^{-1} :** ν (OH) 3417; ν (C-H sp^3) 2970; ν (C=N) 1670; ν_{ass} (COO⁻) 1560; ν_{sim} (COO⁻) 1466; δ (CH₂) 1458; ν (C_{Ar}-O) fenol 1281; ν (C-Br) 1021; ν (Ln-O) 545. **CHN** encontrado: C = 40%; H = 3,3%; N = 1,2%.

4.4 OBTENÇÕES DOS FILMES ULTRAFINOS AUTOMONTADOS

Os filmes ultrafinos automontados foram produzidos sobre lâmina de quartzo, de vidro e vidro coberto com óxido de estanho dopado com índio (ITO). Primeiramente, fez-se necessária a limpeza das lâminas. A limpeza das lâminas de quartzo consiste em duas etapas: Na primeira, as lâminas foram submersas numa solução ácida 3:1 v/v de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{conc.})}$ / $\text{H}_2\text{O}_{2(30\%)}$, seguida de enxágue com água deionizada. Na segunda etapa, as lâminas foram aquecidas por 30 min em temperatura entre 60 - 70 °C em solução básica 5:1:1 v/v de água deionizada / H_2O_2 / NH_4OH e, em seguida, lavadas com água deionizada.

Já as lâminas de ITO foram limpas esfregando-as uma por uma, manualmente, com luva, usando apenas detergente. Ainda com detergente, as lâminas, foram imersas em água deionizada em banho de ultrassom por 20 minutos. Em seguida, as lâminas foram lavadas várias vezes com água deionizada e novamente submetidas a banho de ultrassom por 20 minutos em água deionizada.

Após a lavagem, as lâminas limpas foram armazenadas em solução aquosa refrigerada.

Para a formação dos filmes ultrafinos, a técnica *LbL* foi utilizada.⁴⁷ Primeiramente fez-se necessária a formação da pré-camada (PC): o substrato limpo (lâminas) foi imerso na solução de PDAC, 1 g.L^{-1} por 3 minutos. Após esse período o substrato foi imerso na solução de lavagem (água deionizada) sob agitação, por 30 segundos e seco através de jato de ar comprimido. Posteriormente, submergiu-se o substrato na solução do nanotubo de carbono funcionalizado, 1 g.L^{-1} , por 3 minutos. Feito isso, o substrato foi submerso novamente na solução de lavagem, e seco sob fluxo de ar comprimido.

Após a formação da PC o filme foi produzido: submergiu-se o substrato (lâminas) na solução do sal de Ln correspondente (cloreto de térbio, cloreto de európio, nitrato de térbio e nitrato de európio) com concentração definida (1 g.L^{-1} , 10 g.L^{-1}) por tempo determinado (3, 5, 10, 15, 20, 30 minutos), após isso, o substrato foi submerso na solução de lavagem por 30 segundos e seco sob fluxo de ar. Posteriormente, submergiu-se o substrato na solução aquosa de CNT por 3 minutos. Feito isso, submergiu-se novamente o substrato na solução de lavagem por 30 segundos e seco sob fluxo de ar, formando assim a primeira bicamada. Este processo foi repetido até a obtenção de 50 bicamadas. O crescimento das

bicamadas foi acompanhado mediante o monitoramento da variação espectral na região do UV-Vis.

4.5 METODOLOGIA DE CARACTERIZAÇÃO

4.5.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho – IV

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em pastilha de KBr no espectrômetro Vertex 70 da Bruker Corporation (Região entre 4000 – 400 cm^{-1}), no Laboratório de Espectroscopia Óptica do Instituto de Física - UnB.

4.5.2 Espectroscopia de absorção eletrônica na região do ultravioleta - visível – UV-Vis

Os espectros eletrônicos nas regiões do ultravioleta e visível foram obtidos em um espectrofotômetro Agilent 8453 (Região 800 - 200 nm), no Laboratório de Análise Instrumental do Instituto de Química – UnB. As BS e seus complexos foram analisadas em solução de metanol, utilizando-se cubetas de quartzo com capacidade para 3 mL e 1 cm de caminho óptico. Já os filmes ultrafinos foram produzidos sobre lâminas de quartzo.

4.5.3 Análise Termogravimétrica – TG

Os experimentos termogravimétricos foram realizados no equipamento Shimadzu DTG-60H, no CAIQ – UnB, utilizando amostras com massas em torno de 10 mg, na faixa de temperatura ambiente a 1000 °C, com velocidade de aquecimento de 5 °C / min, sob atmosfera de nitrogênio (fluxo de 30 mL/min).

4.5.4 Ponto de Fusão – PF

Os pontos de fusão foram determinados em um aparelho MELT-TEMP II usando capilares de vidro, no Laboratório de Síntese Inorgânica e Bioinorgânica.

4.5.5 Análise Elementar - (C, H, N)

O percentual de carbono, nitrogênio e hidrogênio foi determinado por meio analisador elementar Flash EA 1112 do Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Um padrão de metionina foi utilizado como referência, contendo 40,4 % de C; 7,5 % de H e 9,4 % de N.

4.5.6 Estudos de Luminescência

Os espectros de excitação e emissão foram obtidos à temperatura ambiente por meio de um espectrofotômetro HORIBA Scientific modelo Fluorolog[®]-3 FL3C-2iHR. Como fonte de excitação, utilizou-se a lâmpada de Xe de 450 W.

As amostras foram analisadas em solução de metanol, utilizando-se cubetas de quartzo.

Para a obtenção de espectros com melhor relação sinal/ruído, otimizou-se parâmetros, como largura de fendas de excitação e observação, tempo de integração e passo do monocromador.

4.5.7 Espectroscopia Raman

As análises por espectroscopia Raman foram realizadas em amostras de filmes sobre lâmina de quartzo à temperatura ambiente. Os espectros Raman foram obtidos na configuração micro-Raman (lente objetiva com magnificação de 50x),

utilizando-se o espectrômetro triplo Jobin Yvon modelo T64000, equipado com uma CCD. A excitação das amostras foi feita com o laser de íon Argônio com $\lambda = 514,5$ nm, com intensidade de 0,25 mW. As análises foram realizadas no Laboratório de espectroscopia Óptica do Instituto de Física – UnB.

4.5.8 Voltametria Cíclica – VC

Os voltamogramas cíclicos foram obtidos com um potenciostato/galvanostato da AUTOLAB modelo PGSTAT204 e em uma célula eletroquímica com capacidade para 50 mL. O eletrodo de Ag / AgCl de dupla junção foi utilizado como eletrodo de referência e como contra-eletrodo, uma placa de platina. Já o filme automontado depositado sobre o ITO, área de aproximadamente $0,9 \text{ cm}^2$, foi utilizado como eletrodo de trabalho. Como eletrólito suporte para todos os experimentos foi utilizado cloreto de potássio (KCl) na concentração de $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$.

A resposta eletroquímica dos substratos ITO não modificados e modificados com filme de Tb/CNT foi avaliada por VC, com soluções de diferentes concentrações de dopamina (1 mmol a 5 mmol) sob atmosfera inerte (N_2). Como interferente, usou-se ácido ascórbico, sendo preparadas soluções com proporções de dopamina (DA) fixa e variando o ácido ascórbico (AA), (1:1; 1:2 e 1:5), as soluções foram feitas em KCl 1 mol.L^{-1} . Tais eletrodos foram avaliados em um intervalo de potencial entre - 0,2 e + 0,8 V, com velocidade de 100 mV.s^{-1} .

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPLEXOS

Foram sintetizados 5 novos complexos com íons Eu^{3+} , Tb^{3+} e Gd^{3+} . Para alguns desse complexos foram necessárias tentativas de recristalizações, com o uso de variados solventes e também misturas de solventes para a separação dos complexos das respectivas misturas. Nas sínteses de alguns complexos, foram adicionados brometo de tetrabutilamônio ou brometo de tetrapropilamônio (contra-íons volumosos) com o objetivo de precipitar os respectivos complexos neutros e puros.

Todos os 5 complexos sintetizados foram obtidos na forma de pó (coloração amarela), não sendo possível determinar a estrutura cristalina dos mesmos.

Uma discussão detalhada da caracterização dos complexos **1-5**, através das técnicas de IV, UV-Vis, TG e espectroscopia de emissão, é descrita a seguir.

5.1.1 Espectroscopia IV

Geralmente a espectroscopia de absorção por IV é usada para facilitar a identificação dos grupos funcionais pertencentes a uma molécula, sendo uma ferramenta muito importante e de grande utilidade para a análise das estruturas dos compostos. No presente trabalho, a utilização de tal técnica possibilitou a caracterização inicial dos complexos, pois ao correlacionar os espectros destes com os de seus respectivos ligantes, pôde-se observar a formação dos novos complexos (deslocamentos dos estiramentos em relação ao ligante livre). Estiramentos adicionais referentes aos contra-íons também puderam ser observados. Na

Tabela 5.1 estão apresentados os principais estiramentos e atribuições selecionadas para os complexos **1** a **5** e seus respectivos ligantes.

Tabela 5.1 - Bandas selecionadas dos espectros no infravermelho para os complexos de **1** a **5** comparadas aos ligantes livres, em número de onda (cm^{-1} , dispersos em KBr).

	$\nu(\text{OH})$	$\nu(\text{C}=\text{O})$	$\nu(\text{C}=\text{N})$	$\nu_{\text{ass}}(\text{COO}^-)$	$\nu_{\text{sim}}(\text{COO}^-)$	$\nu(\text{Ln}-\text{O})$	$\nu(\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O})$ <i>fenol</i>	$\nu(\text{NO}_3^-)$ <i>livre</i>	$\nu(\text{NO}_3^-)$ <i>coordenado</i> <i>bidentado</i>	$\nu\text{C}-\text{H}$ sp^3	δ CH_2
BS1	3447	1702	1627	-	-	-	1268	-	-	-	-
BS2	3434	1705	1648	-	-	-	1270	-	-	-	-
(1)	3438	-	1675	1559	1468	539	1282	1384	1480, 1490	-	-
(2)	3421	-	1671	1564	1459	541	1279	-	-	-	-
(3)	3426	-	1633	1575	1471	524	1280	-	-	-	-
(4)	3406	-	1679	1567	1450	534	1278	-	-	2963	1465
(5)	3417	-	1670	1560	1466	545	1281	-	-	2970	1458

A **Figura 5.1** mostra os espectros no IV dos complexos **1-3** em comparação com seu ligante, BS1, onde podem ser observadas as principais semelhanças e diferenças entre esses compostos. Já a **Figura 5.2** mostra o espectro no IV do complexo **4**, onde é possível a comparação do mesmo com os espectros no IV do ligante (BS1) e de seu sal de contra-íon, o brometo de tetrabutilamônio. Por último, a **Figura 5.3** mostra o espectro no IV do complexo **5**, em comparação com o espectro no IV do ligante (BS2) e o sal de contra-íon, brometo de tetrapropilamônio.

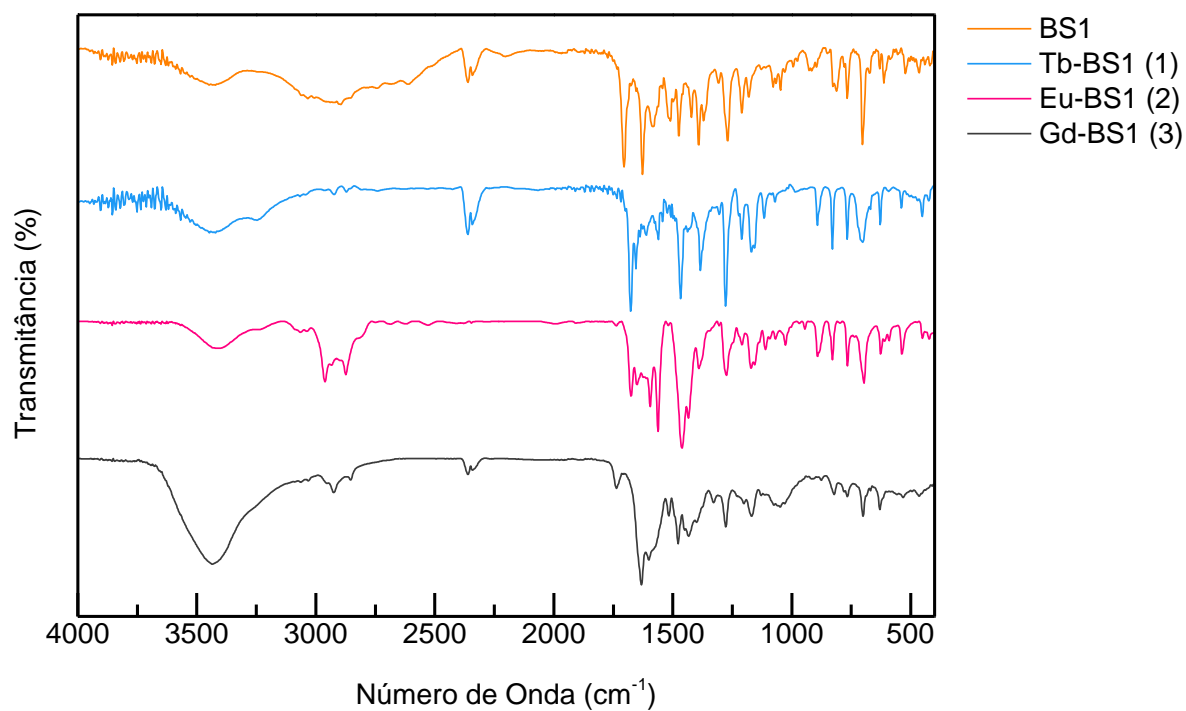


Figura 5.1 - Comparação dos espectros de IV dos complexos (1-3) com seu ligante.

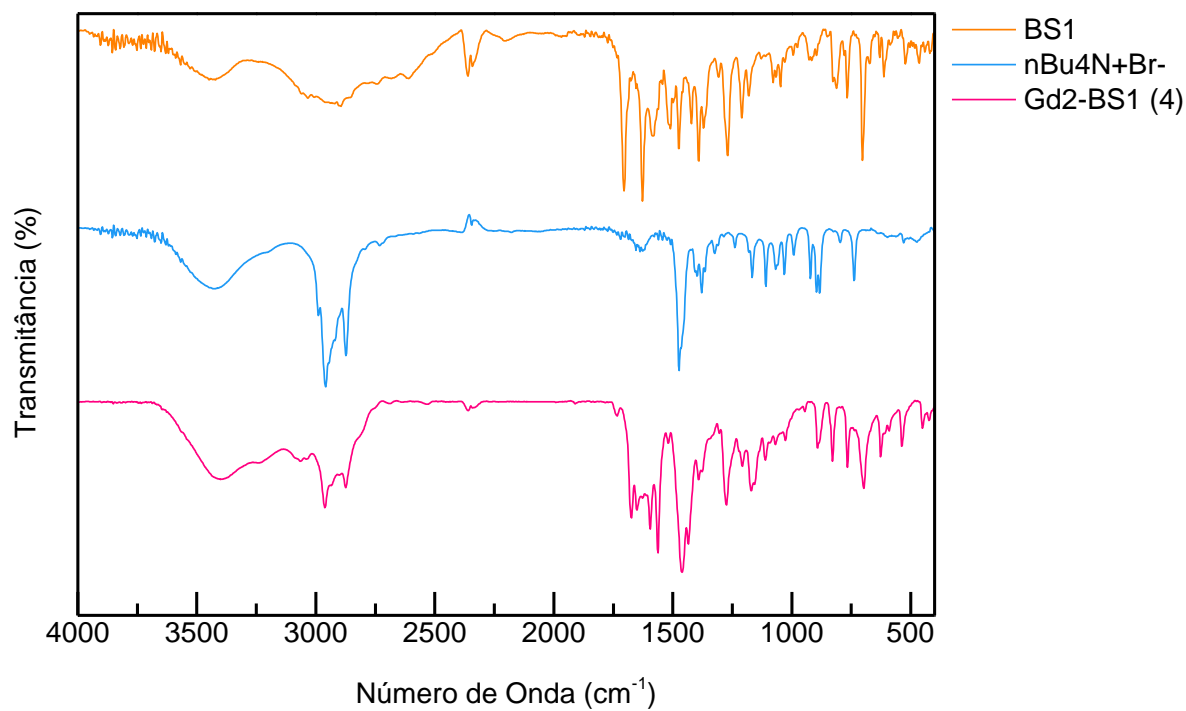


Figura 5.2 - Comparação dos espectros de IV do complexo 4 com seu ligante e sal de contra-íon.

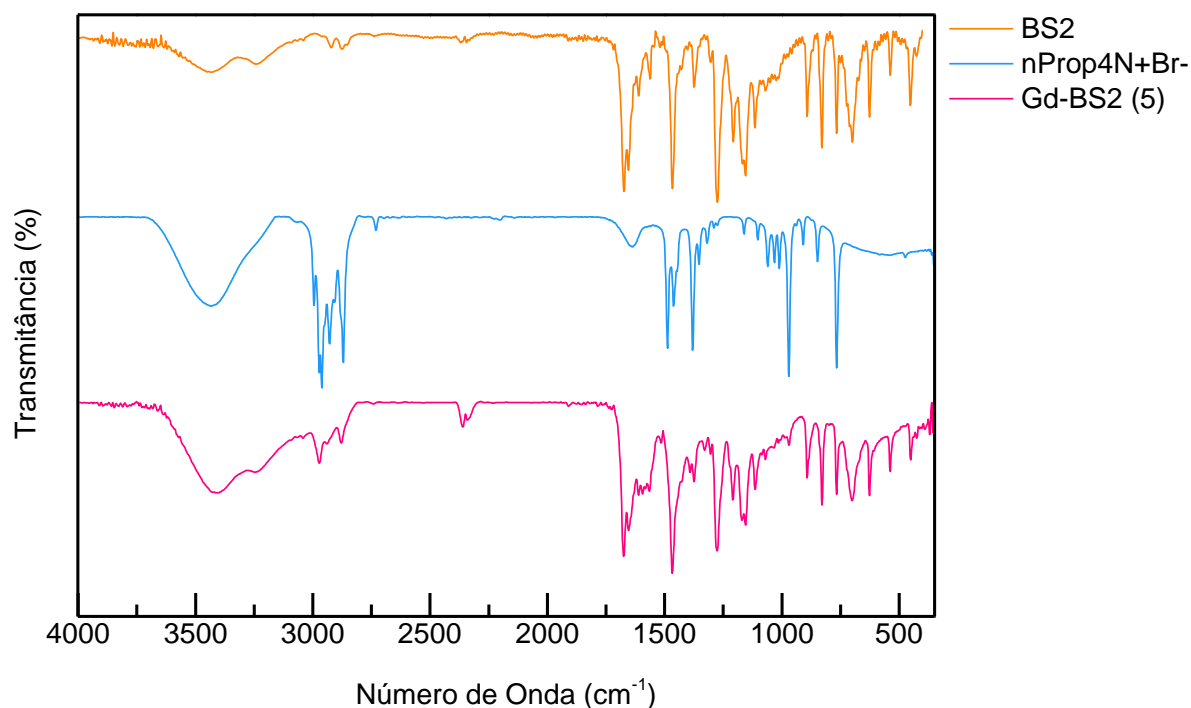


Figura 5.3 - Comparação dos espectros de IV do complexo **5** com seu ligante e sal de contra-íon.

As bases de Schiff possuem bandas de absorção no IV muito características, bandas que são provenientes dos grupos C=O de ácido carboxílico, azometina e fenol.

Conseqüentemente, observa-se uma banda de absorção forte em torno de 1620 - 1650 cm^{-1} , atribuída ao grupo azometino, a qual sofre um deslocamento para maiores números de onda em todos os complexos, indicando que o metal não está coordenado ao ligante pelo átomo de N imínico,³⁹ pois, de acordo com a literatura,⁷³ a ocorrência da coordenação do íon Ln ao N imínico presente na BS, é evidenciada pelos deslocamentos para menores números de onda. Esse deslocamento para altas frequências pode ser explicado pela migração dos hidrogênios das funções fenólicas para o grupo imina, mantendo assim a neutralidade da molécula.⁷⁴

Já as bandas presentes na região em torno de 1270 cm^{-1} nos ligantes livres (BS1 e BS2) estão associadas com os grupos fenólicos ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-O}$); o seu deslocamento para maiores números de onda nos complexos, em torno de 1280 cm^{-1} , sugere a coordenação dos íons Ln^{3+} ao o átomo de oxigênio do grupo fenólico.⁷⁵ Lekha e colaboradores⁷³ sintetizaram uma série de novos complexos com íons Ln com BS derivadas de α -aminoácidos. Nos espectros no IV dos complexos sintetizados por Lekha, observaram-se deslocamentos dos grupos fenólicos para região de mais alta frequência (1260 cm^{-1} para BS livres e 1268 cm^{-1} para os complexos), demonstrando comportamento similar ao presente neste estudo.

Nos espectros no IV dos complexos observa-se o desaparecimento da banda referente ao grupo carbonila presente nos ligantes livres, entretanto, ocorre o aparecimento de duas novas bandas, uma com maior intensidade, na região de 1560 cm^{-1} , e uma de menor intensidade, na região de 1460 cm^{-1} . Estas bandas correspondem aos estiramentos assimétrico e simétrico do grupo carboxilato, respectivamente, cuja as diferenças entre suas frequências estão em torno de 91 cm^{-1} para todos os complexos, o que sugere uma coordenação bidentada do grupo COO^- ao íon Ln^{3+} .^{76, 77} Nos espectros no IV dos complexos sintetizados por Lekha⁷³ observou-se também o desaparecimento das bandas da carbonila provenientes do grupo carboxílico e o aparecimento dos estiramentos dos carboxilatos em regiões similares ($\nu\text{ COO}^-_{\text{ass}}\ 1525\text{ cm}^{-1}$ e $\nu\text{ COO}^-_{\text{sim}}\ 1400\text{ cm}^{-1}$), porém a variação dos estiramentos dos carboxilatos (215 cm^{-1}) para esse estudo demonstrou uma coordenação monodentada.

Nos espectros no IV dos complexos, nota-se estiramentos característicos de OH na região de 3400 cm^{-1} , comparando com o espectro no IV do ligante, observa-se um aumento da intensidade dos estiramentos nessa região, podendo evidenciar a

presença de moléculas de águas de hidratação e/ou coordenação. Ainda, no espectro no IV dos complexos pode-se confirmar a coordenação dos íons Ln com os átomos de oxigênio presente nos ligantes com o aparecimento do estiramento em 540 cm^{-1} que pode ser atribuída a vibração Ln-O.⁷³

No espectro de IV do complexo **1** (derivado do sal $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) é possível identificar a presença de frequências de estiramentos típicas de nitrato livre (contra-íon) e nitrato coordenado bidentado. A banda em 1384 cm^{-1} , referente a nitrato livre, e as duas bandas características do nitrato bidentado, 1480 e 1490 cm^{-1} puderam ser observadas.⁷⁸

Nos espectros no IV dos complexos **4** e **5** identificam-se os estiramentos característicos dos contra-íons (brometo de tetrabutilamônio e brometo tetrapropilamônio, respectivamente), na região em torno de 2963 cm^{-1} e 2970 cm^{-1} correspondente ao C-H sp^3 e a deformação angular CH_2 na região em torno de 1465 cm^{-1} e 1458 cm^{-1} , respectivamente, comprovando que esses contra-íons estão presentes nas estruturas dos dois complexos.⁷⁹

Na **Figura 5.1** encontram-se os espectros no IV dos complexos **1**, **2** e **3**, apesar de serem complexos muito semelhantes e derivados de mesma metodologia de síntese, observa-se que originaram produtos diferentes, concluindo que os íons Ln estão em ambiente de coordenação diferentes.

5.1.2 Espectroscopia eletrônica – UV-Vis

A espectroscopia na região do ultravioleta é a observação da absorção da radiação eletromagnética nas regiões do visível e do ultravioleta do espectro.⁷⁹

Assim, foram realizados espectros de UV-Vis para os ligantes livres e coordenados aos íons lantanídeos.

No caso dos ligantes as transições eletrônicas ocorrem por meio da excitação de um elétron localizado no orbital molecular ocupado, geralmente π ligante ou n (não ligante) ao primeiro orbital de energia mais elevada, nesse caso, antiligante designado por π^* ou σ^* .⁷⁹ Os espectros de absorção no ultravioleta dos ligantes (BS1 e BS2) e dos complexos (1-5) foram obtidos à temperatura ambiente em solução metanólica.

A partir dos dados de espectroscopia eletrônica de absorção, foi possível analisar a formação dos complexos por meio dos deslocamentos dos máximos de absorção e modificações nos perfis das curvas de absorção. Na **Tabela 5.2** estão apresentados comprimentos de onda máximos ($\lambda_{m\acute{a}x}$) de absorção dos complexos 1 a 5 quando comparados aos espectros de absorção dos respectivos ligantes. Os espectros de absorção dos complexos (1-4) em comparação ao seu ligante encontram-se na **Figura 5.4**, e o espectro de absorção do complexo 5 encontra-se na **Figura 5.5**.

Tabela 5.2 - Máximo das principais bandas de absorção eletrônica dos complexos de 1 a 5 comparadas aos ligantes livres, em comprimento de onda (nm).

Compostos	$\lambda_{m\acute{a}x}$ (nm)
BS1	221, 257, 329
BS2	219, 251, 335
1	216, 246, 333
2	217, 255, 337, 401
3	210, 226, 335, 395
4	203, 223, 331, 390
5	217, 248, 339

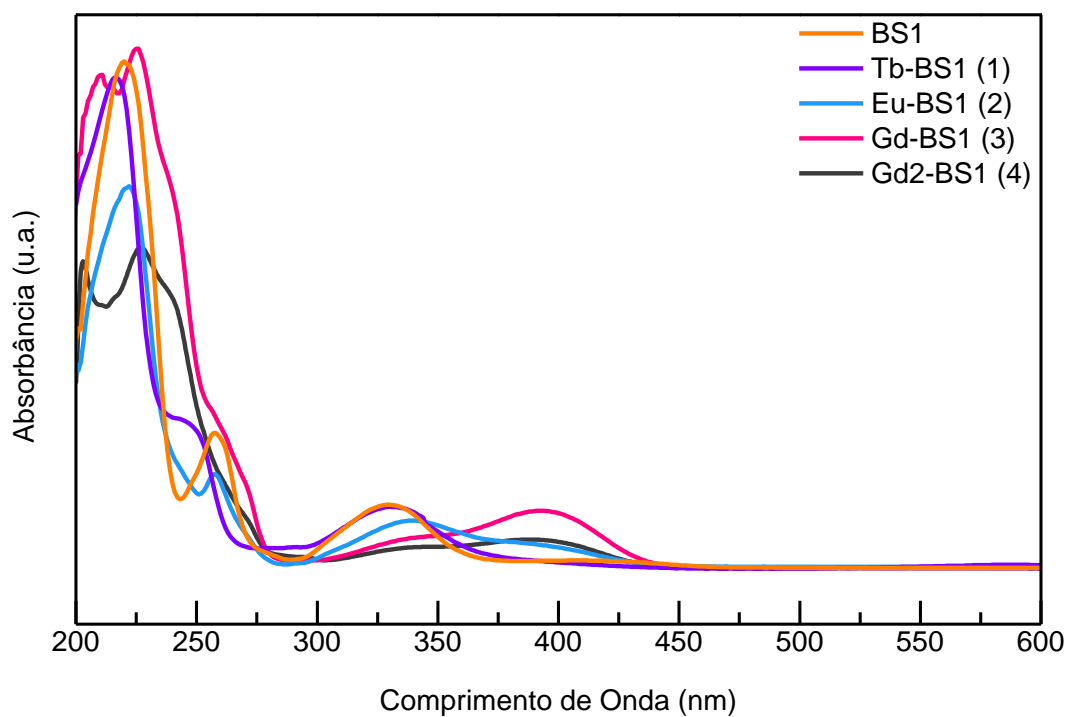


Figura 5.4 - Comparação dos espectros de absorção no UV-Vis dos complexos (1-4) com o ligante BS1.

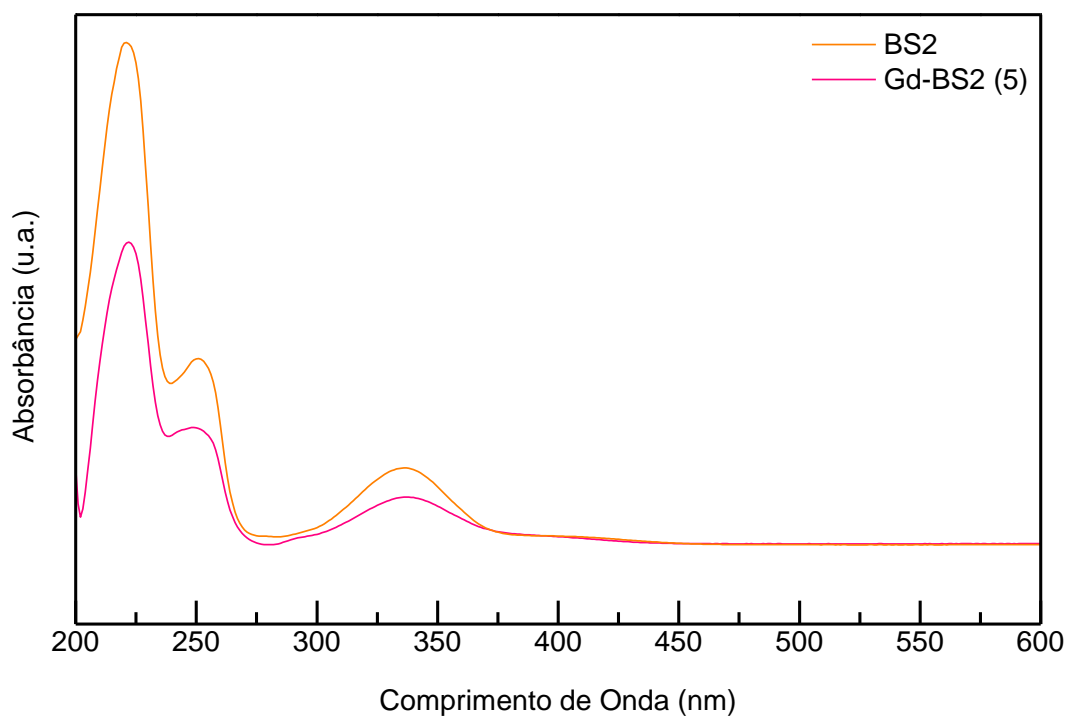


Figura 5.5 - Comparação dos espectros de absorção no UV-Vis do complexo 5 com o ligante BS2.

Os espectros de absorção no UV-Vis das bases de Schiff são caracterizadas por três principais bandas de absorção, compreendidas na região entre 200-500 nm. O máximo de absorção na região em torno de 219 -221 nm e 251-257 nm podem ser atribuídas às transições $\pi \rightarrow \pi^*$ dos ligantes.⁸⁰ A banda em torno de 329-335 nm, por sua vez, é correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do grupo azometino.⁷⁵

Em geral, os íons Ln^{3+} não contribuem significativamente para os espectros de absorção no UV de seus complexos, uma vez que suas transições $f-f$ são proibidas por Laporte e são de natureza muito fraca.⁷³ Observa-se nos espectros no UV dos complexos que as bandas de absorção em cerca de 200 e 250 nm apresentam ligeiros deslocamentos hipsocrômicos, enquanto que as absorções em cerca de 330 a 340 nm apresentam ligeiros deslocamentos batocrômicos quando comparados aos espectros no UV dos respectivos ligantes.

O aparecimento de uma nova faixa em torno de 390-410 nm nos complexos de **2** a **4**, estando ausente no ligante, pode ser atribuída à transição $n \rightarrow \pi^*$ associada à transferência de carga intra-molecular do grupo azometino.^{73, 79,80, 81}

5.1.3 Análise Termogravimétrica - (TG)

Na análise termogravimétrica (TG) a massa de uma substância é medida em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura. Os dados obtidos a partir de uma curva TG levam à obtenção de informações da estabilidade térmica dos compostos, da decomposição de intermediários que possam ser formados e de resíduos, caso tenha.⁸²

Diante disso, tal técnica mostrou-se útil na caracterização dos complexos **1 -5**, evidenciando a formação dos complexos e a existência de moléculas de água coordenadas e/ou de hidratação.

As curvas de decomposição (TG) dos complexos **1, 3 e 4** comparadas à do respectivo ligante (BS1), no intervalo de 20 a 1000 °C estão apresentadas na **Figura 5.6**. Já a **Figura 5.7** mostra as curvas de decomposição do complexo **2**, em comparação com o respectivo ligante (BS1), no intervalo de 20 a 800 °C. Por último, à **Figura 5.8** mostra a curva de decomposição do complexo **5**, em comparação a curva TG do respectivo ligante (BS2), no intervalo de 20 a 800 °C.

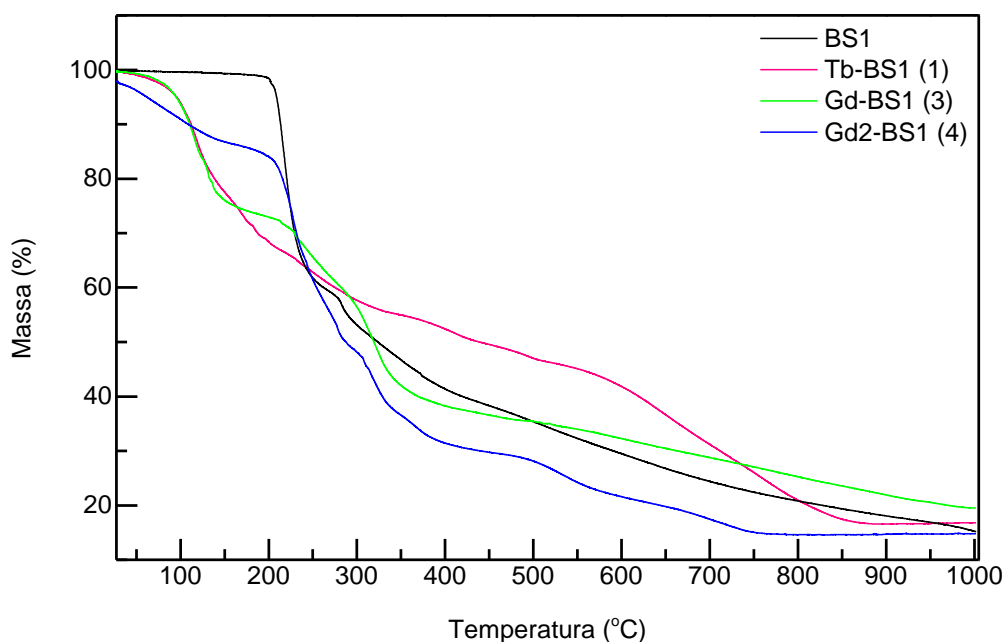


Figura 5.6 - Curvas termogravimétricas dos complexos **1, 3 e 4** em comparação ao ligante (BS1), utilizando velocidade de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 1000 °C, em atmosfera de N₂.

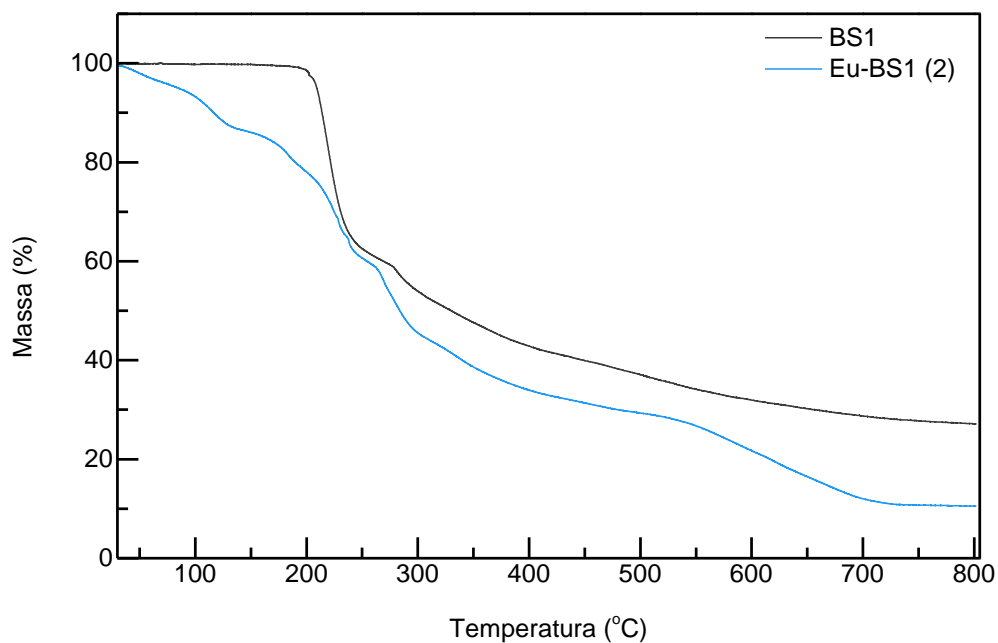


Figura 5.7 - Curvas termogravimétricas do complexo **2** em comparação ao ligante (BS1), utilizando velocidade de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 800 °C, em atmosfera de N₂.

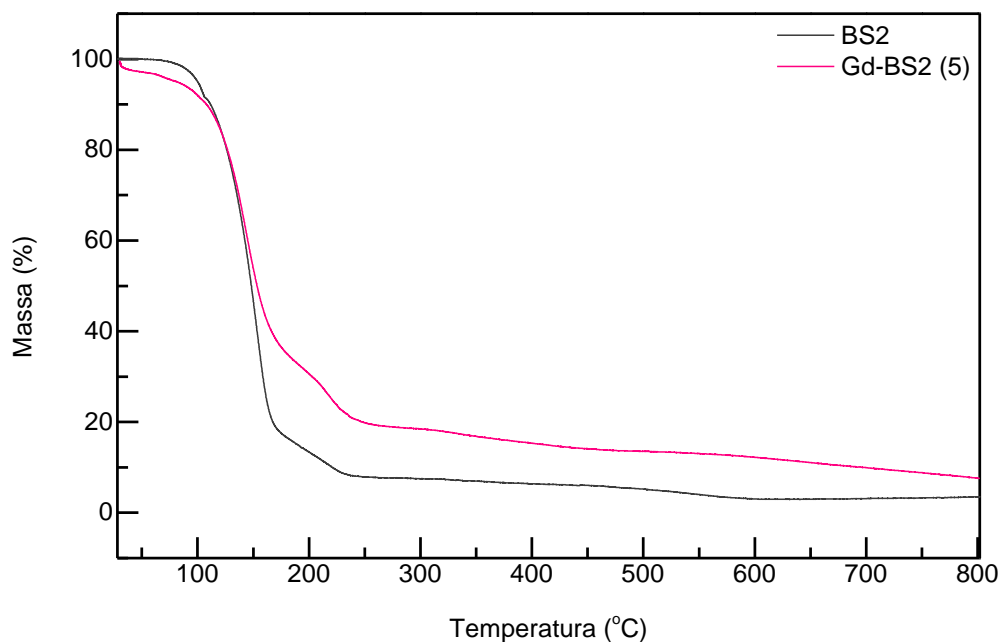


Figura 5.8 - Curvas termogravimétricas do complexo **5** em comparação ao ligante (BS2), utilizando velocidade de aquecimento de 5 °C/min até a temperatura de 800 °C, em atmosfera de N₂.

Mediante a análise TG, foi possível evidenciar a coordenação dos íons Ln com seus respectivos ligantes (BS1 e BS2), pois os perfis das curvas termogravimétricas dos complexos possuem uma diferença significativa em comparação às curvas termogravimétricas dos respectivos ligantes.

Para os complexos de **1** a **4** é possível observar nas curvas TG os primeiros estágios de degradação no intervalo médio de temperatura de 100 a 200 °C, que são atribuídos a moléculas de água de hidratação e/ou coordenação. Ainda observa-se nas curvas TG dos complexos **2** e **4**, uma perda de massa em menores temperaturas, em torno de aproximadamente 40°C, o que pode ser atribuído à presença de solvente residual das recristalizações anteriores.

Já para o complexo **5** (**Figura 5.8**) observa-se na curva TG um estágio de degradação semelhante ao presente na curva TG do respectivo ligante, com maior porcentagem residual para o complexo (Gd_2O_3) não sendo possível identificar a presença de moléculas de água que estejam presentes na estrutura molecular do complexo **5**.

A presença de moléculas de água nas estruturas moleculares dos complexos aqui sugerida nos estudos de TG, também foi evidenciada mediante os estudos de espectroscopia na região do infravermelho relatados na seção **5.1.1**, referente ao estiramento OH presente na região de 3400 cm^{-1} , sendo a intensidade dessa banda nos complexos mais evidente quando comparada a dos ligantes.

Observa-se nas curvas termogravimétricas dos ligantes uma porcentagem residual de carbono, por esse motivo, não se pôde estimar, nas curvas termogravimétricas dos complexos a quantidade residual dos óxidos de Ln.

5.1.4 Estudos de Luminescência

5.1.4.1. Estudos luminescentes do complexo com íon Tértbio

Spectroscopia de excitação

As medidas de excitação para o complexo **1** em solução de metanol foram realizadas à temperatura ambiente na região de 200-500 nm com o monitoramento em 543 nm (máximo de emissão). O espectro de excitação do complexo **1** encontra-se na **Figura 5.9**, onde o máximo é observado em 323 nm e outras bandas de menores intensidades aparecem em 349 nm, 400 nm e 469 nm, correspondentes à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

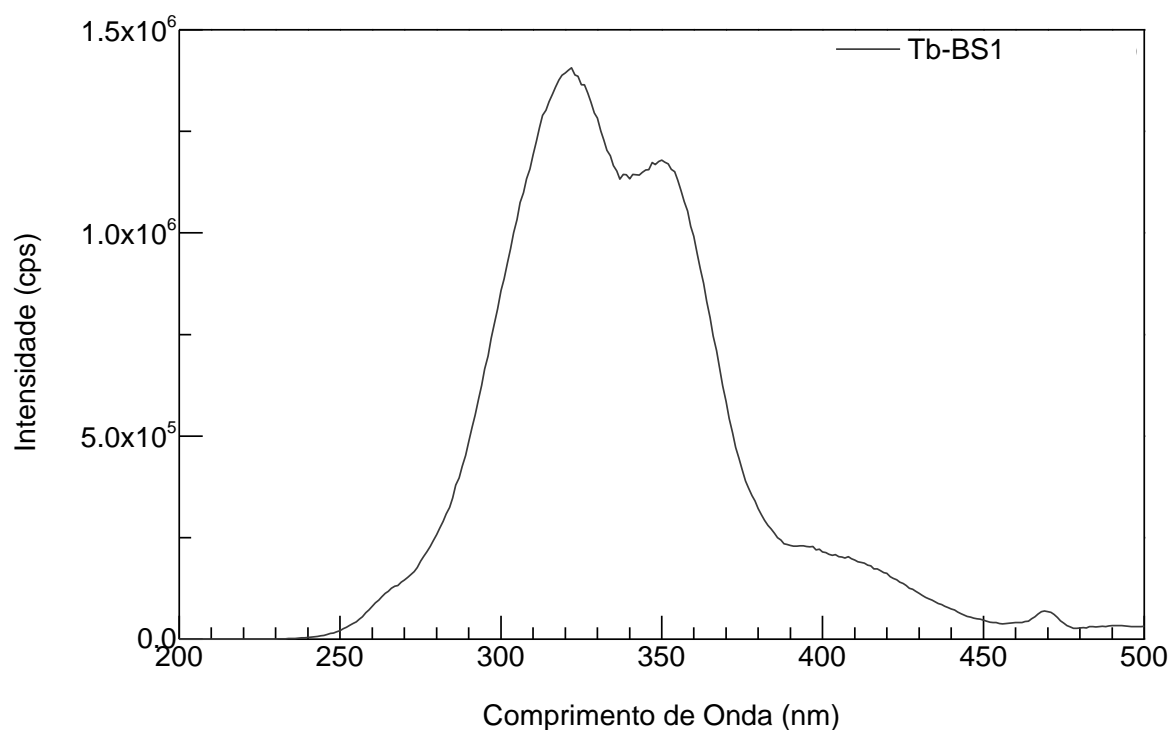


Figura 5.9 - Espectro de excitação do complexo **1** (Tb-BS1) $\lambda_{\text{emissão}} = 543$ nm.

Espectroscopia de emissão

Os espectros de emissão do complexo **1** foram obtidos à temperatura ambiente, em solução de metanol, varrendo-se a região 450 - 750 nm com excitação fixa em 323 nm (máximo de excitação).

A **Figura 5.10** exibe o espectro de emissão do complexo **1**, com máximo de emissão em 543 nm, resultante da transição ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$.

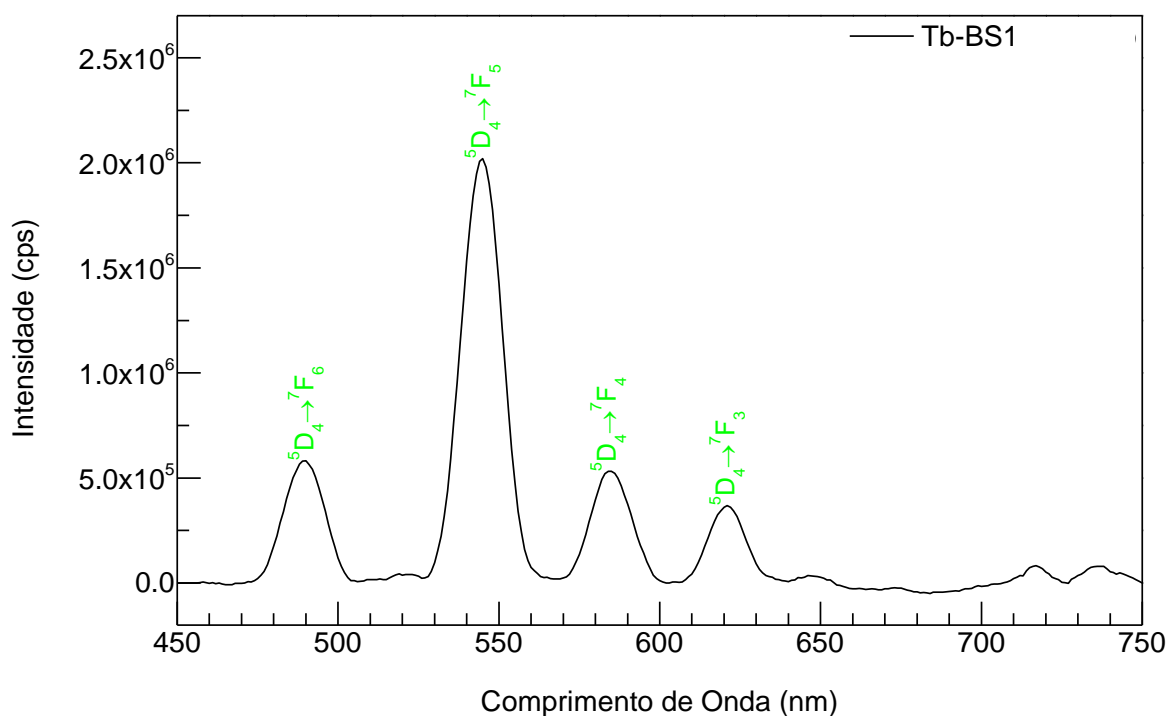


Figura 5.10 - Espectro de emissão do complexo **1** (Tb-BS1), em solução metanólica, fendas com 5 mm e $\lambda_{exc} = 523$ nm. .

Na análise do espectro de luminescência do complexo de Tb^{3+} (**complexo 1**), o qual emite predominantemente na região do verde, observa-se bandas finas referentes às transições $4f-4f$ do íon Tb^{3+} , sendo elas: ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=0,1,2,3,4,5$ e 6), localizadas entre 480 e 640 nm, com a mais intensa sendo a 5D_4

→ 7F_5 (543 nm).⁸³ As emissões ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_{0,1}$ são as mais fracas, e as intensidades relativas das demais transições seguem a ordem ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6 > {}^7F_4 > {}^7F_3 > {}^7F_2$.^{3, 83}

É sabido que as intensidades relativas das emissões ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ são sensíveis, porém, não hipersensitivas ao detalhamento da natureza do ambiente ligante. As transições ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ e 7F_3 apresentam forte natureza de dipolo magnético.⁸⁴

No espectro de emissão do complexo **1**, pôde-se observar a presença das transições eletrônicas referentes ao íon Tb^{3+} , indicando a sua coordenação ao ligante BS1, além disso, devido à presença da banda larga no espectro de excitação (**Figura 5.9**) atribuída ao ligante, confirma-se a predominância de um processo indireto de excitação do metal, proveniente do efeito antena, transferência de energia do ligante para o metal. A **Tabela 5.3** apresenta as posições dos máximos observados nesse espectro.

Tabela 5.3 - Posicionamento dos máximos (nm) observados no espectro de emissão do complexo de Tb^{3+} à temperatura ambiente.

<i>Transições</i>	<i>Máximos de emissão (nm)</i>
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_6$	490 nm
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$	543 nm
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_4$	584 nm
${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_3$	621 nm

5.1.4.2. Estudos luminescentes do complexo com íon Európio

Espectroscopia de Excitação

As medidas de excitação para o complexo do íon Eu^{3+} (**Complexo 2**), em solução de metanol, foram realizadas à temperatura ambiente, na região entre 200 -

500 nm, com o monitoramento em 616 nm (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$) (máximo de emissão). O espectro de excitação do complexo **2**, encontra-se abaixo na **Figura 5.11**.

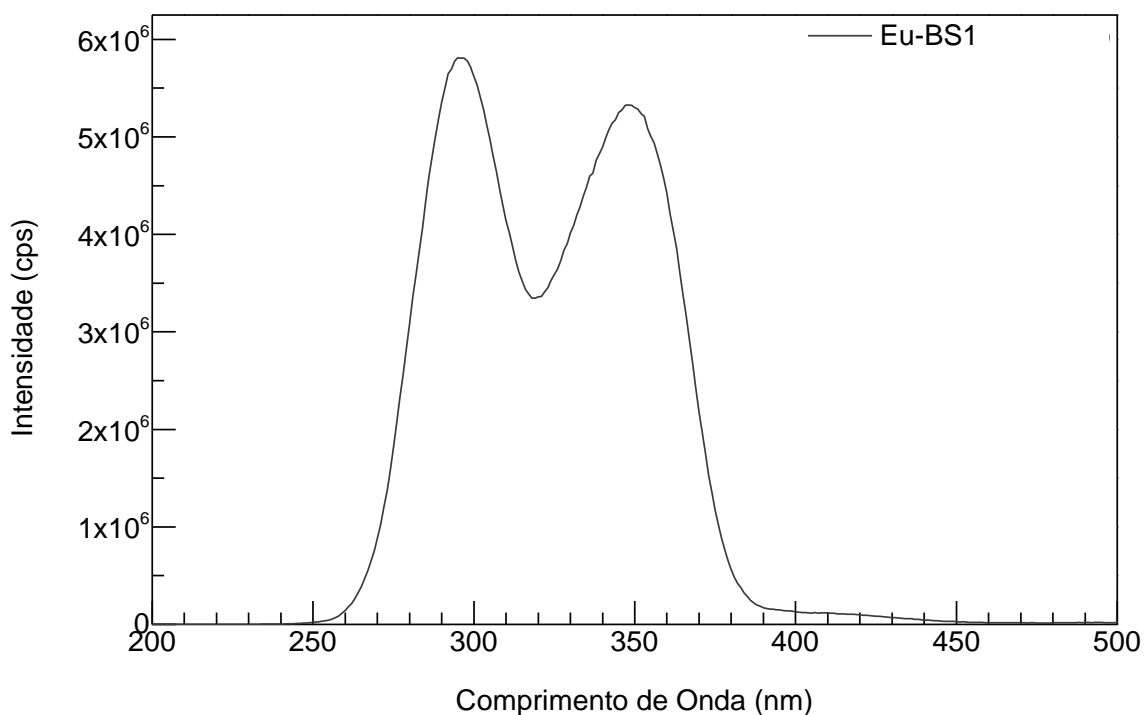


Figura 5.11 - Espectro de excitação do complexo **2** (Eu-BS1) com $\lambda_{\text{emissão}} = 616$ nm.

Observa-se 2 picos intensos, com o maior em 295 nm e o de menor intensidade em 348 nm, sendo esses atribuídos a transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$.

Espectroscopia de emissão

Os espectros de emissão do complexo de Eu^{3+} foram realizados à temperatura ambiente, em solução de metanol, varrendo-se a região de 450 – 750 nm, com excitação fixa em 295 nm (máximo de excitação).

A característica principal dos espectros dos complexos do íon Eu^{3+} é a presença de bandas finas que correspondem às transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0 - 4$),

sendo a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ (~ 610 a 620 nm) conhecida como hipersensitiva.⁸³ A maioria das transições se encontram na região do visível. As emissões ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{0,4}$ são de caráter iônico, possuindo sensibilidade à simetria do campo ligante, enquanto a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ocorre por mecanismo de dipolo elétrico. Já a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ (~590 nm) ocorre por mecanismo de dipolo magnético, insensível ao ambiente ligante, e a emissão ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ apresenta caráter misto, tanto dipolo elétrico, quanto magnético.^{3, 74}

A **Figura 5.12** apresenta o espectro de emissão do complexo de Eu^{3+} , com o máximo de emissão em 616 nm.

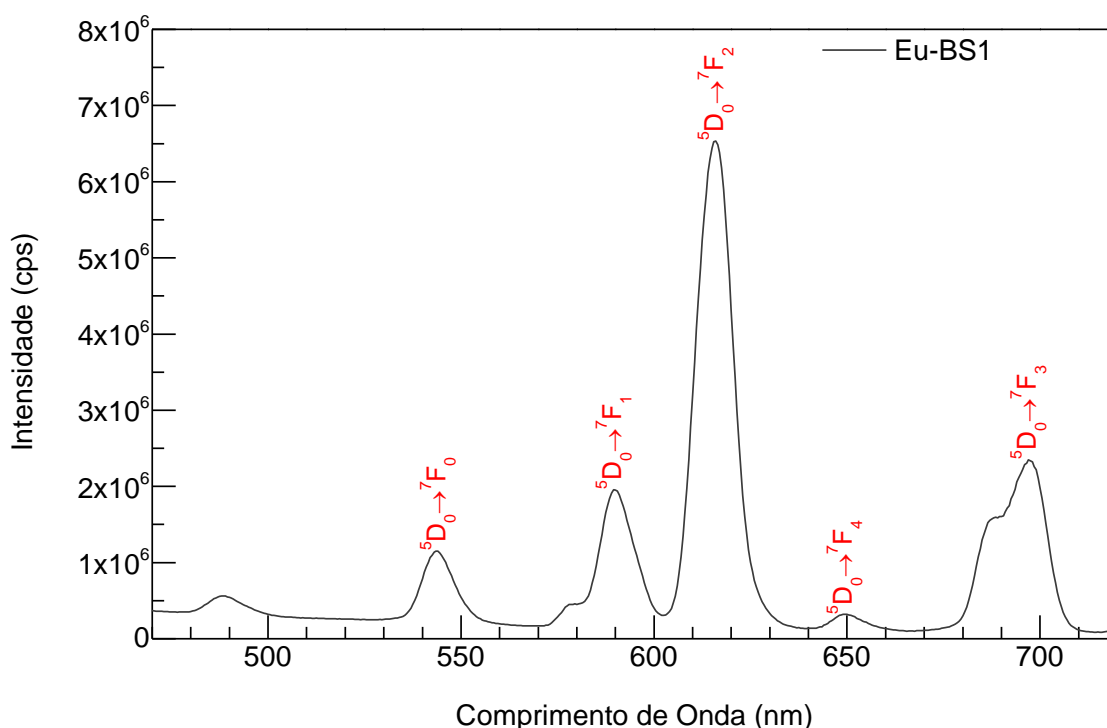


Figura 5.12 - Espectro de emissão do complexo **2** (Eu-BS1) em solução metanólica, fendas com 5 mm e $\lambda_{\text{exc}} = 386$ nm.

Semelhante ao complexo de Tb^{3+} observa-se a presença das transições referentes ao íon Eu^{3+} , sugerindo a coordenação do íon Ln ao ligante BS1. Ainda,

devido à presença da banda larga no espectro de excitação (**Figura 5.11**) atribuída ao ligante, confirma-se a predominância de um processo indireto de excitação do metal (Efeito antena), transferência de energia ligante \rightarrow metal. A **Tabela 5.4** apresenta as posições dos máximos observados nesse espectro.

Tabela 5.4 - Posicionamento dos máximos (nm) observados no espectro de emissão do complexo de Eu^{3+} à temperatura ambiente.

<i>Transições</i>	<i>Máximos de emissão (nm)</i>
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$	544 nm
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$	589 nm
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$	616 nm
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_3$	649 nm
${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_4$	697 nm

A presença da banda referente à transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ e a baixa relação entre as transições ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1 / {}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ sugerem um ambiente de baixa simetria ao redor do íon Eu^{3+} . A presença da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ indica que há pelo menos um sítio de simetria sem centro de inversão, observado apenas se o grupo de simetria referente ao sítio de coordenação for C_n , ou C_{nv} , ou C_s .⁸⁵

Diante de todas as caracterizações dos novos complexos até o momento, pôde-se inferir a coordenação dos ligantes aos íons lantanídeos correspondentes, entretanto, outras caracterizações se fazem necessárias para uma proposta de composição molecular dos referidos complexos. Por esse motivo, estudos de incorporação desses complexos nos filmes automontados alternados com CNT não puderam ser realizados. Porém, estudos com sais de Ln ($\text{LnX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sendo X = Cl e NO_3) incorporados a filmes automontados foram desenvolvidos.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES ULTRAFINOS AUTOMONTADOS

Aqui é apresentada uma discussão sobre a caracterização dos filmes ultrafinos automontados de CNT modificado com Tb^{3+} ou com Eu^{3+} , através das técnicas de espectroscopia no UV-Vis, Espectroscopia Raman, e Voltametria cíclica.

Tais estudos foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Leonardo Paterno do IQ-UnB.

5.2.1 Espectroscopia eletrônica – UV-Vis

Uma vez que a Lei de Beer-Lambert possibilita inferir sobre a quantidade de material adsorvido,⁸⁶ Decher e Hong,⁴⁶ perceberam que o estudo de controle da espessura do filme pode ser realizado por meio de medidas de espectroscopia na região do UV-Vis, onde a absorvância do filme formado é diretamente proporcional ao número de camadas depositadas.

Dessa maneira, foram produzidos filmes ultrafinos de Tb^{3+} e Eu^{3+} com CNT, e monitorado o crescimento dos mesmos por espectroscopia no UV-Vis.

Para a formação dos filmes ultrafinos automontados de íons Tb^{3+} e Eu^{3+} , foram realizados estudos em diferentes concentrações (1 g.L^{-1} e 10 g.L^{-1}), diferentes tempos de imersão (3, 5, 10, 15, 20, 30 minutos) e diferentes sais ($\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ e LnCl_3 , ambos hidratados). Tais estudos foram realizados com o objetivo de se obter filmes com maior adsorção nas bicamadas. A melhor condição encontrada para a formação do filme foi em solução de LnCl_3 com concentração de 10 g.L^{-1} e o tempo de imersão de 3 minutos.

Com o intuito de comparação, foi realizada a análise de UV-Vis do CNT funcionalizado puro, onde se observa no espectro de absorção no UV-Vis

(Figura 5.13) o máximo de absorção em 241 nm pertencentes aos segmentos benzênicos do CNT, atribuído à transição $\pi \rightarrow \pi^*$.⁸⁷

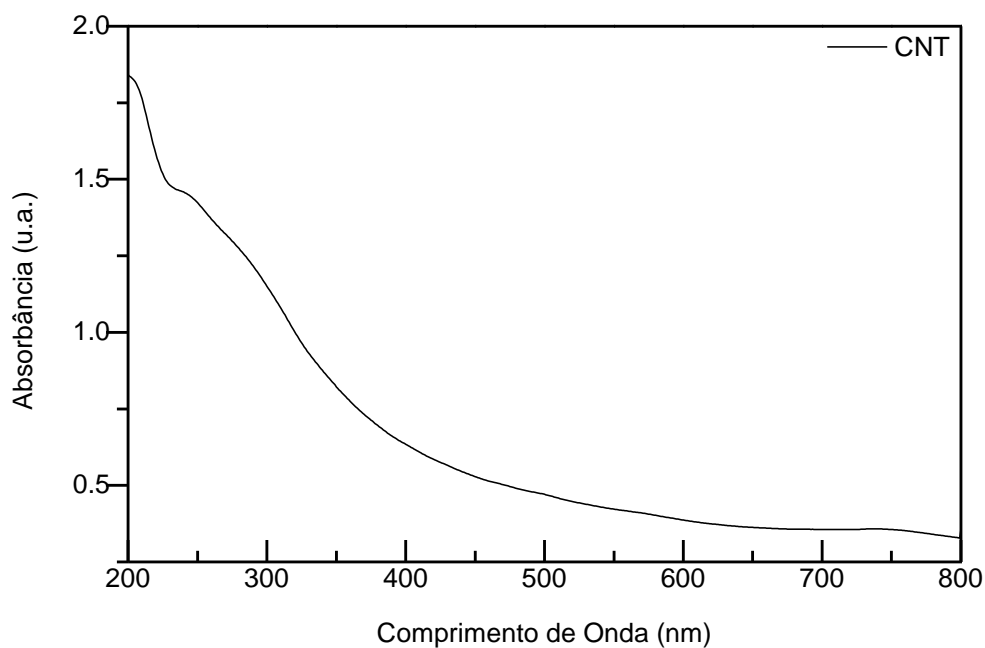


Figura 5.13 - Espectro de absorção para o CNT funcionalizado com o copolímero ácido poliaminobenzeno sulfônico em solução.

O estudo de formação dos filmes Tb-CNT e Eu-CNT (**Figura 5.14**) foi realizado a cada cinco bicamadas depositadas, totalizando filmes de cinquenta bicamadas.

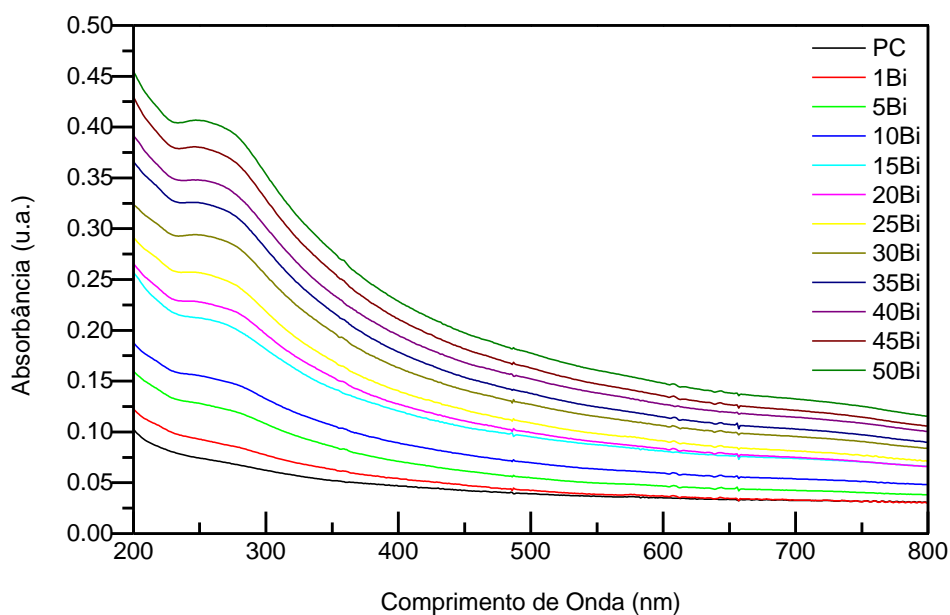
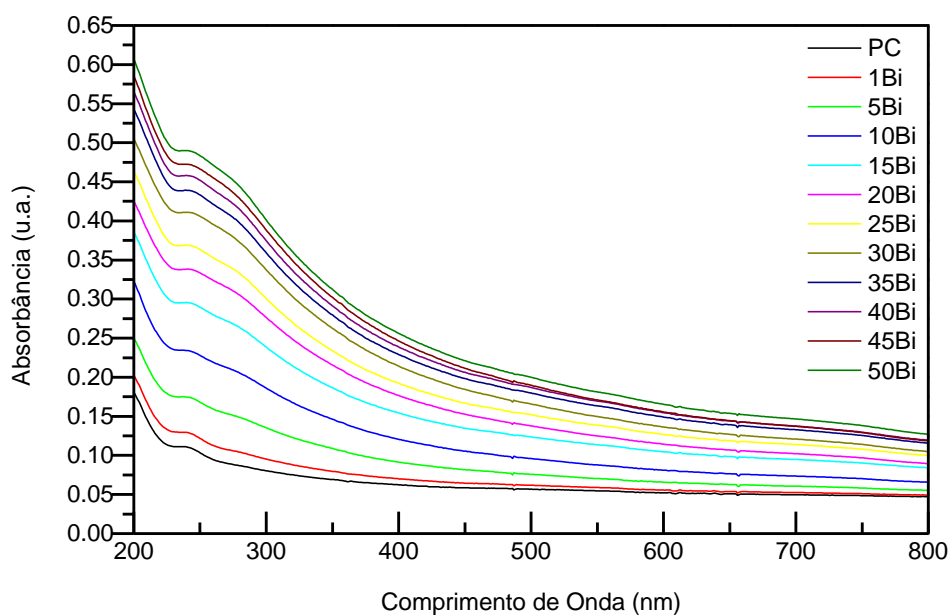


Figura 5.14 - Espectros de absorção no UV-Vis para os filmes ultrafinos de Tb-CNT acima e Eu-CNT abaixo obtidos após cada 5 bicamadas adsorvidas (1 Bi), variando até 50 bicamadas (50 Bi) adsorvidas em lâmina de quartzo.

Nos dois filmes (**Figura 5.14**), observam-se as bandas características do CNT, sendo o máximo de absorção em 241 nm, na região em que foi monitorado o

crescimento nos respectivos filmes. Como já citado, geralmente os íons Ln^{3+} não contribuem significativamente para os espectros de UV-Vis.⁷³

Dessa maneira, foi possível observar a formação de filmes de CNT com íons térbio e európio.

A partir dos resultados obtidos, foi construído o gráfico com os valores de absorbância registrados em 241 nm, em função do número de bicamadas depositadas (**Figura 5.15**). Pôde-se, assim, observar o aumento gradativo da espessura dos filmes em cada etapa da deposição (a intensidade da absorbância aumenta com número de bicamadas).

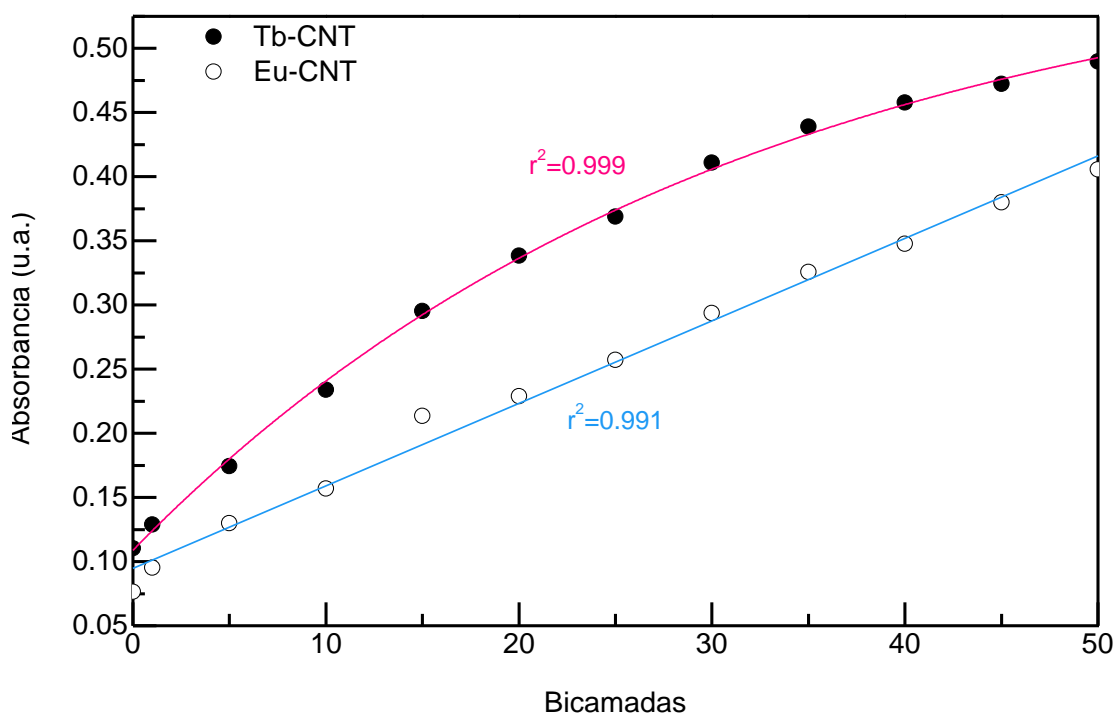


Figura 5.15 - Relação entre o número de bicamadas dos filmes propostos e os valores de absorbância obtidos em 241 nm.

Na **Figura 5.15** pode-se, ainda, observar que o filme Eu-CNT possui uma inclinação da reta, já o filme Tb-CNT, possui um comportamento de crescimento exponencial.

Foi possível constatar que o filme Tb-CNT possui maior adsorção dos materiais depositados em suas bicamadas (absorbância em torno de 0,45) em comparação ao filme Eu-CNT (absorbância em torno de 0,35). Tal fato explica o comportamento de saturação observado na curva de absorção do filme contendo o íon Tb.

5.2.2 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman são adquiridos irradiando-se a amostra com uma potente fonte de laser de radiação monocromática visível ou IR-próximo. Durante a irradiação, o espectro da radiação espalhada é medido a algum ângulo (frequentemente 90°).⁸⁸ A espectroscopia Raman é uma técnica de caracterização não invasiva e não destrutiva, sendo uma das técnicas mais importantes na caracterização de sistemas com CNT.⁸⁷

Na figura **Figura 5.16** é apresentado o espectro Raman do CNT funcionalizado com o copolímero ácido poliaminobenzeno sulfônico puro, podendo ser observadas suas frequências de vibrações características: o modo de vibração radial (RBM) (162 cm^{-1}), a banda D (1345 cm^{-1}) e a banda tangencial G (1589 cm^{-1}) e a banda 2 D (2682 cm^{-1}).⁸⁹

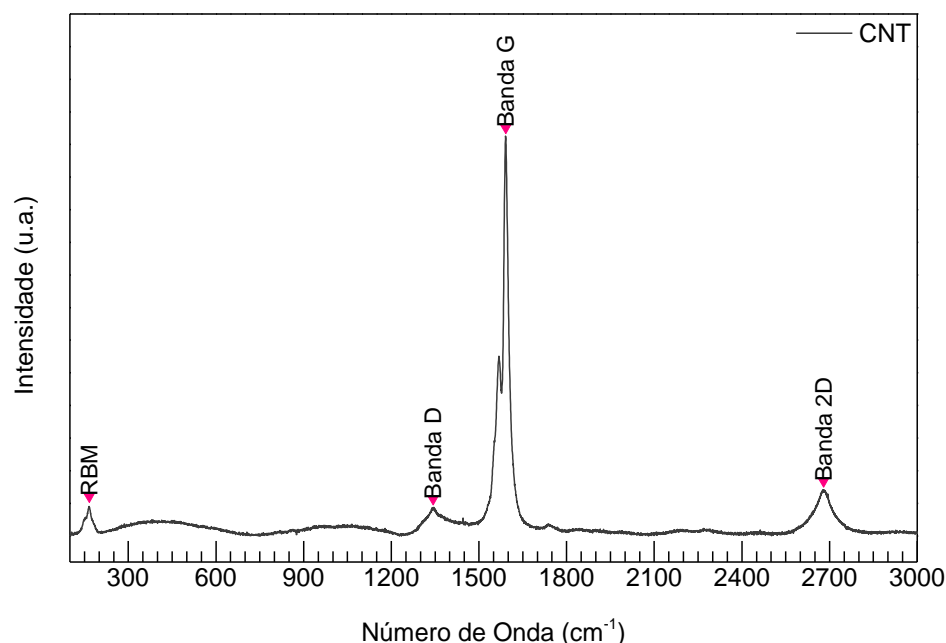


Figura 5.16 - Espectro Raman do CNT funcionalizado com o copolímero ácido poliaminobenzeno sulfônico.

O modo vibracional radial (RBM) é característico dos CNTs, já que nenhum outro material a base de carbono apresenta esse modo vibracional. O RBM está relacionado com as vibrações coerentes dos átomos de carbono na direção radial do CNT. Tais vibrações aparecem na faixa de frequência entre $100 - 300 \text{ cm}^{-1}$.⁹⁰

A banda D representa o modo vibracional induzido por defeitos que levam a perda da simetria cristalina nos CNTs.⁹¹ Já a banda 2D é apenas uma banda harmônica da banda D, mas a sua ativação não envolve a presença de defeitos.⁹²

Na **Figura 5.17**, são apresentados os espectros Raman dos filmes Tb-CNT (A) e Eu-CNT (B). A banda G está relacionada a carbonos sp^2 . Tal banda está associada aos modos tangenciais e ocorrem na faixa de $1591 \text{ a } 1593 \text{ cm}^{-1}$ nos espectros do CNT e dos filmes Tb-CNT e Eu-CNT. A banda G é formada por 6 modos, mas considera-se apenas 2 modos intensos que basicamente originam a

simetria A_1 e A_{1g} devido à quebra da simetria em relação à vibração tangencial à superfície do tubo.^{91, 93}

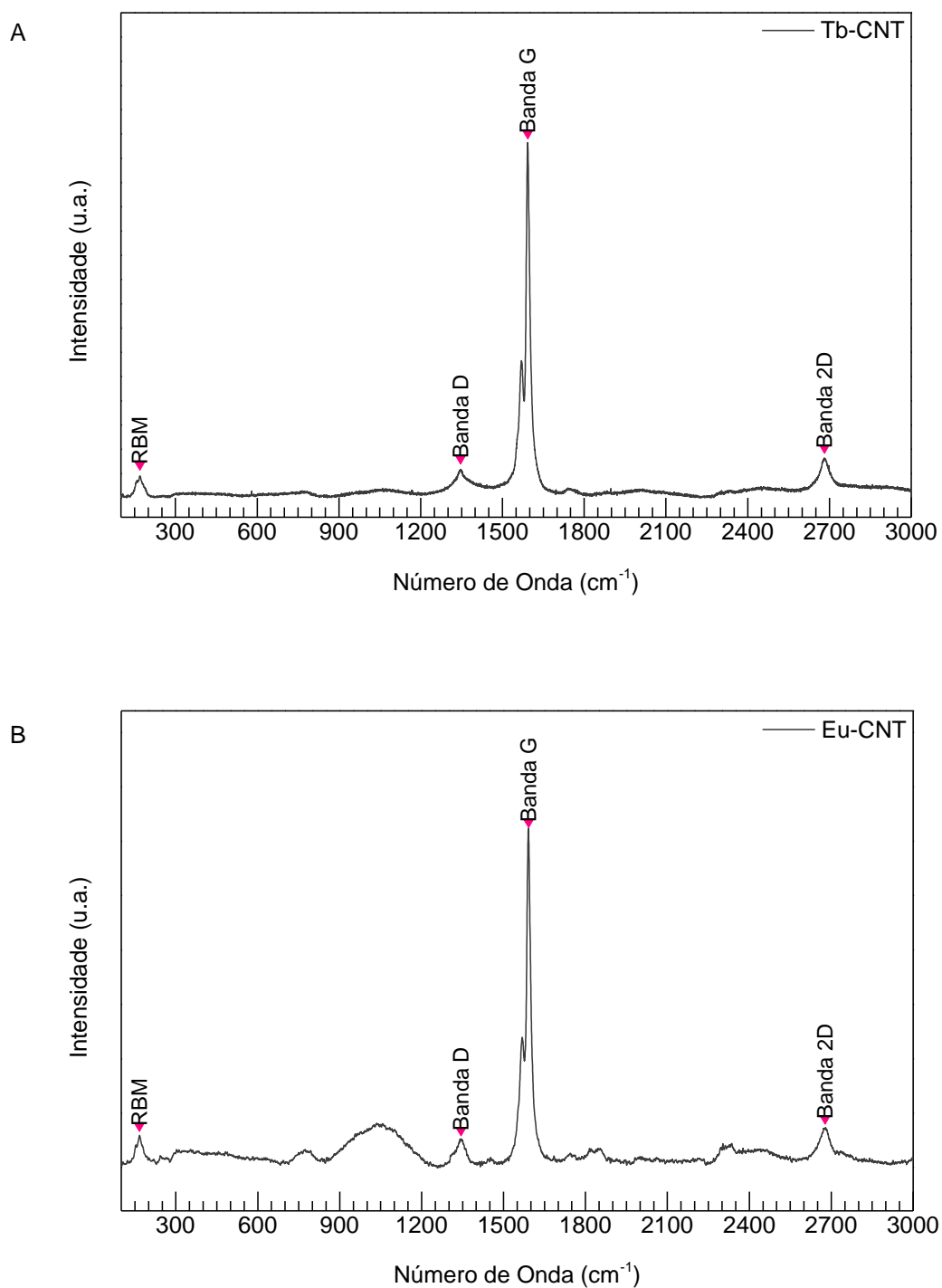


Figura 5.17 - Espectros de Raman obtidos com laser de 514,5 nm para os filmes automotados de 50 bicamadas de Tb-CNT (A) e Eu-CNT (B).

Na **Tabela 5.5** estão apresentadas as bandas características do CNT na espectroscopia Raman em relação aos filmes automontados.

Tabela 5.5 - Bandas características do CNT na espectroscopia Raman em relação aos filmes Tb-CNT e Eu-CNT nos espectros Raman.

	<i>RBM</i>	<i>Banda D</i>	<i>Bandas G</i>	<i>Banda 2D</i>
CNT	166 cm ⁻¹	1343 cm ⁻¹	1591 cm ⁻¹	2679 cm ⁻¹
Tb-CNT	170 cm ⁻¹	1346 cm ⁻¹	1592 cm ⁻¹	2682 cm ⁻¹
Eu-CNT	163 cm ⁻¹	1348 cm ⁻¹	1593 cm ⁻¹	2679 cm ⁻¹

Observa-se nos espectros Raman dos filmes um singelo deslocamento nas bandas características do CNT, podendo inferir a provável coordenação dos íons Ln³⁺ ao CNT, os deslocamentos da banda G são para a região do vermelho.^{94, 95, 96}

Jenkins e colaboradores⁹⁶ prepararam novos materiais luminescentes a partir da reação de óxido de grafeno e íons lantanídeos. Mediante a espectroscopia Raman, verificou-se a complexação do grafeno ao íon térbio, evidenciada pelo espectro Raman do material, onde observou-se um pequeno deslocamento (em torno de 3 cm⁻¹) da banda G em comparação ao espectro Raman do GO puro (estrutura semelhante ao CNT).

Geralmente, a formação dos filmes ultrafinos automontados acontece por interações eletrostáticas. No presente trabalho, pretendia-se produzir filmes por coordenação, pois os íons Ln possuem alto número de coordenação (NC) e também raios grandes, podendo coordenar com os grupos funcionais presentes no CNT funcionalizado. Diante disso, é proposto que os filmes Tb-CNT e Eu-CNT possuem caráter tanto eletrostático, quanto covalente, podendo o último ser evidenciado pelo pequeno deslocamento apresentado nos espectros Raman. Entretanto, o singelo deslocamento presente nos espectros Raman está na faixa de erro em

+/- 0,5 cm⁻¹. Dessa forma, outros estudos se fazem necessários para concluir a natureza da interação de formação dos filmes desenvolvidos.

5.2.3 Aplicações como sensores

5.2.3.1. Sensores luminescentes

Os filmes ultrafinos desenvolvidos, utilizando íons Ln com CNT (Tb-CNT e Eu- CNT), foram submetidos a diversos estudos luminescentes, porém não foi possível observar a luminescência característica dos íons térbio e európio nos filmes.

A ausência da luminescência nos filmes pode ser explicada pelo fenômeno de supressão de luminescência (*quenching*), comumente observado em sistemas com nanotubo de carbono e grafeno).⁹⁷

Em um estudo, Gupta e colaboradores⁹⁸ mostra que o grafeno (estrutura similar ao CNT) suprime fluorescência de complexos luminescentes adsorvidos na sua superfície. Tal estudo sintetizou complexo de grafeno com íon európio, observando-se a supressão da luminescência por meio de análises fluorescentes.

5.2.3.2. Sensores eletroquímicos

No filme ultrafino desenvolvido com íon térbio (Tb-CNT) foi testado a sua aplicação como sensor eletroquímico, na determinação da dopamina, utilizando a voltametria cíclica.

A voltametria cíclica baseia-se no varrimento de potencial de um eletrodo de trabalho que se encontra mergulhado numa solução em repouso, medindo-se a corrente resultante. O potencial deste eletrodo é medido relativamente a um eletrodo

de referência podendo ser de calomelano saturado, de hidrogênio, prata/cloreto de prata, entre outros. O potencial aplicado entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é considerado um sinal de excitação e a corrente resultante pode ser obtida como um sinal de resposta.⁸⁶

Diante disso, foi produzido um filme de PADC-CNT com 10 bicamadas depositado em lâmina de ITO, uma vez que este é bastante estudado como sensor eletroquímico^{70, 99} com o propósito de comparação da sensibilidade desse filme como sensor quando comparado com o filme Tb-CNT. Dessa maneira, realizou-se estudos de crescimento do filme PADC-CNT, sendo monitorado por UV-Vis (241 nm) e comparado ao do filme Tb-CNT, garantindo assim a mesma adsorção de CNT em ambos os filmes (**Figura 5.18**).

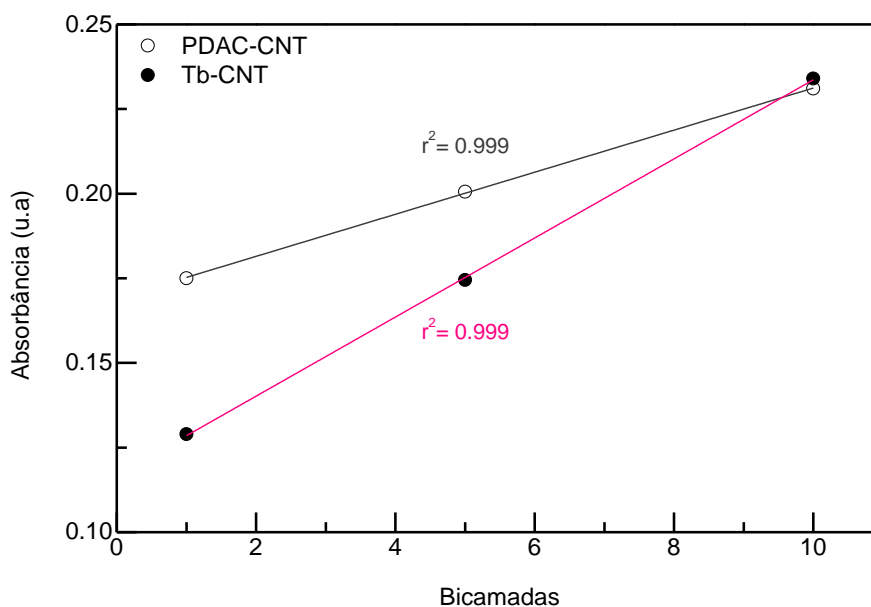


Figura 5.18 - Relação linear entre o número de bicamadas dos filmes PADC-CNT e Tb-CNT e os valores de absorbância obtidos em 241 nm.

Os eletrodos de ITO foram modificados com os filmes automontados PDAC-CNT e Tb-CNT e por meio da técnica de voltametria cíclica foram testados como elemento sensor de composto de interesse biológico, a dopamina (DA). A dopamina é um neurotransmissor importante e possui sinal analítico definido na eletroquímica.

Realizou-se a variação da velocidade de varredura com o objetivo de avaliar o grau de reversibilidade e a natureza do transporte do material eletroativo para a superfície dos eletrodos. A velocidade foi variada no intervalo de 20 a 100 mV s^{-1} . Na **Figura 5.19** são apresentados os voltamogramas cíclicos dos eletrodos de ITO puro, Tb-CNT e PDAC-CNT, em solução de dopamina 1 mmol.L^{-1} em meio neutro (KCl 1 mol.L^{-1}).

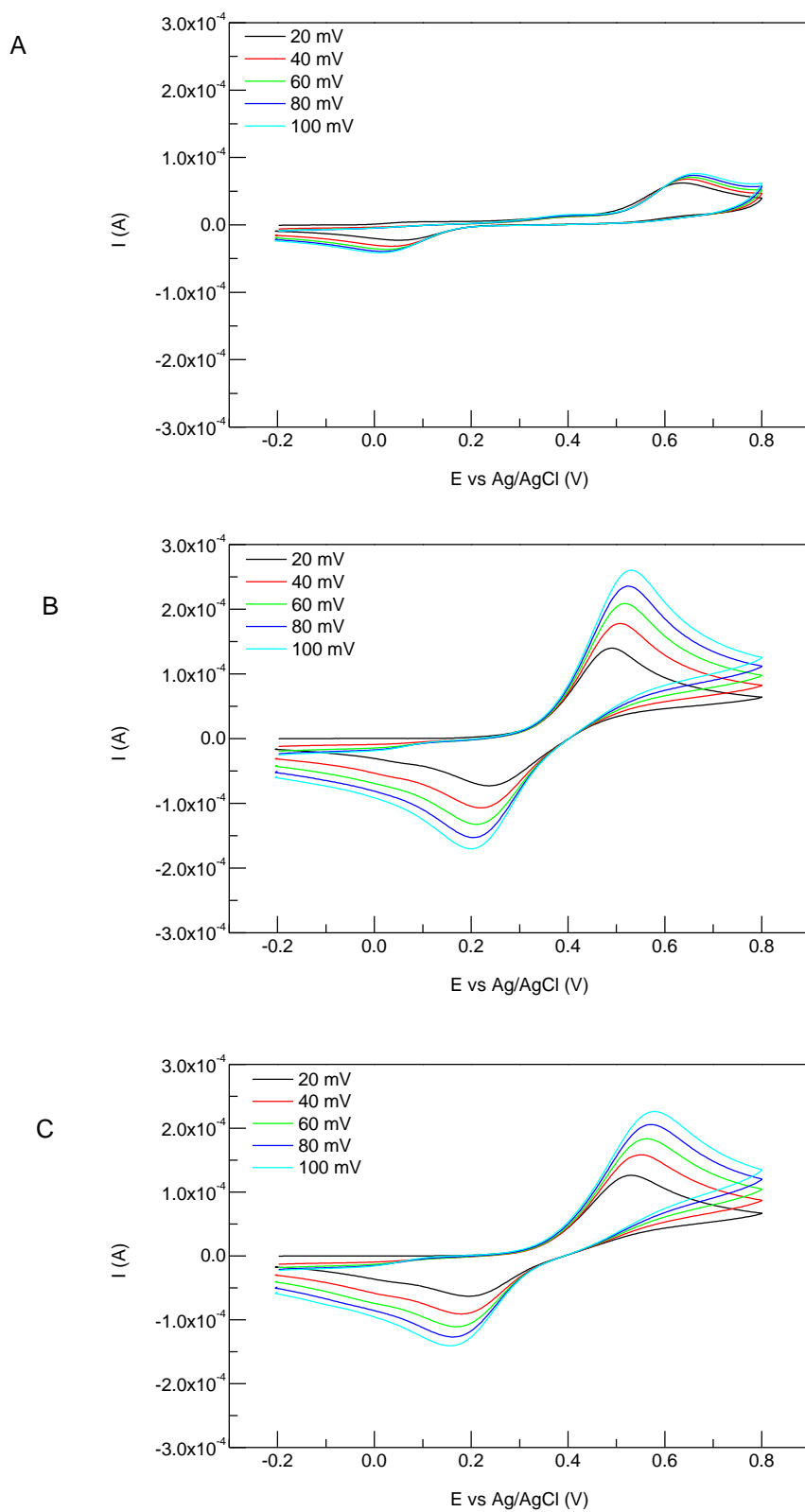


Figura 5.19 - Voltamogramas cíclicos dos filmes com 10 bicamadas de (A) ITO puro, (B) Tb-CNT e (C) PDAC-CNT em diferentes velocidades de varredura.

No intervalo de velocidade estudado, é possível observar uma variação na separação dos potenciais de picos anódico e catódico com o aumento da velocidade de varredura, que é um indicativo de quase reversibilidade da reação de oxidação da dopamina.¹⁰⁰

Nas curvas voltamétricas, identifica-se um sistema quase reversível para os eletrodos modificados com CNT, já para o eletrodo de ITO puro, observa-se um sistema irreversível.¹⁰¹

Na **Figura 5.20** estão presentes a variação das correntes do pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) em função da velocidade de varredura.

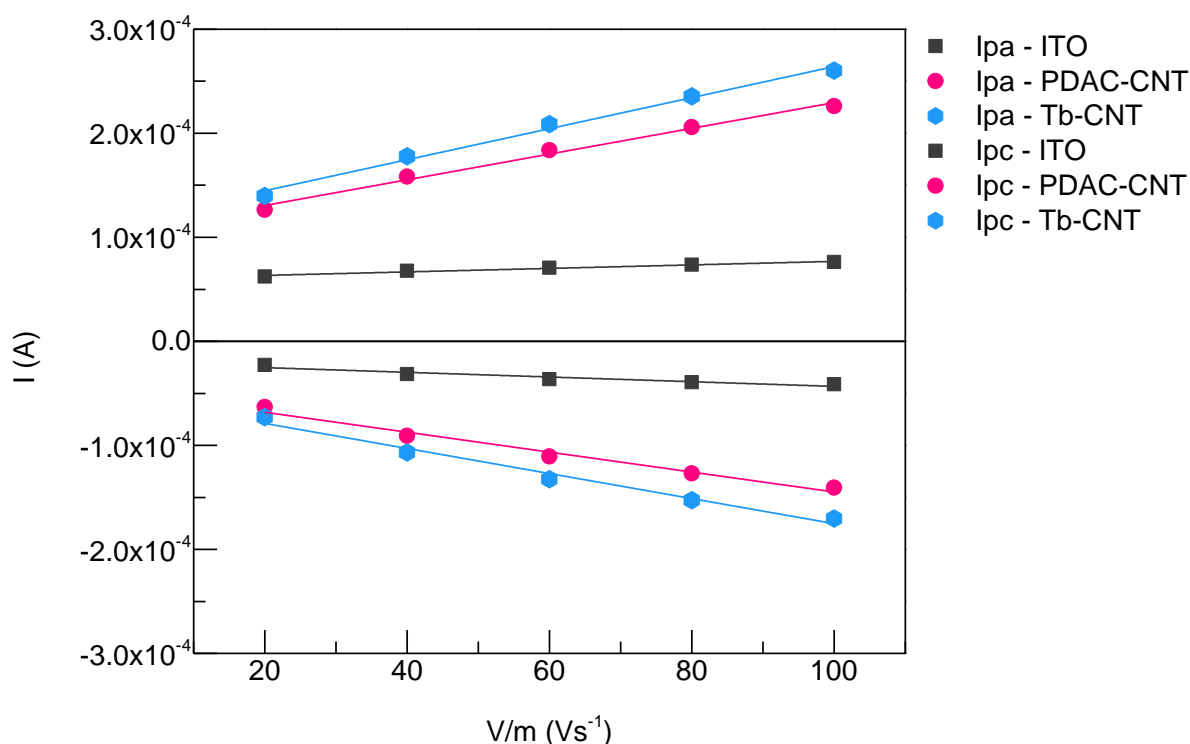


Figura 5.20 - Variação das correntes de pico anódico (I_{pa}) e catódico (I_{pc}) em função da velocidade de varredura.

Observa-se que as correntes do pico anódico e catódico aumentaram linearmente com a velocidade de varredura, indicando assim um processo controlado por transferência de carga.¹¹

A **Figura 5.21** mostra a comparação das curvas voltamétricas dos eletrodos de ITO puro e eletrodos modificados com os filmes Tb-CNT e PDAC-CNT, onde se observa maior sensibilidade do eletrodo modificado com o filme Tb-CNT na detecção de dopamina.

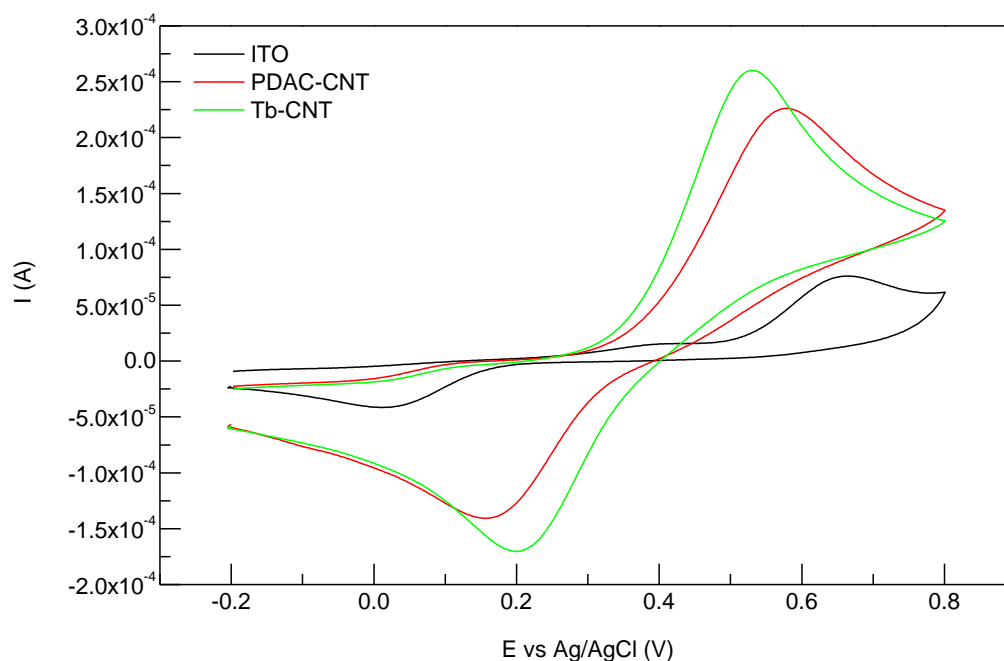


Figura 5.21 - Comparação das curvas voltamétricas dos eletrodos de ITO puro, ITO modificado com os filmes Tb-CNT e PDAC-CNT em solução de DA 1 mmol.L⁻¹.

Devido à melhor resposta do eletrodo Tb-CNT quando comparado ao eletrodo PDAC-CNT na detecção da dopamina, curvas voltamétricas com diferentes concentrações de DA foram realizadas, variando de 1 mmol.L⁻¹ a 5 mmol.L⁻¹, com velocidade de varredura de 100 mVs⁻¹ na faixa de potencial -0.2 à 0.8 V (**Figura 5.22**). Pôde-se observar, então, que o comportamento do processo redox da

DA apresenta dois picos, um em aproximadamente 0.52 V referente à sua oxidação e outro em 0,2 V referente à redução. O produto gerado na oxidação da DA é conhecido como dopaminoquinona.¹⁰²

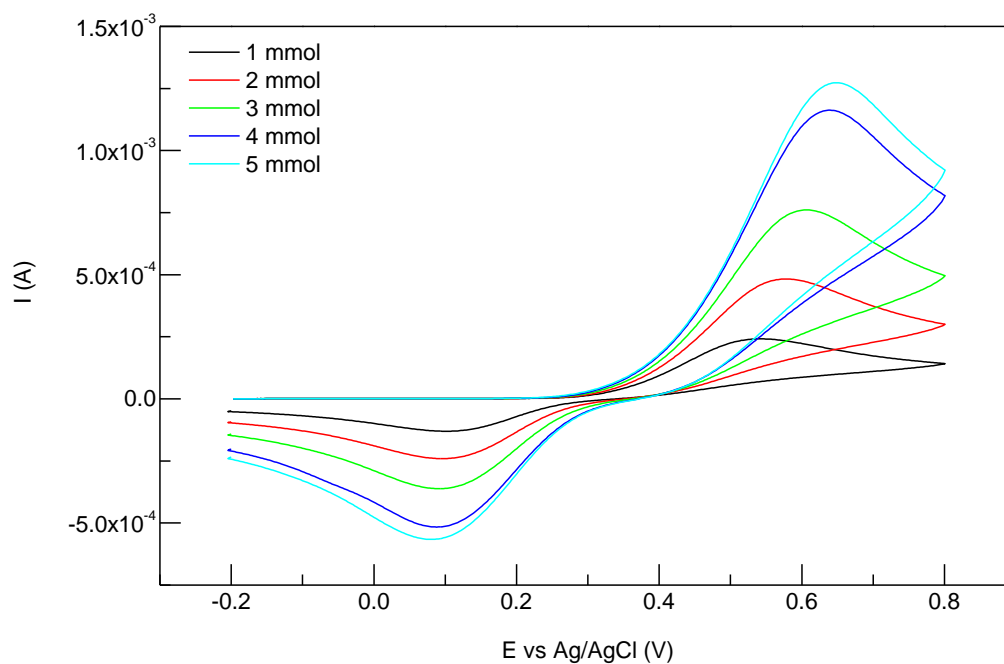


Figura 5.22 - Curvas voltamétricas com diferentes concentrações de DA, utilizando o eletrodo Tb-CNT.

Na **Figura 5.22** observa-se, ainda, que à medida que se aumenta a concentração de DA, aumenta linearmente a corrente de pico anódico e catódico (**Figura 5.23**), não sendo observado comportamento de saturação.¹¹

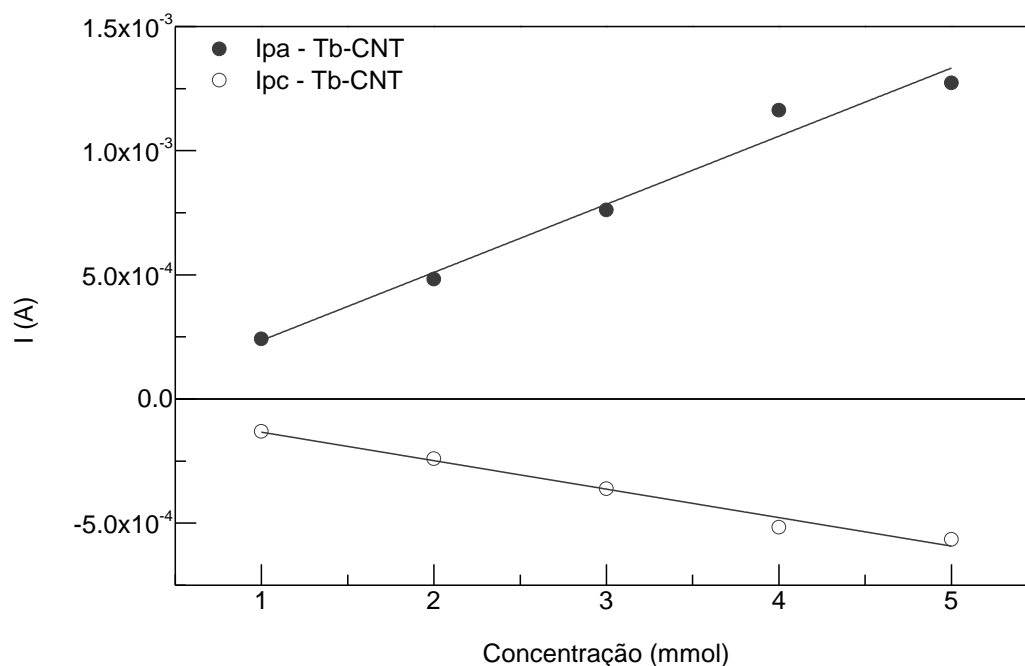


Figura 5.23 - Variação das correntes de pico anódico (Ipa) e catódico (Ipc) em função da concentração de DA.

A determinação analítica de DA é dificultada pela coexistência com compostos interferentes. Dentre estes compostos, destaca-se o ácido ascórbico (AA). A DA e o AA estão presentes em amostras biológicas, como fluidos biológicos e no sistema nervoso central. A concentração de ácido ascórbico nestas amostras é muito alta, enquanto que a DA apresenta concentrações baixas. Por esse motivo, e também pelos sinais analíticos na VC serem semelhantes, é difícil a determinação de DA em presença de AA e a separação dos picos por meio da VC.⁷⁰

Para investigar a seletividade dos eletrodos, utilizou-se o eletrodo de ITO puro e ITO modificado com o filme Tb-CNT na presença do interferente AA. Utilizou-se soluções com concentrações fixas de DA (1 mmol. L^{-1}), adicionando as mesmas diferentes concentrações de ácido ascórbico (AA), variando de 1 mmol.L^{-1} á 5 mmol.L^{-1} em meio neutro (KCl).

A DA é oxidada é observada por meio da redução do produto gerado na etapa de oxidação. Porém, na presença de AA ocorre a oxi-redução entre AA e o produto da oxidação da DA (dopaminoquinona), causando um desvio negativo na curva analítica, impedindo a quantificação da DA.¹⁰²

Os voltamogramas cíclicos referentes à DA em presença de AA encontram-se na **Figura 5.24**.

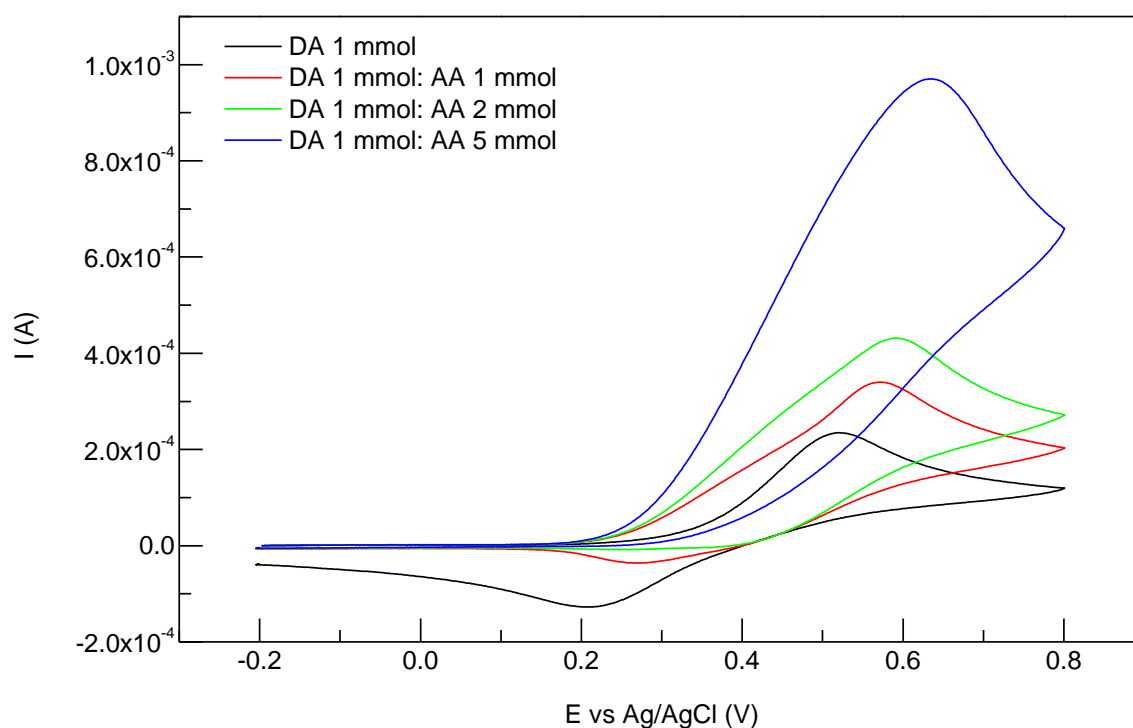


Figura 5.24 - Voltamogramas cíclicos obtidos para soluções de DA em KCL 1 mol.L^{-1} com diferentes proporções de AA.

Observa-se pelos voltamogramas da figura acima que as respostas voltamétricas da DA e do AA ocorrem em regiões similares. Ainda podemos observar que os picos correspondentes à oxidação e redução da DA permanecem quando o interferente AA encontra-se em baixa concentração (1 mmol). Com AA em alta concentração observa-se apenas um pico de oxidação

em torno de + 0.6 V. A oxidação anódica do AA é conhecida por ser um processo irreversível, com transferência de 2 elétrons. O AA é oxidado a ácido dehidroascórbico e os grupos carbonílicos deste ácido podem hidratar-se gerando um composto eletricamente inativo.⁷⁰

Diante dos resultados obtidos, pode-se concluir que o filme automontado de Tb-CNT possui melhor sensibilidade para detectar dopamina quando comparado ao filme PDAC-CNT. O maior efeito observado é de aumento de corrente já que, no filme PDAC-CNT, existe polímero isolante entre os CNTs, enquanto que, no filme Tb-CNT, os CNTs ficam mais próximos uma vez que os íons Tb são muito menores em relação ao polímero. Porém o filme Tb-CNT não mostrou seletividade quando na presença de ácido ascórbico como interferente.

6 CONCLUSÕES

- As análises de espectroscopia no IV e UV-Vis, TG e PF possibilitaram observar a formação de cinco novos complexos com íons Eu^{3+} , Gd^{3+} e Tb^{3+} , derivados de bases de Schiff.
- A análise de IV dos complexos desenvolvidos possibilitou uma maior elucidação (com relação às outras técnicas de caracterização realizadas) sobre a química de coordenação dos Ln com as BS, porém ainda não se pôde inferir sobre as estruturas moleculares dos referidos complexos.
- Estudos preliminares de espectroscopia de emissão indicaram que os complexos **1** e **2** possuem luminescência (efeito antena), revelando seus potenciais como sondas luminescentes.
- Os filmes nanoestruturados foram caracterizados por análise de espectroscopia no UV-Vis e Raman, cujos resultados confirmaram a formação de dois filmes com íons Tb ou Eu com CNT modificado, consistindo em sistemas inovadores.
- Pela análise de espectroscopia Raman, pôde se inferir sobre a possibilidade da formação dos filmes por interações eletrostáticas e ligações covalentes.
- O filme Tb-CNT apresentou aplicação como sensor eletroquímico, sendo não seletivo, porém, sensível para detecção do neurotransmissor dopamina.

7 PERSPECTIVAS

- Tentativas de obtenção de monocristais adequados para as análises de raios-X dos novos complexos obtidos estão sendo realizadas para identificar as estruturas completas.
- Realizar análise termogravimétrica em atmosfera oxidante dos ligantes e dos complexos desenvolvidos, podendo, assim, quantificar os resíduos de Ln_2O_3 correspondentes e, conseqüentemente, ajudar na elucidação da composição química dos referidos complexos.
- Explorar as propriedades luminescentes dos complexos **1** e **2** como promissoras sondas biológicas luminescentes enquanto os demais complexos (com íons Gd^{3+}) apresentam-se como promissores agentes de contraste.
- Mais estudos se fazem necessários para se obter maior embasamento sobre a natureza da estruturação dos filmes, como análise de espectroscopia no IV, espectroscopia de massa com plasma indutivamente acoplado – ICP-MS, microscopia eletrônica de varredura (MEV), entre outros.
- Aplicar os filmes como sensores de supressão de luminescência, utilizando moléculas extremamente luminescentes, como a rodamina.
- Após completa elucidação da estrutura molecular dos novos complexos sintetizados, propõe-se incorporar tais complexos nos filmes automontados com CNT modificado para a formação de sensores altamente luminescentes, uma vez que é esperada a proteção do íon Ln pelo ligante, impedindo a supressão pelo CNT da sua luminescência.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Bunzli, JG; *J. All. Comp.* **2006**, 408, 934.
2. Lerh, J; Beer, PD; Faulkner, S; Davis, JJ; *Chem. Commun.* **2014**, 50, 5678.
3. Camargo, MA; *Preparação de rastreadores fotônicos para nanopartículas biocompatíveis*. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife (2003).
4. Chilla, SNM; Laurent, S; Elst, LV; Muller, RN; *Tetrahedron* **2014**, 70, 5450.
5. Xue, M; Zheng, Y; Hong, Y; Yao, Y; Xu, F; Zhang, Y; Shen, Q; *Dalton trans.* **2015**, 20, 44.
6. Ren, W; Chen, L; Zhao, N; Wang, Q; Hou, G; Zi, G; *J. Organomet. Chem.* **2014**, 758, 65.
7. Anastasiadis, NC; Kalofolias, DA; Philippidis, A; Tzani, S; Raptopoulou, CP; Psycharis, V; Milios, CJ; Escuer, A; Perlepes, SP; *Dalton Trans.* **2015**, 44, 10200.
8. Soares, SM; Lemos, SS; Sales, MJA; Burrow, RA; *J. Organomet. Chem.* **2014**, 750, 80.
9. Kharlamova, MV; *Appl. Phys. A.* **2015**, 118, 27.
10. Accorsi, G; Armaroli, N; Parisini, A; Meneghetti, M; Marega, R; Prato, M; Bonifazi, D; *Adv. Funct. Mater.* **2007**, 17, 2975.
11. Junior, JRS; *Filmes automontados de nanotubo de carbono aplicados em sensores*. Tese (Doutorado em Química) - Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciências e Engenharia de Matérias, Universidade de São Carlos, São Paulo (2010).
12. Moeller, T; *The chemistry of the lanthanides*. Ed. Reinhold, 1° ed., **1963**.
13. Huheey, JE; *Inorganic Chemistry-Principles of Structure and Reactivity*. Ed. Harper & Row, 3°ed., **1983**.
14. Martins, TS; Isolani, PC; *Quim. Nova* **2005**, 28, 111.
15. Pearson, RG; *Hard and soft acids and bases, HSAB. J. Chem.*, **1968**.
16. Brito, HF; Malta, OL; Menezes, J; *J. Alloys Compd.* **2000**, 303, 336.
17. Atvars, TDZ; Martelli, C; *Chemkeys*, **2002**, 1, 9.

18. Jhones, CJ; *A Química dos Elementos dos Blocos d e f*. Porto Alegre, Ed. Bookman, **2002**.
19. Sabbatini, N; Guardigli, M; Lehn, JM; *Coord. Chem. Rev.* **1993**, 123, 201.
20. Ferraro, F; Hernández, DP; López, JAM; Castro, AM; Pérez, RA; *J. Phys. Chem. A.* **2013**, 117, 7847.
21. Kawa, M; Fréchet, JM; *Chem. Mater.* **1998**, 10, 286.
22. Lehn, JM; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304.
23. Novas, SPV; *Novos Macrociclos de Lantanídeos: Marcadores Fotônicos Projetados para Aplicações Biotecnológicas*. Tese (Doutorado em Química Inorgânica) – Programa de Pós-graduação em Química, Departamento de Química Fundamental, Universidade Federal de Pernambuco. Recife (**2003**).
24. Chu, LF; Shi, Y; Xu, DF; Yu, H; Lin, JR; He, QZ; *Taylor & Francis* **2013**, 1617, 1626.
25. Trovarelli, A; Leitenburg, C; Boaro, M; Dolcetti, G; *Catal. Today* **1999**, 50, 353.
26. Tóth, E; Lothar, H; Merbach, AE; *Top. Curr. Chem.* **2002**, 221, 61.
27. Chakravorty, M; Raychaudhuri, AK; *J. Appl. Phys.* **2015**, 117, 034301/1.
28. Bousquet, JC; Saini, S; Stark, DD; Hahn, PF; Nigam, M; Wittenberg, J; Ferrucci, JT; *Radiology* **1988**, 166, 693.
29. Weinmann, HJ; Brasch, RC; Press, WR; Wesbey, GE; *AJR.* **1984**, 142, 619.
30. Souza, ER; Zulato, CHF; Mazali, IO; Sigoli, FA; *J. Fluoresc.* **2013**, 23, 939.
31. Xiong, R; Andres, J; Scheffler, K; Borbas, KE; *Dalton Trans.* **2015**, 44, 2541.
32. Kaczmarek, SM; Leniec, G; *J. Non-Crystal. Solids* **2009**, 355, 1325.
33. Cozzi, PG; *Chem. Soc. Rev.* **2004**, 33, 410.
34. Soares, MS; *Síntese e caracterização de complexos tricarbonilrênio(I) com bases de schiff derivadas de aminoácidos e escorpionatos derivados de tiobases*. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília (**2013**).
35. Zayed, EM; Zayed, MA; El-Desawy, M; *Spectrochim. Acta. Part A.* **2015**, 134, 155.
36. Al-Jeboori, FHA; Al-Shimiesawi, TAM; Oun, MAA; Abd-ul-Ridha, A; Abdulla, AY; *J. Chem. Pharm. Res.* **2014**, 6, 44.

37. Ren, W; Chen, L; Zhao, N; Wang, Q; Hou, G; .Zi, G; *J .Organomet. Chem.* **2014**, 758, 65.
38. Salehzadeh, S; Nouri, SM; Keypour, H; Bagherzadeh, M; *Polyhedro* **2005**, 24, 1478.
39. Lekha, L; Raja, KK; Rajagopal, G; Easwaramoorthy, D; *J. Mol. Struct.* **2014**, 1056, 307.
40. Thunus, L; Lejeune, R; *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 184, 125.
41. Yang, TL; Qin, WW; *Spectrochim. Acta. Part A.* **2007**, 67, 568.
42. Puntus, L; Zhuravlev, K; Lyssenko, K; Antipin, M; Pekareva, I; *Dalton Trans.* **2007**, 4079.
43. Ajlouni, AM; Taha, ZA; Momani, WA; Hijazi, AK; Ebqa'ai, M; *Inorg. Chim. Acta.* **2012**, 388, 120.
44. Coelho, AG; *Nanopartículas de Ouro Estabilizadas em Matriz de Quitosana: Preparação, Caracterização e Imobilização em Filmes Multicamadas.* Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Piauí, Teresina (**2011**).
45. Sagiv, J; *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 92.
46. Decher, G; Hong, JD; *Makromol. Chem. Symp.* **1991**, 46, 321.
47. Paterno, LG; Mattoso, LHC; Jr, ONO; *Quim. Nova* **2001**, 24-2, 228.
48. Yu, C; Wang, Y; Wang, L; Zhu, Z; Bao, N; Gu, H; *Colloids Surf. B.* **2013**, 103, 231.
49. Santos, AC; Luz, RAS; Ferreira, LGF; Jr, JRS; Silva, WC; Crespilho, FN; *Quim. Nova* **2010**, 33-3, 539.
50. Guan, Y; Zhang, Y; *J. Appl. Polym. Sci.* **2014**, 10, 1002.
51. Paterno, LG; Soler, MAG; *JOM* **2013**, 65, 709.
52. Lee, S; Kim, BS; Chen, S; Horn, YS; Hammond, PT; *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 671.
53. Iijima, S; *Nature* **1991**, 354, 56.
54. Yamamoto, T; Jorio, A; Dresselhaus, G; Dresselhaus, M; *Top. Appl. Phys.* **2008**, 111, 165.

55. Oliveira, BL; *Síntese de nanotubos de carbono (NTC) por deposição química de vapor empregando Fe/CaCO₃ e Fe/NTC como catalisador*. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2009).
56. Thomsen, C; Reich, S; *Top. Appl. Phys.* **2007**, 108, 115.
57. Rouse, JH; Lillehei, PT; *Nano lett.* **2003**, 3, 59.
58. <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/639230?lang=pt®ion=BR>, acessado em 24 de novembro de 2014.
59. Zhang, W; Xu, B; Hong, YZ; Yu, YX; Ye, JS; Zhang. JQ; *J. Solid State Electrochem.* **2010**, 14, 1713.
60. Gao, C; Guo, Z; Liu, JH; Huang, XJ; *Nanoscale* **2012**, 4, 1948.
61. Liu, Z; Wang, J; Xie, D; Chen, G; *J. small.* **2008**, 4, 462.
62. Safari, J; Ravandi, SG; *RSC Adv.* **2014**, 4, 11486.
63. Zhang, M; Yan, Y; Gong, K; Mao, L; Guo, Z; Chen, Y; *Langmuir* **2004**, 20, 8781.
64. Hulanicki, A; Glab, S; Ingman, F; *Pure&Appl. Chem.* **1991**, 63, 1247.
65. Thevenot, DR; Toth, K; Durst, RA; Wilson, GS; *Pure&Appl. Chem.* **1999**, 71, 2333.
66. Katz, E; Willner, A; *Chem Phys Chem.* **2004**, 8, 1085.
67. Balasubramanian, K; Burghard, M; *Anal Bioanal Chem.* **2006**, 3, 452.
68. Kim, SN; Rusling, JF; Papadimitrakopoulos, F; *Adv Mater.* **2007**, 20, 3214.
69. Iversen, LL; Iversen, SD; Dunnett, SB; Bjorklund, A; *Dopamine Handbook*, Ed. Oxford, **2010**.
70. Zhang, M; Gong, K; Zhang, H; Mao, L; *Biosens. Bioelectron.* **2005**, 20, 1270.
71. Lima, VS; Lemos, SS; Casagrande, GA; *Polyedron* **2015**, 89, 85.
72. Lima, VS; *Síntese e caracterização de complexos de Cádmio (II) e Mercúrio (II) com bases de Schiff derivadas de aminoácidos*. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília (2011).
73. Lekha, L; Kanmani KR; Rajagopal, G; Easwaramoorthy, D; *J. Organomet. Chem.* **2014**, 753, 72.

74. Yan, P; Sun, W; Li, G; Nie, C; Gao, T; Yue, Z; *J. Coord. Chem.* **2007**, *60*, 1973.
75. Youssef, TA; *Coord. Chem.* **2008**, *61*, 816.
76. Deacon, GB; Phillips, RJ; *Coord. Chem. Rev.* **1980**, *33*, 227.
77. Nakamoto, K; *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 6^o Ed. John Wiley & Sons. Hoboken, **2009**.
78. Ika, SA; Liu, S; Rettig, SJ; Orvig, C; *Inorg Chem.* **2009**, *39*, 496.
79. Pavia, DL; Lampman, GM; Kriz, GS; Vyvyan, JR; *Introdução à Espectroscopia*. 4^o Ed. Cengage Learning, **2010**.
80. Guo, L; Wu, S; Zeng, F; Zhao, J; *Eur. Polym. J.* **2006**, *42*, 1670.
81. Moawad, MM; Wageih, E; Hanna, G; *J.Coord. Chem.* **2002**, *55*, 439.
82. Shriver, DF; Atkins, PW; *Química inorgânica*, Ed. Bookman, 4^o ed., **2008**.
83. Werts, MHV; *Luminescent lanthanide complexes*, Ed. Universal Press, **2000**.
84. Mason, J; *Magn. Reson. Chem.* **1990**, *28*, 737.
85. Niyama, E; Britoa, HF; Cremonab, M; Teotonioa, EES; Reyesb, R; Britoc, GES; Felintod, MCFC; *Spectrochim. Acta A.* **2005**, *61*, 2643.
86. Skoog, DA; West, DM; Holler, FJ; Crouch, SR; *Fundamentos de química analítica*, Ed. Thomson, 8^a ed., **2006**.
87. Rouse, JH; Lillehei, PT; *Nano Lett.* **2003**, *3*, 59.
88. Holler, FJ; Skoog, DA; Crouch, SR; *Princípios de Análise Instrumental*, Ed. Bookman, 6^o ed., **2009**.
89. Zhao, B; Hu, H; Haddon, RC; *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *14*, 71.
90. Jorio, A; Saito, R; Dresselhaus, G; Dresselhaus, MS; *Raman Spectroscopy in Graphene Related Systems*, Ed. Wiley, 1^o ed., **2011**.
91. Dresselhaus, MS; Dresselhaus, G; Jorio, A; Filho, AGS; Pimenta, MA; Saito, M; *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1070.
92. Moser, ML; Pekker, A; Tian, X; Bekyarova, E; Itkis, ME; Haddon, RC; *Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *A*.
93. Saraiva, GD; *Espectroscopia Raman ressonante em nanotubos de carbono funcionalizado*. Tese (Doutorado em Física) – Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza (**2008**).
94. Wang, D; Gao, H; Roze, E; Qu, K; Liu, W; Shao, Y; Xin, S; Wang, Y; *J. Mater. Chem. C.* **2013**, *1*, 5772.

95. Gupta, BK; Thanikaivelan, P; Narayanan, TN; Song, L; Gao, W; Hayashi, T; Reddy, ALM; Saha, A; Shanker, V; Endo, M; Ajayan, PM; *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5227.
96. Jenkins, AL; Ziegler, DP; Emmons, E; Karwacki, CJ; *J Phys Chem Biophys.* **2013**, *3*, 1.
97. O'Connell, MJ; Bachilo, SM; Huffman, CB; Moore, VC; Strano, MS; Haroz, EH; Rialon, KL; Boul, PJ; Noon, WH; Kittrell, C; Ma, J; Hauge, RH; Weisman, RB; Smalley, RE; *Science* **2002**, *297*, 593.
98. Gupta, BK; Thanikaivelan, P; Narayanan, TN; Song, L; Gao, W; Hayashi, T; Reddy, ALM; Saha, A; Shanker, V; Endo, M; Ajayan, PM; *Nano Lett.* **2011**, *11*, 5227.
99. Zhang, M; Yan, Y; Gong, K; Mao, L; Guo, Z; Chen, Y; *Langmuir* **2004**, *20*, 8781.
100. Silva, MFCG; *SPQ magazines* **1998**, *70*, 20.
101. Silva, JG; *Desenvolvimento e validação de métodos voltamétricos de análise para a determinação de metabólitos secundários em amostra de soja*. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade de Brasília, Brasília (**2012**).
102. Britto, PJ; Santhanam, KSV; Ajayan, PM; *Bioelectrochem. Bioenerg.* **1996**, *41*, 121.