

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

LIZETH CAROLINA MOJICA SÁNCHEZ

**Desenvolvimento de dispositivo híbrido para
monitoramento ambiental usando reconhecimento
de molécula-alvo em polímeros molecularmente
impressos com marcador fotônico
nanoestruturado**

Recife
2018

LIZETH CAROLINA MOJICA SÁNCHEZ

Desenvolvimento de dispositivo híbrido para monitoramento ambiental usando reconhecimento de molécula-alvo em polímeros molecularmente impressos com marcador fotônico nanoestruturado

Tese de Doutorado apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais junto ao programa de pós-graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco.

Área de concentração: Materiais Não Metálicos

Orientador: Prof. Dr. Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira.

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão.

Recife
2018

Catálogo na fonte

Bibliotecária Elaine Freitas CRB4-1790

S211d	<p>Sánchez, Lizeth Carolina Mojica Desenvolvimento de dispositivo híbrido para monitoramento ambiental usando reconhecimento de molécula-alvo em polímeros molecularmente impressos com marcador fotônico nanoestruturado / Lizeth Carolina Mojica Sánchez. – 2018. 132 f. fig.,tab.</p> <p>Orientador: Petrus d'Amorim Santa Cruz Oliveira Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2018. Inclui referências e apêndices.</p> <p>1. Nanotecnologia. 2. Polímeros. 3. Lantanídeos. 4. Reconhecimento molecular. I. Oliveira, Petrus d'Amorim Santa Cruz (Orientador). II. Título.</p>	
620.5	CDD (22. ed.)	UFPE-FQ 2018-86

LIZETH CAROLINA MOJICA SANCHEZ

Desenvolvimento de dispositivo híbrido para monitoramento ambiental usando reconhecimento de molécula-alvo em polímeros molecularmente impressos com marcador fotônico nanoestruturado

Tese apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 31/07/2018.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Petrus D'Amorim Santa Cruz (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Marcos Antônio Couto dos Santos (Examinador Externo)
Universidade Federal de Sergipe

Prof^a. Dr^a. Giovannia Araújo de Lima Pereira (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Marcelo Navarro (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Celso Pinto de Melo (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq pela bolsa de doutorado concedida, e as demais agências de fomento CAPES e FACEPE pelo financiamento e apoio à pesquisa brasileira.

Agradeço ao CETENE, ao LAQ-DEQ, a Central Analítica do DQF, ao SEM-DF pelo uso dos equipamentos que resultaram na caracterização dos materiais estudados.

Agradeço ao projeto Namicro/CT-Hidro e a Finep pelo fornecimento de recursos que permitiram a compra de reagentes e equipamentos.

Agradeço ao Professor Petrus e seu grupo de pesquisa Grand-Foton pelo recebimento e apoio durante os anos de pesquisa, e sua valiosa visão inovadora da ciência Brasileira. Agradeço a Karen pelo seu apoio administrativo no Laboratório e a suas comemorações que fortaleceram os laços dentro do grupo.

Agradeço ao Professor Eduardo e seu grupo de pesquisa pelo recebimento e as valiosas contribuições ao longo dos últimos anos.

Aos técnicos da Central Analítica e do CETENE, ao Sergio do SEM-DF pelas caracterizações realizadas.

Aos amigos: Felipe, Sttef, Sueli e Jeisy pelas longas conversas, discussões com café, amizade e apoio durante esses anos.

Aos amigos do laboratório: Elibe, Rosely, Karina, Abissal e Bruna pelo companheirismo, amizade e trabalho árduo durante este tempo.

Aos amigos do DQF que acreditam na educação e ciência Brasileira.

Aos meus Pais Gloria e Aurelio e minha Família pelo apoio, amor e compreensão que me permitem estar aqui ano atrás de ano. Amo vocês.

Ao meu Irmão Cris pelo apoio, amor, pelas conversas e por me ouvir sempre, amo você.

Ao Rodrigo pelo apoio, a compressão e por se manter forte em meio dessas turbulências todas, Amo você.

A todos que encontrei nessa longa viagem.

“A tarefa não é ver o que ninguém viu ainda, mas pensar aquilo que ninguém pensou a respeito daquilo que todo mundo vê”.

(SCHOPENHAUER, 2010, p.156)

RESUMO

O presente trabalho teve como objetivo a fabricação de um sistema híbrido de reconhecimento molecular para monitoramento ambiental, baseado em polímeros impressos molecularmente (MIPs), contendo uma parte opticamente ativa nanoestruturada como transdutor fotônico. Como molécula modelo, a cafeína foi escolhida por ser um indicador de esgoto doméstico em efluentes hídricos. A tese constitui a prova de conceito (PoC) de um novo processo proposto, em que uma nanoestrutura de carbono transporta simultaneamente a molécula-alvo e um marcador fotônico, induzindo uma proximidade para aliar a sensibilidade à seletividade do dispositivo molecular. A pesquisa foi dividida em duas partes, e partiu-se de um nível de maturidade tecnológica 1, (TRL, *Technology Readiness Level*), em que os conceitos fundamentais foram utilizados para a preparação da primeira parte opticamente ativa, o marcador fotônico, que resultou em novo material nanoestruturado híbrido constituído de nanotubos de carbono decorados com uma estrutura core-shell de nanopartículas de prata recobertas com complexo de európio (Eu(btfa)₃bipy), chegando-se a um TRL 3, demonstrando-se a prova de conceito experimentalmente. Na segunda parte da pesquisa, as cavidades moleculares foram obtidas pela remoção da molécula-alvo, transportada sobre o material nanoestruturado híbrido, em torno do qual foi feita a polimerização de ácido metacrílico. Denominou-se *Smart-MIP* o dispositivo desenvolvido, constituído por uma rede polimérica reticulada com sítios seletivos formados pela impressão molecular, em que nanoestruturas de carbono possuem a dupla função de transportar a molécula-alvo e o marcador fotônico. Com a remoção da molécula-alvo, a cavidade para reconhecimento molecular fica em posição estratégica em relação ao marcador fotônico. Foram realizados testes de reconhecimento molecular de cafeína em sistema aquoso e sistema etanólico, como prova de conceito (PoC, proof of concept), chegando-se a um dispositivo em TRL 5, avaliando-se e demonstrando-se a capacidade de reconhecimento molecular por espectroscopia e testes de seletividade a partir de ensaios de adsorção com estruturas moleculares semelhantes à cafeína.

Palavras chave: Polímeros com impressão molecular. Lantanídeos. Nanocompósitos. Acoplamento plasmônico. Reconhecimento molecular.

ABSTRACT

This work had as aim the fabrication of hybrid system of molecular recognition for environmental monitoring, based in molecularly imprinted polymers (MIPs), containing an optically nanostructure active part as optical transducer. As target molecule, the caffeine was choose for being an indicator of domestic sewage in water effluents. This thesis constitutes the proof of concept (PoC) of a new proposed procedure, which the carbon nanotube carry simultaneously the target molecule and the photonic marker, inducing proximity to ally the sensitivity to the selectivity of molecular device. The research was divided in two parts, and started in the first level of the Technology Readiness (TRL) which the fundamental concepts was used for the fabrication of photonic marker, that result in a new hybrid nanostructure material constituted of decorated carbon nanotubes with a core-shell structure of silver nanoparticles recovered with europium complex ($\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{biy}$), reaching a third level of the Technology Readiness, demonstrating the proof of concept experimentally. In the second part of this research, the molecular cavities were obtained by the removal of the target molecule, carried on the hybrid nanostructure material, around which the polymerization of methacrylic acid was made. The device developed was denominated Smart-MIP, constituted by crosslinked polymer network with selectivity sites formed by the molecular printing, in additional the carbon nanostructure have a dual function of transporting the target molecule and the photonic marker. With the removal of target molecule, the molecular cavity is in a strategic position in relation to the photonic marker. Molecular recognition test of caffeine was done in different solvents, as water and ethanol, this as proof of concept, reaching a device (TRL 5), evaluating and demonstrating the molecular recognition capacity using spectroscopy techniques and the selectivity test from adsorption assays with similar molecules of caffeine.

Keywords: Molecularly imprinted polymers. Lanthanides. Nanocomposites. Plasmonic coupling. Molecular recognition.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1-	Níveis de maturidade tecnológica.....	22
Figura 2-	Principais aplicações dos Nanomateriais híbridos.	25
Figura 3-	Número de publicações sobre MIPs por ano, de 1980 até 2018 (primeiro semestre).....	27
Figura 4-	Tipos de Impressão Molecular.....	28
Figura 5-	Principais estratégias de otimização e inovação na síntese de MIPs..	36
Figura 6-	Principais aplicações dos MIPs.....	36
Figura 7-	Representação do MIP como um sensor.....	38
Figura 8-	MIP como sensor utilizando <i>Quantum dots</i> como sinal de resposta.....	39
Figura 9-	Representação das interações intra-atômicas e do campo ligante para os íons lantanídeos.....	42
Figura 10-	Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia nos complexos de lantanídeos.....	43
Figura 11-	Representação fora de escala da oscilação coletiva de elétrons em partículas metálicas esféricas: Oscilação plasmônica.....	46
Figura 12-	Representação esquemática dos nanotubos de carbono (a) de parede simples e (b) de parede múltipla.....	49
Figura 13-	Representação do vetor quiral Ch.....	49
Figura 14-	Representação dos tipos de nanotubos (a) armchair, (b) zig-zag, (c) quiral.....	50
Figura 15-	Ligantes usados para a síntese do complexo de európio.....	53
Figura 16-	Estruturas químicas usadas na síntese do MIP.....	54
Figura 17-	Espectro de Excitação do complexo sólido Eu(btfa) ₃ bipy monitorando a transição ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ em 613 nm.....	62
Figura 18-	Espectro de emissão do complexo sólido Eu(btfa) ₃ bipy excitando em 370 nm.....	62
Figura 19-	Ajuste exponencial da curva de decaimento do nível 5D ₀ para o complexo sólido Eu(btfa) ₃ bipy, excitando em 370 nm e monitorando em 613nm.....	64
Figura 20-	Compósito híbrido nanoestruturado em solução etanolica: CNT@AgNP@DMCL (sob excitação UV-A à direita).....	66

Figura 21-	Difratogramas de raios-X do compósito híbrido CNT@AgNP@DMCL comparado com o material contendo apenas AgNP@DMCL e as AgNP puras.	67
Figura 22-	Espectro de absorção UV-vis do compósito híbrido nanoestruturado NTC@Ag@DMCL em solução etanólica.....	68
Figura 23-	Espectro de excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 613nm, (a) CNT@AgNP@DMCL em solução etanólica e (b) deconvolução do espectro mostrando duas bandas.....	69
Figura 24-	Espectro de Emissão do CNT@Ag@DMCL em solução etanólica, excitando-se em 364 nm.	70
Figura 25-	Curva de tempo de vida do decaimento do nível 5D_0 do CNT@AgNP@DMCL em solução etanólica, excitando em 365 nm e monitorando a emissão em 613nm.	71
Figura 26-	Espectro de excitação do CNT@AgNP@DMCL no estado sólido monitorando a emissão em 616 nm.	73
Figura 27-	Espectro de emissão do CNT@AgNP@DMCL em estado sólido, excitando em 376 nm.	74
Figura 28-	Imagens de microscopia eletrônica de baixa voltagem do compósito híbrido CNT@AgNP@DMCL.	75
Figura 29-	Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (100kV) do sistema CNT@AgNP@DMCL.	76
Figura 30-	Reação de polimerização radicalar do ácido metacrílico para obtenção dos MIPs e NIPs apresentados neste trabalho. (a) para o conjunto de materiais PMAA e (b) para o conjunto de materiais do Smart-MIP.	79
Figura 31-	Material polimérico obtido: MF@PMAA e sub radiação UV.	81
Figura 32-	Espectro infravermelho da molécula-alvo: Cafeína.	82
Figura 33-	Espectro de infravermelho para os materiais PMAA e Smart-MIP.	83
Figura 34-	Espectro de infravermelho dos materiais PMAA e Smart-MIP com a presença da molécula de cafeína (antes da extração).	85
Figura 35-	Isotermas de adsorção de N ₂ a 77 K para todos os materiais obtidos. (a) NIP PMAA, (b) MIP PMAA, (c) NIP MF@PMAA, (d) MIP MF@PMAA, (e) NIP CNT@PMAA, (f) MIP CNT@PMAA.	88

Figura 36-	Imagens MEV com magnificação de 5x e 50x do (a) NIP PMAA e do (b) MIP PMAA.....	89
Figura 37-	Imagens MEV com magnificação de 5x e 50x para o NIP CNT@PMAA.	90
Figura 38-	Imagens MEV com magnificação de 5x e 50x para (a) NIP MF@PMAA e (b) MIP MF@PMAA.....	91
Figura 39-	Espectros de excitação monitorando-se a emissão em 613 nm das amostras MF@PMAA, (a) sem cavidades NIP, (b) na presença de cafeína e (c) MIP MF@PMAA, no estado sólido.....	92
Figura 40-	Espectros de Emissão, excitando em 340 nm, para: (a) NIP MF@PMAA e (b) MIP MF@PMAA, no estado sólido.....	94
Figura 41-	Espectro de emissão do MF@PMAA@Caf no estado sólido, excitando em 340 nm (a) antes da extração da cafeína, e (b) desdobramentos Stark na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com intensidade normalizada.....	95
Figura 42-	Curva de tempo de vida do decaimento do nível 5D_0 do: (a) NIP, (b) MIP e (c) MF@PMAA@Caf. Monitorando-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 613 nm e excitando em 339 nm.....	97
Figura 43-	Curva de Calibração da Cafeína em meio aquoso e equação da reta obtida.....	99
Figura 44-	Espectros UV-vis da cafeína, monitorando-se a banda em 273 nm, antes e após o reconhecimento molecular para os materiais MIP PMAA e Smart-MIP.....	100
Figura 45-	Espectros de Excitação do Smart-MIP no estado sólidos após o reconhecimento de cafeína.....	103
Figura 46-	Espectros de emissão após reconhecimento molecular, comparando o MIP (com cavidades) e o NIP (sem cavidades).....	104
Figura 47-	Reconhecimento de cafeína em sistema aquoso pelo Smart-MIP, (a)MIP e (b) NIP.....	105
Figura 48-	Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com intensidade normalizada, para o Smart-MIP após os reconhecimento molecular em sistema aquoso.....	106
Figura 49-	Espectros de excitação do Smart-MIP, monitorando-se a emissão em 613 nm depois do reconhecimento molecular em etanol.....	107
Figura 50-	Espectros de emissão excitando em 340 nm do Smart-MIP após o processo de reconhecimento molecular em etanol. (a) MIP MF@PMAA,	

(b) NIP MF@PMAA e (c) transição 5D0 →7F2 com intensidade normalizada. 108

Figura 51- (a) Gotas formadas usando-se óleo de banana como fluido de transporte para impressão do MIP MF@PMAA, (b) qualidade do material impresso, 4 camadas depositadas, antes de secagem total do solvente..... 110

LISTA DE TABELAS

Tabela 1-	Comparação entre os métodos de síntese de polimerização para obtenção de MIPs.....	31
Tabela 2-	Quantidades usadas dos reagentes de síntese para obtenção de todos os materiais poliméricos obtidos.....	56
Tabela 3-	Parâmetros espectroscópicos calculados para o complexo sólido Eu(btfa) ₃ bipy.....	65
Tabela 4-	Parâmetros espectroscópicos do CNT@AgNP@DMCL em solução etanólica comparados com o AgNP/DMCL, complexo puro em solução e o complexo policristalino, em estado sólido.....	72
Tabela 5-	Modos vibracionais na região do infravermelho da molécula de cafeína e suas respectivas atribuições.	83
Tabela 6-	Modos vibracionais dos materiais PMAA e Smart-MIP na região do infravermelho e suas respectivas atribuições.	84
Tabela 7-	Modos vibracionais dos materiais PMAA@Caf e Smart-MIP: MF@PMAA@Caf, e suas respectivas atribuições.....	86
Tabela 8-	Área superficial B.E.T e distribuição de tamanho de poro BJH para todos os materiais sintetizados.	86
Tabela 9-	Parâmetros decorrentes da adsorção de cafeína, Q _e , e C _e calculados para os MIP PMAA e o Smart-MIP.....	101
Tabela 10-	Parâmetros da formação da cavidade (IF) e do parâmetro de ligação B para o MIP PMAA e o Smart-MIP.....	102

LISTA DE SIGLAS

MIP	Polímero com impressão molecular
NIP	Polímero sem impressão molecular
NP	Nanopartículas
PMAA	Poliácido Metacrílico
EGDMA	Dimetacrilato de etilenglicol
DMCL	Dispositivo Molecular Conversor de Luz
CNT	Nanotubos de Carbono
CNT@Ag@DMCL	Compósito híbrido nanoestruturado
Smart-MIP	CNT@AgNP@DCML@PMAA (MIP/NIP)
TRL	Technology Readiness Level, níveis de maturidade tecnológica
Cross-linker	Reticulador
M-A	Pré-complexo entre o monómero e o alvo
MAA	Ácido metacrílico
TMOS	Tetrametoxisilano
TEOS	Tetraetoxisilano
SPE	Extração em fase sólida
LPME	Micro-extração em fase líquida
SPME	Micro-extração em fase sólida
SPR	Ressonância de Plamons de Superfície
NIET	Transferência de energia intramolecular não radiativa (Nonradiative Intramolecular Energy Transfer)
SWCNT	Nanotubos de carbono de parede simples
MWCNT	Nanotubos de carbono de parede múltipla
btfa	Ligante 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona
bipy	Ligante bipyridina
BPO	Peroxido de benzoila
Caf	Cafeína
NIP PMAA	Material polimérico sem cavidades
PMAA@Caf	Antes da extração da cafeína

MIP PMAA	Material após extração, criação das cavidades
MF@PMAA	CNT@AgNP@DCML@PMAA
NIP MF@PMAA	Material com marcador fotônico sem cavidades
MF@PMAA@Caf	Material com marcador fotônico antes da extração
MIP@MF@PMAA	Material com marcador fotônico após a extração, criação de cavidades
NIP CNT@PMAA	Material só com nanotubos de carbono sem cavidades
CNT@PMAA@Caf	Material só com nanotubos antes da extração
MIP CNT@PMAA	Material só com nanotubos de carbono após a extração, criação de cavidades

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	18
2	OBJETIVOS.....	23
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	24
3.1	NANOMATERIAIS HÍBRIDOS	24
3.2	IMPRESSÃO E RECONHECIMENTO MOLECULAR	25
3.3	POLÍMEROS IMPRESSOS MOLECULARMENTE (MIPs)	27
3.3.1	Método covalente	29
3.3.2	Método não covalente	29
3.4	MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS MIPs.....	30
3.4.1	Polimerização por suspensão	31
3.4.2	Polimerização por multi-etapas.....	32
3.4.3	Polimerização por precipitação	32
3.4.4	Polimerização sol-gel	32
3.5	AVALIAÇÃO E RESPOSTAS DOS MIPs	33
3.5.1	Religação em lote.....	33
3.6	INOVAÇÕES NOS MIPs.....	35
3.7	PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS MIPs	36
3.8	MIPs COMO SENSORES ÓTICOS	38
3.9	MARCADOR FOTÔNICO	40
3.9.1	Elementos Lantanídeos	40
3.9.2	Parâmetros De Intensidade	44
3.9.3	Nanopartículas Metálicas	46
3.9.4	Nanotubos De Carbono	47
4	EXPERIMENTAL.....	51
4.1	SÍNTESE DO COMPLEXO DE EURÓPIO: $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$	52

4.2	PURIFICAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE MÚLTIPLA	53
4.3	SÍNTESE DO MARCADOR FOTÔNICO: CNT@AgNP@DMCL.....	53
4.4	SÍNTESE DOS POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS	54
4.5	CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS	56
4.5.2	Difração de Raios X (DRX)	56
4.5.3	Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível.....	57
4.5.4	Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)	57
4.5.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	57
4.5.6	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
4.5.7	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)	58
4.5.8	Análises Termogravimétricas (TGA).....	58
4.5.9	Porosimetria e Isotermas de adsorção de nitrogênio	58
4.5.10	Espectros de Luminescência e tempo de vida	59
4.5.11	Reconhecimento molecular da cafeína.....	59
5	SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MARCADOR FOTÔNICO (MF) CNT@Ag@DMCL.....	60
5.1	COMPLEXO DE EURÓPIO: Eu(Btfa) ₃ Bipy.....	61
5.2	COMPÓSITO HÍBRIDO NANOESTRUTURADO: CNT@AgNP@DMCL	65
6	INCORPORAÇÃO DO MARCADOR FOTÔNICO NO POLÍMERO IMPRESSO MOLECULARMENTE MF@PMAA	78
6.1	INCORPORAÇÃO DO MARCADOR FOTÔNICO (CNT@AgNP@DMCL) NO POLÍMERO PMAA	79
6.2	RECONHECIMENTO MOLECULAR DA MOLÉCULA DE CAFEÍNA	98
6.3	AVALIAÇÃO DO RECONHECIMENTO MOLECULAR EM ÁGUA POR ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA	103
6.4	RECONHECIMENTO MOLECULAR DE CAFEÍNA EM ETANOL.....	106

6.5	TESTES DE IMPRESSÃO DO MIP MF@PMAA NA IMPRESSORA DoD...	110
7	CONCLUSÕES.....	112
8	PERSPECTIVAS.....	114
	REFERÊNCIAS	115
	APÊNDICE A- DIFRATOGRAMAS DE PÓ DO COMPLEXO POLICRISTALINO: Eu(btfa) ₃ bipy.....	124
	APÊNDICE B - CARTA CRISTALOGRÁFICA DA PRATA METÁLICA.....	125
	APÊNDICE C - DIFRATOGRAMAS DOS NANOTUBOS DE CARBONO UTILIZADOS (MWCNT)	126
	APÊNDICE D - ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA E CURVA DE DECAIMENTO DO NÍVEL ⁵ D ₀ PARA O COMPLEXO Eu(btfa) ₃ bipy EM SOLUÇÃO.....	127
	APÊNDICE E- MICROGRAFIAS TEM PARA AS NANOPARTÍCULAS DE PRATA OBTIDAS VIA REDUÇÃO QUÍMICA.....	128
	APÊNDICE F- SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL.....	129
	APÊNDICE G - TERMOGRAMAS TGA PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS NIP/MIP PMAA E SMART-MIP	130
	APÊNDICE H - DECAIMENTO DO ESTADO ⁵ D ₀ MONITORANDO-SE A TRANSIÇÃO ⁵ D ₀ → ⁷ F ₂ EM 613 nm SOB EXCITAÇÃO EM 340 nm, PARA OS TESTES DE RECONHECIMENTO MOLECULAR EM ÁGUA	131
	APÊNDICE I - PRODUÇÕES ACADÊMICAS	132

1 INTRODUÇÃO

A nanociência vem se direcionando na exploração de propriedades diferenciadas associadas à escala nanométrica, resultando numa grande variedade de materiais a serem utilizados nas mais diversas aplicações, caracterizadas, por exemplo, por aumento de sensibilidade e eficiência, em se tratando de dispositivos. Assim, a nanotecnologia vem permitindo a manipulação e controle das propriedades desses materiais para o desenvolvimento e diferenciação dos mesmos, de forma interdisciplinar, a partir de materiais de diversas classes.

Nesse sentido, a nanotecnologia possibilita o desenvolvimento de novos materiais e exploração de novas propriedades que resultem em contribuição industrial e tecnológica resultando em benefícios para o meio ambiente e para a sociedade. Nesse sentido, o trabalho a ser descrito explora as novas propriedades obtidas na síntese de um material nanoestruturado que permite reconhecimento molecular de contaminantes em meio aquoso.

Esforços consideráveis estão sendo dedicados por pesquisadores para combater as consequências da produção acelerada de resíduos em efluentes. Os métodos corretivos comumente utilizados são a oxidação biológica ou química, a absorção e adsorção física, a sedimentação, a filtração, entre outros. Para a determinação e quantificação desses resíduos em água, alguns protocolos analíticos tornaram-se importantes pela sensibilidade, permitindo baixos limites de detecção. Pesquisas recentes em ciência de materiais têm dedicado atenção à

síntese de novos materiais que permitam maior eficiência e seletividade. Nesse contexto, os polímeros com impressão molecular, ou polímeros molecularmente impressos (**M**olecularly **I**mprinted **P**olymers, MIPs), têm se destacado devido à seletividade pela criação de cavidades específicas que permitam o reconhecimento molecular de forma eficiente. Embora esses polímeros com impressão molecular sejam materiais recentes, pode-se criar uma analogia de seu funcionamento com as interações biomoleculares, como as do antígeno-anticorpo ou enzima-substrato.

Atualmente a literatura define os MIPs como “polímeros molecularmente impressos” e apesar desta tradução já estar bem estabelecida, pode levar a uma má interpretação, pois na prática uma molécula é escolhida e cuja forma será deixada em cavidades no interior do polímero após sua remoção, como numa xilogravura, mas tridimensionalmente, de forma que a tradução mais apropriada poderia ser "Polímero Estampado Molecularmente" ou "Polímero Molecularmente Gravado". Nesta pesquisa usaremos simplesmente o acrônimo do inglês, MIP (molecularly imprinted polymer).

Os MIPs vêm sendo desenvolvidos com sucesso, conforme apresentado na literatura, encontrando-se grande diversidade tanto nos procedimentos de síntese como no conjunto de aplicações que podem ter estes materiais em função dos monômeros utilizados nas sínteses. A combinação de nanomateriais, como *quantum dots*, na síntese de MIPs, também vem sendo pesquisada, com o objetivo de se combinar as propriedades dos materiais na escala nanométrica com a dos polímeros usados no reconhecimento de diversas moléculas. Assim, os trabalhos mais recentes envolvem um grande número de moléculas e sínteses de polimerização (XU et al., 2013), (ZHAO et al., 2012) inclusive com nanopartículas magnéticas (LI et al., 2011) ou com nanotubos de carbono como substrato para a polimerização do material (FAYAZI et al., 2015). Assim, já se observa uma literatura bastante abrangente em termos de materiais utilizados.

Na linha dos materiais fotônicos focados neste trabalho, os íons lantanídeos são os que apresentam a luminescência desejada, e podem ser combinados a nanoestruturas metálicas para aumento de eficiência. Diversas pesquisas apresentam-se com o objetivo comum de melhoramento da intensidade de luminescência de íons lantanídeos na presença de nanopartículas de metais

nobres, em solução ou em vidros. O primeiro trabalho que fez referência a um aumento de luminescência de íons lantanídeos pela interação com nanopartículas metálicas não limitadas à superfície foi realizado por Malta *et al.*, estudando o efeito do crescimento de nanopartículas de prata em vidros borosilicatos dopados com európio (MALTA et al., 1985). Este estudo foi feito em função da concentração de prata e do comprimento de onda de excitação incidente no vidro. Também foi realizada uma análise teórica baseada no modelo eletromagnético que é coerente com os resultados experimentais obtidos. Assim, foi obtido um fator de aumento de 5.6 na luminescência do íon Eu^{3+} quando excitado no comprimento máximo de absorção dos plásmons associados às nanopartículas de prata (40 Å de diâmetro). Concluiu-se que o melhoramento da luminescência do európio em vidros, devido à presença de partículas de prata, é causado pela interação eletromagnética entre os elétrons $4f$ do íon e a oscilação plasmônica da partícula metálica, com resultados coerentes com o modelo teórico apresentado no mesmo artigo. Outros trabalhos sobre a interação de nanopartículas metálicas e lantanídeos em vidros podem ser encontrados em (MALTA; COUTO DOS SANTOS, 1990), (DE ARAÚJO et al., 2006).

As possibilidades de combinação de nanomateriais e de polímeros de impressão molecular oferecem uma janela de materiais, na direção de nanocompósitos híbridos que incorporem propriedades de reconhecimento molecular. Assim, este trabalho propõe a síntese de um material nanoestruturado em duas etapas principais. A primeira parte a ser trabalhada é a síntese do nanomaterial que funcione como parte ativa do compósito polimérico para reconhecimento molecular. A base deste nanomaterial é composta de nanopartículas de prata (dimensão zero) sintetizadas sobre nanotubos de carbono (dimensão 1). O nanomaterial explora as propriedades ópticas das nanopartículas (NP), sua frequência de oscilação plasmônica, e sua interação com os nanotubos. A esta base, associam-se íons lantanídeos, que irão fornecer a resposta luminescente do material, como sonda fotônica, afetada pelos plásmons e pela interação com o analito a ser reconhecido molecularmente pelas cavidades.

Na segunda parte desta pesquisa, foi realizada a polimerização *in situ* do poliácido metacrílico (PMAA, poly(methacrylic acid)) reticulado com dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA, ethylene glycol dimethacrylate) sobre o nanomaterial

sintetizado na parte inicial, isto na presença da molécula-alvo. No presente caso, a cafeína será utilizada como molécula-alvo, por poder ser considerada um rastreador de esgoto doméstico em efluentes (BAHRAMI et al., 2017), criando-se assim, um compósito de polímero + cafeína + nanomaterial (CNT@Ag@DMCL). Finalmente, a cafeína foi removida, gerando cavidades de reconhecimento específicas e seletivas. Assim, no mecanismo proposto, os nanotubos de carbono têm o duplo papel de carreador: para as moléculas-alvo e para as sondas fotônicas, deixando as cavidades em posições estratégicas em relação a essas sondas.

Nesse sentido, foi realizada prova de conceito (PoC, proof of concept) de uma nova proposta de MIP, denominada *Smart-MIP*, em que o CNT é utilizado para transportar simultaneamente a molécula-alvo e o marcador fotônico. Uma molécula-alvo é utilizada para criar cavidades moleculares específicas a ela (impressão), para o posterior desenvolvimento de dispositivos óticos com propriedades de reconhecimento molecular que alie a sensibilidade dada pela sonda fotônica à seletividade dada pela tecnologia de impressão molecular. O mecanismo de sensibilidade proposto, baseia-se também nos diferentes desdobramentos Stark ($2J+1$) dos elementos lantanídeos, sensíveis ao ambiente químico ao redor do íon. Com isto, dependendo da presença da molécula-alvo, poderá se observar variação de intensidade da luminescência e desdobramentos diferenciados nos espectros de luminescência (emissão) do *Smart-MIP* sintetizado e se obter um perfil de emissão característico após o processo de reconhecimento molecular.

Em termos de inovação e maturidade tecnológica, a proposta parte de um nível TRL 1 (*Technology Readiness Level*) para a elaboração da parte ativa fotônica, usando-se conceitos básicos para a construção do material nanoestruturado fotônico, passando por um TRL 3, com a síntese e caracterização deste material fotônico na etapa de qualificação da tese. Com a polimerização ao redor do marcador fotônico e a demonstração do uso do *Smart-MIP* no reconhecimento molecular de cafeína, foi alcançado finalmente um nível TRL 5, que permite o desenvolvimento tecnológico do material proposto nesta pesquisa, na Figura 1 é mostrada a escala dos níveis de maturidade tecnológica usada na Embrapa.

O trabalho integrou o projeto Namicro/CT-Hidro (Finep), envolvendo o laboratório LandFoton, do nosso Grupo de Arquitetura de Nanodispositivos Fotônicos (DQF-UFPE), e o LSA, Laboratório de Saneamento Ambiental (DECIV-UFPE).

Figura 1- Níveis de maturidade tecnológica.



Fonte: <https://www.embrapa.br/agroenergia/vitrine>.

2 OBJETIVOS

Desenvolver um dispositivo híbrido para monitoramento ambiental usando o reconhecimento molecular de cafeína em polímeros molecularmente impressos (MIPs) e o marcador fotônico (CNT@Ag@Eu³⁺) como transdutor ótico, aliando sensibilidade, decorrente da incorporação do marcador fotônico e seletividade proveniente das tecnologias de impressão molecular.

Sendo determinados como objetivos específicos:

1. Sintetizar o marcador fotônico trifásico CNT@Ag@Ln³⁺ e avaliar suas propriedades espectroscópicas;
2. Sintetizar o MIP usando o ácido metacrílico como monômero e avaliar suas propriedades estruturais e de reconhecimento molecular;
3. Sintetizar o *Smart*-MIP usando o ácido metacrílico incorporando o marcador fotônico trifásico e caracterizar suas propriedades estruturais;
4. Caracterizar por espectroscopia de luminescência o comportamento do *Smart*-MIP em função da cavidade formada e da presença da molécula-alvo;
5. Avaliar a sensibilidade do *Smart*-MIP a partir dos desdobramentos Stark da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do *Smart*-MIP em função da formação da cavidade e da presença da molécula-alvo;
6. Avaliar as propriedades de reconhecimento molecular da cafeína a partir da adsorção de cafeína por espectroscopia UV-vis e espectroscopia de luminescência (desdobramentos Stark);
7. Avaliar a seletividade do *Smart*-MIP a partir de análise comparativa de adsorção entre a cafeína e a glutamina;
8. Avaliar a viabilidade de preparação de fluidos imprimíveis complexos/funcionais para uso em impressora *Drop on Demand* (DoD), para jateamento de múltiplas camadas em substrato de papel.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 NANOMATERIAIS HÍBRIDOS

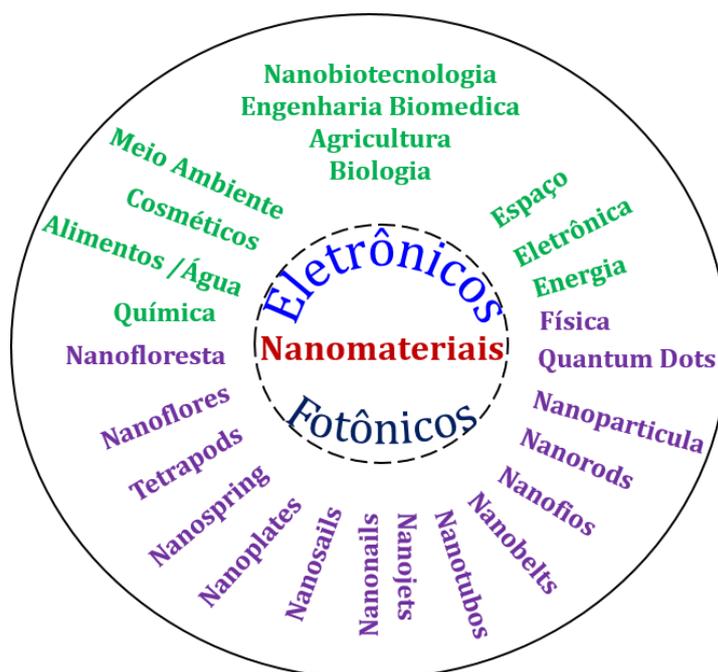
Os materiais na escala nanométrica apresentam propriedades elétricas, físicas e químicas diferenciadas, tipicamente abaixo de 100 nm, devido à alta razão superfície/volume e ao efeito de confinamento quântico. Com o aumento da razão superfície/volume, o número de átomos presentes na superfície da partícula passa a ser comparável com o número de átomos localizados em seu interior, resultando na modificação das propriedades físico-químicas, quando comparadas às propriedades do mesmo material na forma massiva (*bulk*) (MISHRA et al., 2017). São estas novas propriedades que motivam o estudo para o desenvolvimento de novos dispositivos com base nesses nanomateriais. Nesse sentido, a incorporação de nanomateriais na fabricação de compósitos permite a síntese de novos nanomateriais híbridos que conjuguem propriedades e inclusive que sejam criadas novas, obedecendo ao princípio de ação combinada e da sinergia dos constituintes do novo material (FAKIROV, 2015). O tipo de aplicação de um material híbrido depende principalmente das propriedades e da funcionalidade do material, que por sua vez depende da composição química e dos parâmetros estruturais e morfológicos (FAHMI et al., 2009).

Existem diversas aplicações para os compósitos híbridos utilizando nanomateriais, nas diversas áreas tecnológicas, como sensores, biosensores, catálise, armazenamento de energia, dispositivos ópticos ou eletrônicos, entre

outros. A Figura 2 mostra uma esquema resumindo as interações e aplicações para os nanomateriais híbridos.

Um compósito híbrido nanoestruturado, no qual exista uma fase contínua e uma fase na dimensão nanométrica, resulta num material com propriedades associadas na escala nano e inclusive permite a obtenção de materiais compósitos que possuam propriedades de reconhecimento molecular a partir das tecnologias de impressão molecular (DABROWSKI et al., 2018), (IRSHAD et al., 2013)(AHMAD et al., 2017).

Figura 2- Principais aplicações dos Nanomateriais híbridos.



Fonte: adaptado de (MISHRA et al., 2017)

3.2 IMPRESSÃO E RECONHECIMENTO MOLECULAR

Reconhecimento molecular é a interação específica de uma molécula hóspede e uma molécula de acolhimento complementar para formar um complexo de acolhimento-hospede. A definição de qual é a espécie “hospedeira” e qual é a espécie “convidada” é arbitrária. As moléculas são capazes de identificar umas às outras, utilizando interações não covalentes.

Na síntese dirigida por molde (template), a automontagem pode ser usada com espécies reativas, a fim de organizar um sistema para uma reação química. As

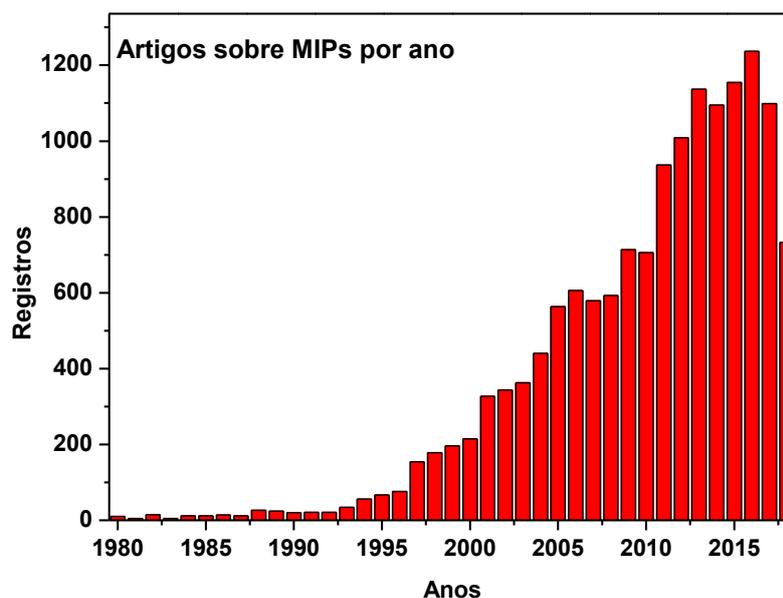
interações intermoleculares podem facilitar a interação química desejada, sendo útil, entre outros fatores, para minimizar o efeito de reações laterais. Após a reação, a molécula usada como molde pode ser removida.

Um tipo de sistema que segue esse princípio são os sistemas formados por impressão molecular, no qual o processo se dá de tal maneira que hospedeiro é construído a partir de moléculas pequenas, usando uma espécie de interesse como molde. Assim, a molécula (tipicamente um polímero) é sintetizada em volta da molécula molde. Após a construção, o modelo é removido, deixando apenas o hospedeiro, com uma região na sua cadeia, tal como uma cavidade, com geometria molecular igual ou similar à molécula que foi removida.

Desta forma, a impressão molecular em polímeros é definida como a construção de sítios de reconhecimento seletivo em polímeros sintéticos, empregando-se uma molécula-alvo ou molde. Os sítios de reconhecimento são formados durante o processo de polimerização *in situ*, e após a remoção deste molde (*template*), são revelados os sítios moleculares vazios e complementares à molécula-alvo (CHEN et al., 2016) (YAN; RAMSTRÖM, 2005). Assim, a impressão molecular permite a síntese e o estudo de materiais que possuam propriedades específicas de seletividade e sensibilidade associadas a uma única molécula, permitindo um reconhecimento molecular de precisão.

O primeiro trabalho a abordar aspectos de reconhecimento molecular é atribuído a M.V. Polyakov em 1931, estudando as propriedades das matrizes de sílica a partir da polimerização de silicato de sódio com carbonato de amônio na presença de aditivos orgânicos (benzeno, tolueno ou xileno), demonstrando um incremento da capacidade de absorção de um aditivo em relação aos outros dois análogos. Essa absorção preferencial foi relacionada a um efeito de modelagem do aditivo utilizado (LOFGREEN; OZIN, 2014). Foi a partir deste trabalho que o interesse nestes materiais foi crescendo consideravelmente em relação à preparação, caracterização e as aplicações dos polímeros com impressão molecular, até consolidar uma área denominada de Tecnologia de Impressão Molecular (MIT)(YANG et al., 2018). A Figura 3 mostra o crescimento gradativo em relação ao número de artigos publicados abordando polímeros impressos molecularmente (MIP Database, 2018).

Figura 3- Número de publicações sobre MIPs por ano, de 1980 até 2018 (primeiro semestre).



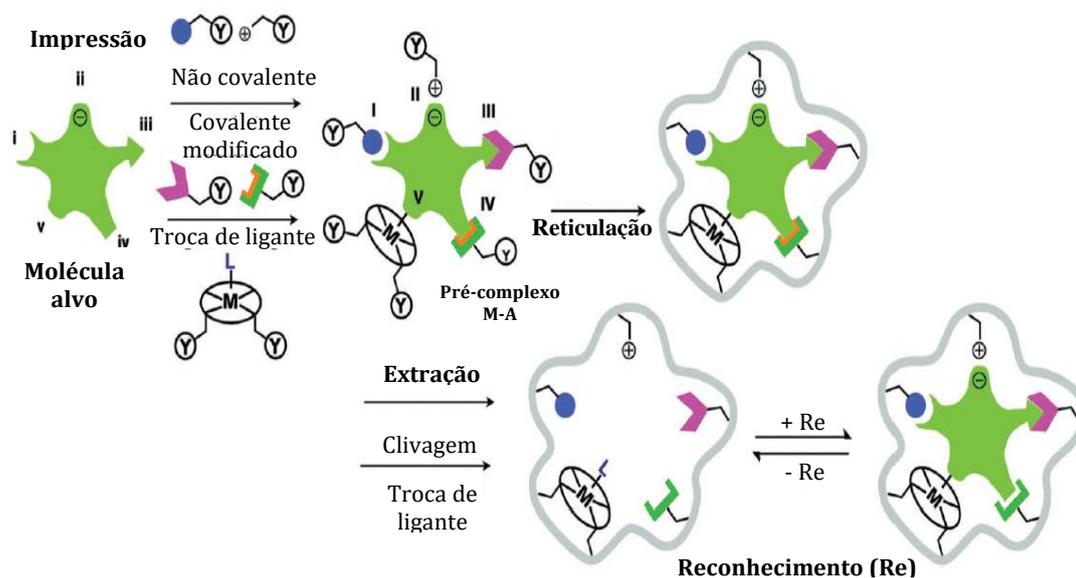
Fonte: Autora, baseado em (MIP Database, 2018)

Os MIPs são comumente correlacionados com os sistemas biológicos de reconhecimento como enzima-substrato, antígeno-anticorpo ou fármaco-receptor, por apresentarem semelhanças de funcionalidade (FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008). Existem três grandes vantagens dos MIPs a se destacar: o reconhecimento específico a uma única molécula, a previsibilidade estrutural e suas possíveis aplicações. Já são diversas as aplicações encontradas para os MIPs, por exemplo, purificação e separação, biosensores e quimiosensores, anticorpos artificiais, liberação de fármacos e catálise. Os pontos de convergência para todas as aplicações citadas, são a alta estabilidade física do material, a robustez, a preparação simples e o baixo custo dos produtos poliméricos obtidos.

3.3 POLÍMEROS IMPRESSOS MOLECULARMENTE (MIPs)

O processo de impressão molecular envolve a polimerização de um monômero e de um agente reticulador (*cross-linker*) ao redor da molécula-alvo, e após processos de remoção do alvo, os sítios de impressão são revelados e preservados para posteriores processos de reconhecimento. O processo molecular de reconhecimento depende fortemente da formação de um pré-complexo entre o monômero e a molécula-alvo (M-A) que pode ser otimizado em termos de interação em função da escolha apropriada do monômero e a partir das interações entre eles. Nesse

contexto, são encontrados diferentes tipos de impressão molecular. A Figura 4 mostra um esquema indicando os tipos de impressão de acordo com as possíveis interações entre a molécula alvo e o monômero (CHEN et al., 2016).



Fonte: adaptado de (LOFGREEN; OZIN, 2014)

Na Figura acima, os números indicam o tipo de impressão: (I) não covalente, (II) iônica ou eletrostática, (III) covalente, (IV) semicovalente, e (V) coordenação metálica (ligante-metal). Em que a molécula a ser impressa é combinada com o monômero apropriado através das diferentes interações entre os grupos funcionais durante a impressão. O pré-complexo (**M-A**) formado entre a molécula alvo com o monômero a partir da interação ocorrida por (I) ligações de hidrogênio ou forças de van der Waals, (II) interações eletrostáticas ou iônicas, (III) através de ligação covalente, (IV) através de ligação covalente com um espaçador (forma laranja na figura) e (V) por coordenação ligante-metal. O símbolo Y indica o grupo funcional do monômero que sofre uma reação de reticulação com um agente *cross-linker* apropriado. Após a polimerização do pré-complexo M-A com o agente *cross-linker*, é formada a matriz polimérica reticulada (forma cinza na Figura) garantindo a impressão na matriz e que as interações químicas não sejam modificadas. Para completar o processo de impressão molecular, a molécula-alvo tem que ser removida da matriz polimérica obtida. Entre os meios de remoção mais usados estão as lavagens do polímero em diferentes solventes e a clivagem química, se existir

interação covalente (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005), deixando uma cavidade de impressão com os grupos funcionais na matriz polimérica. O posterior reconhecimento da molécula é conseguido pela memória molecular criada a partir das interações ocorridas. Após a molécula ser removida, as cavidades de impressão criadas contêm uma rede tridimensional de acordo com a geometria e a posição dos grupos funcionais complementares aos da molécula-alvo (LOFGREEN; OZIN, 2014).

Na literatura, é comum encontrar dois principais métodos de síntese dos MIPs baseados no tipo de interação entre o alvo e o monômero, sendo classificados em métodos covalentes e métodos não covalentes, por interações eletrostáticas ou ligação de hidrogênio.

3.3.1 Método covalente

A síntese do MIP com interações covalentes, introduzida inicialmente por Wulff, (WULFF; SARHAN, 1972), possui uma natureza estequiométrica que garante que o resíduo de monômero funcional não polimerizado com os grupos funcionais disponíveis só exista na cavidade criada, permitindo um reconhecimento mais específico e seletivo para a molécula-alvo, promovendo a diminuição de sítios não específicos devido à presença de fortes ligações reversíveis entre o alvo e o monômero. A maior dificuldade com este método é garantir a interação química no pré-complexo M-A (JI et al., 2018)(TAMAYO; TURIEL; MARTÍN-ESTEBAN, 2007).

3.3.2 Método não covalente

A impressão molecular não covalente, introduzida por Arshady (ARSHADY; MOSBACH, 1981), ocorre por interações iônicas, ligações de hidrogênio, forças de van der Waals e interações π - π . As ligações de hidrogênio são mais comumente identificadas, por ocorrerem no monômero mais amplamente usado na literatura e escolhido nesta pesquisa, o ácido metacrílico (MAA). A impressão não covalente é mais usada devido a métodos de obtenção simples, ligações rápidas e remoção simples do alvo, embora apresente baixa robustez e alta sensibilidade a simples perturbações no meio de reconhecimento, como por exemplo, à presença de água.

Devido aos problemas encontrados nas abordagens covalentes e não covalentes e visando na combinação da durabilidade oferecida na impressão covalente e a

simplicidade da impressão não covalente, a impressão semicovalente oferece uma alternativa em que o alvo é ligado covalentemente ao monômero funcional, mas o posterior reconhecimento é baseado em interações não covalentes (DABROWSKI et al., 2017)(CIEPLAK et al., 2015) (WHITCOMBE et al., 1995). É uma metodologia ainda a ser estudada, pois apresenta-se com maior complexidade na obtenção de processos eficientes de reconhecimento.

A síntese típica para obtenção dos MIPs, envolve o monômero funcional, o agente reticulador *cross-linker*, o iniciador da polimerização, a molécula-alvo e o solvente. Já destacada a importância da escolha criteriosa do monômero e do reticulador que garante as propriedades moleculares da cavidade ao formar uma rede reticulada 3D. É relevante mencionar que o solvente, além de atuar como meio dispersante, tem uma segunda função de maior importância, é o responsável pela criação de poros durante o processo de polimerização. Assim, a natureza e as características termodinâmicas do solvente constituem um parâmetro que permite controlar a morfologia e o volume total dos poros, obtendo polímeros com estruturas de poro bem desenvolvidas e com superfícies específicas elevadas com solventes que têm propriedades termodinâmicas apropriadas para o sistema (SOUSA; BARBOSA, 2009).

3.4 MÉTODOS DE OBTENÇÃO DOS MIPs

As propriedades obtidas do MIP dependem também do método de síntese. A polimerização radicalar e a polimerização via sol-gel são os métodos de síntese mais utilizados. A polimerização *bulk* é a mais comum das polimerizações via radicais livres, em que a reação é realizada em um sistema homogêneo na ausência de oxigênio sob fluxo de N₂ ou Ar, uma vez que a presença de oxigênio no meio reacional retarda a polimerização radicalar. O mecanismo da polimerização radicalar é caracterizado por três etapas: (i) iniciação, (ii) propagação, e (iii) terminação, que dependem dos parâmetros de síntese escolhidos (CORMACK; ELORZA, 2004). Com este método, é preciso uma quantidade significativa de moléculas-alvo para garantir a impressão da matriz polimérica. Nesse contexto, são encontradas outras polimerizações mais complexas visando na obtenção de partículas, membranas, monolitos e monocamadas como MIPs, portanto, as

polimerizações por suspensão, por emulsão, por precipitação e por expansão em multi-etapas, começaram a ganhar significância em função das propriedades obtidas e das melhoras significativas quando comparadas a métodos mais convencionais. Na Tabela 1 é mostrado um comparativo entre os principais métodos de polimerização.

Tabela 1- Comparação entre os métodos de síntese de polimerização para obtenção de MIPs.

Mecanismo	Método de impressão	Vantagens	Desvantagens
Polimerização por radicais livres	Polimerização <i>Bulk</i>	-Simplicidade; -Não precisa de equipamentos sofisticados; -Pureza do MIP obtido.	-Partículas irregulares; -Elevado tempo reacional.
	Suspensão	-Processo simples com uma única etapa de polimerização; -Geralmente para MIPs em forma de partículas (esféricas).	-Partículas grandes, na ordem dos micrometros; -Baixa capacidade de reconhecimento.
	Emulsão	-Alta eficiência; -Partículas poliméricas monodispersas; -Polímeros solúveis em água;	-Baixa capacidade de impressão; -Presença de resquícios de surfactante.
	Multi-etapas	-Controle de partículas esféricas regulares; -Monodispersidade.	-Processo complexo; -Tempo consumido durante a polimerização.
	Precipitação	-Uma única etapa simples; -Alta qualidade do produto obtido; -Partículas esféricas uniformes.	-Alta quantidade de moléculas alvo livres; -Fator de diluição alto.
Processo sol-gel	Sol-gel	-Síntese simples a temperatura ambiente; -Reação "eco-amigável".	-Monômeros funcionais; -Lack dos métodos de polimerização.

3.4.1 Polimerização por suspensão

A reação polimérica ocorre dentro das gotas do monômero dispersas num solvente imiscível. Com esta síntese, obtiveram-se MIPs porosos, onde se tem uma fase contínua, geralmente água, óleo mineral ou perfluorocarbono (CHEN et al., 2016) e o polímero resultante disperso na fase contínua. O produto é obtido geralmente em esferas e é facilmente separado da fase aquosa. A primeira etapa da reação consiste em solubilizar todos os constituintes necessários (monômero, molécula alvo, agente reticulador, iniciador) num solvente orgânico apolar, e posteriormente a reação é adicionada em água contendo um agente estabilizante, para evitar a coagulação das gotas dos monômeros durante o processo. A reação ocorre após o aquecimento do meio reacional sob agitação, resultando em partículas poliméricas com tamanho uniformes (BALLARD et al., 2017). Eventualmente a presença da água no meio reacional leva a interferir nas interações monômero-

molécula alvo, resultando num baixo reconhecimento molecular. Assim, se obtêm bons resultados com esta polimerização quando a molécula alvo e o monômero interagem preferencialmente por interações hidrofóbicas e iônicas.

3.4.2 Polimerização por multi-etapas

Este método envolve o uso de partículas poliméricas com diâmetro bem definido (geralmente é usado poliestireno com diâmetro de 1 μm), as quais sofrem etapas de expansão com o monômero e o solvente antes do início da reação de polimerização. Estas partículas poliméricas atuam como solventes porogênicos que permitem a produção de polímeros com tamanhos e poros maiores (TARLEY; SOTOMAYOR; KUBOTA, 2005).

3.4.3 Polimerização por precipitação

Este sistema reacional requer grandes volumes de solvente para impedir a formação de uma pasta polimérica. A formação das partículas poliméricas obtidas por este método ocorre devido ao crescimento da cadeia ao longo do tempo de reação e da reticulação do polímero, o que torna o polímero cada vez menos solúvel no meio (CHEN; XU; LI, 2011). Este método também produz partículas com tamanhos uniformes e com rendimentos superiores (85%) quando comparado à polimerização *bulk* (50%). Assim, as micropartículas são obtidas por meio de centrifugação.

3.4.4 Polimerização sol-gel

A reação de polimerização pode ser realizada à temperatura ambiente, sem problemas de decomposição térmica ou química do agente reticulador, e são usados solventes “eco-amigáveis”. Precursores tetraalcoxisilanos são comumente usados para formar o sol, como tetrametoxisilano (TMOS) e tetraetoxisilano (TEOS) são hidrolisados para formar o sol e posteriormente é policondensado para formar materiais de sílica ou géis altamente reticulados (LI et al., 2018)(LOFGREEN; OZIN, 2014).

Os métodos listados são convencionalmente usados na síntese de MIPs tipo membranas ou nanopartículas. A maioria da pesquisa atual em materiais

poliméricos baseia-se na combinação destes métodos, visando à otimização dos resultados. Na presente pesquisa, utilizamos a polimerização por precipitação utilizando-se etanol como solvente, (método 2.4.3)

3.5 AVALIAÇÃO E RESPOSTAS DOS MIPs

A avaliação do reconhecimento molecular e seletividade dos MIPs geralmente envolve o uso de uma variedade de moléculas que possuam uma estrutura similar e algumas outras que sejam totalmente diferentes em tamanho, estrutura e forma (LOFGREEN; OZIN, 2014). No teste de ligação simples, método de avaliação amplamente usado, uma quantidade específica de MIP é adicionada a uma solução da molécula-alvo de concentração conhecida, e o sistema é deixado até chegar ao equilíbrio, quando a alteração na concentração da solução da molécula-alvo será identificada. Isto permite conhecer a quantidade de alvo que será ligado ao MIP, determinada a partir da diferença (SPIVAK, 2005).

3.5.1 Religação em lote

A religação em lote envolve a análise da mistura heterogênea do MIP e da molécula alvo, onde é adicionado uma quantidade de MIP à solução de concentração conhecida da molécula alvo, num experimento de adsorção clássico (SPIVAK, 2005). O equilíbrio entre o MIP e a molécula alvo (T) é descrito por:



E o coeficiente de partição K_p é descrito como:

$$K_p = \frac{[MIP:T]}{[T]} \quad \text{Equação 2}$$

O K_p é medido pela diferença na concentração da solução do alvo antes e depois do processo de reconhecimento. Por ser um equilíbrio constante, pode ser utilizado para calcular a energia livre de ligação, definida como:

$$\Delta G = -RT \ln K_p \quad \text{Equação 3}$$

$$K_p = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{Equação 4}$$

Onde, Q_e é a quantidade adsorvida pelo polímero MIP ou NIP, e C_e é a concentração da solução após o processo de adsorção.

Os parâmetros Q_e e C_e são calculados pela equação a seguir, levando em consideração a curva de calibração para determinada molécula-alvo:

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{m} , \quad \text{Equação 5}$$

C_i é a concentração inicial da solução [T] e C_e a concentração no equilíbrio [M:T], obtida pela curva de calibração. V é o volume de solução usada e m a massa de MIP ou NIP colocada na solução.

O parâmetro B (%) representa a porcentagem de religação da molécula-alvo e é calculada pela seguinte expressão:

$$B = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} * 100 . \quad \text{Equação 6}$$

A partir da diferença das energias livres de ligação de duas moléculas alvo, pode ser encontrada a seletividade do MIP para o alvo T1 sobre o alvo T2 com estrutura diferente. A razão dos coeficientes de partição, resulta no fator de seletividade, α :

$$\alpha = \frac{K_{p1}}{K_{p2}} . \quad \text{Equação 7}$$

Para determinar se a cavidade de impressão realmente foi criada, o fator de impressão IF (imprinting factor) é determinado pela comparação do MIP e do material não impresso (sem alvo, NIP) para uma molécula-alvo específica:

$$IF = \frac{K_{MIP}}{K_{NIP}} \quad \text{Equação 8}$$

Um valor do parâmetro IF, maior que 1 confirma o efeito de impressão e quanto maior seja este valor, mais pronunciado será o efeito de impressão, isto quando o sistema é comparado com outros materiais semelhantes.

O tempo necessário para atingir o equilíbrio é determinado a partir de estudos cinéticos, realizado pelo mesmo método descrito, com a diferença que alíquotas da suspensão são tomadas a intervalos regulares de tempo, separadas do MIP e imediatamente analisadas para determinar a concentração residual da molécula alvo. Quando a concentração residual de molécula alvo parar de diminuir, o ponto de equilíbrio do sistema deve ser considerado (LOFGREEN; OZIN, 2014).

Os parâmetros acima descritos serão obtidos visando na avaliação dos materiais sintetizados na pesquisa e na descrição do processo de reconhecimento molecular, além de utilizar a espectroscopia de luminescência como avaliação da resposta fotônica do MIP sintetizado.

3.6 INOVAÇÕES NOS MIPs

Os métodos de síntese descritos anteriormente têm resultado em MIPs promissores em diferentes áreas, e com propriedades de reconhecimento superior quando comparadas a outros sistemas, embora existam alguns problemas que precisam ser corrigidos e aprimorados tanto em relação aos métodos de síntese como na síntese de novos monômeros funcionais. As principais dificuldades encontradas são a baixa capacidade de ligação, forma irregular obtida, a incompatibilidade em meios aquosos, e a não impressão do alvo.

Nesse contexto, a síntese de novos MIPs visa a otimização dos procedimentos convencionais e a obtenção de elevadas e significativas propriedades de reconhecimento molecular. Assim, a inovação em MIPs e na tecnologia de impressão molecular encontram-se classificadas em três categorias resumidas na Figura 5 (CHEN et al., 2016):

1. Tecnologias engenhosas: tecnologia de impressão de superfície (WANG et al., 2017), tecnologia de nanoimpressão (IRSHAD et al., 2013), entre outras.
2. Estratégias especiais de impressão: estratégia de impressão multitemplate/monômero funcional, estratégia de impressão por segmento (ZHANG; DING; GONG, 2013), (LIU et al., 2013) entre outros.
3. Tecnologias de impressão sensíveis a estímulos: tecnologia magnética/termo responsiva, tecnologia de multi-resposta (ZHANG et al., 2014), (FAN et al., 2015).

Figura 5- Principais estratégias de otimização e inovação na síntese de MIPs.

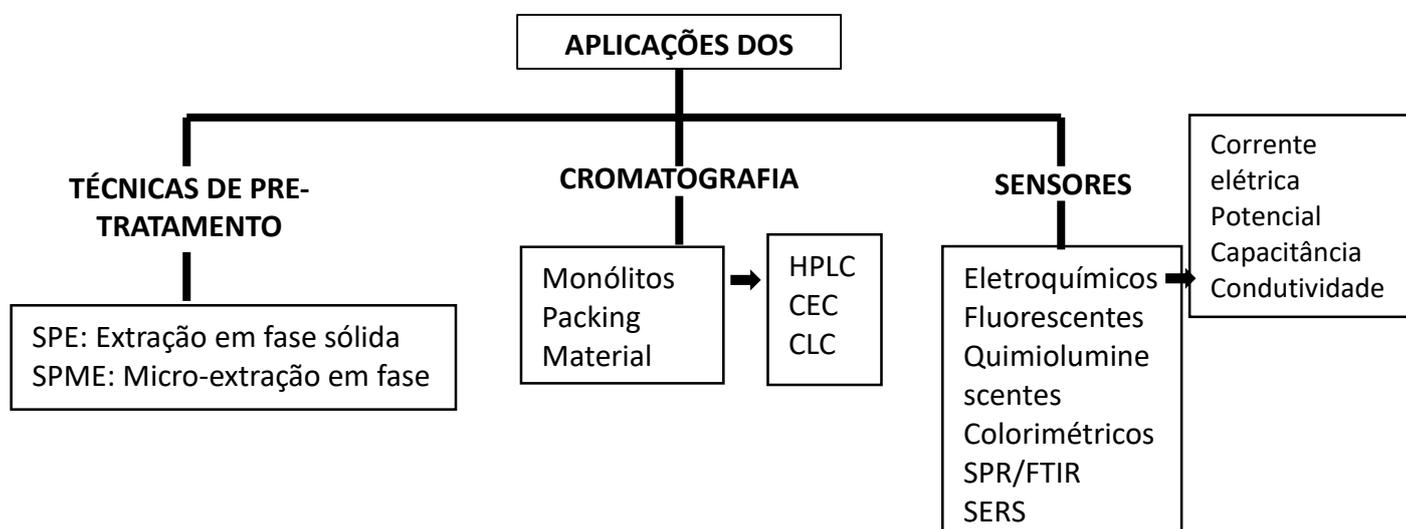


O *Smart*-MIP proposto, baseia-se nas tecnologias da nanoimpressão, utilizando nanomateriais durante a reação de polimerização com os reagentes necessários.

3.7 PRINCIPAIS APLICAÇÕES DOS MIPs

As principais aplicações dos MIPs são mostradas na Figura 6. A pesquisa nos MIPs com propriedades otimizadas e performances atualizadas e melhores permitiu o grande conjunto de aplicações em diferentes áreas da pesquisa científica.

Figura 6- Principais aplicações dos MIPs.



Fonte: Adaptado de (CHEN et al., 2016)

Os MIPs possuem propriedades de reconhecimento molecular muito significativas, o que os fazem materiais adsorventes seletivos adequados para uso em colunas cromatográficas, na extração em fase sólida (SPE), na micro-extração em fase líquida (LPME), em micro-extração em fase sólida (SPME), entre outras.

Entre as aplicações com maior interesse para nossa proposta, a área de sensores tem mostrado grande aplicabilidade para os MIPs, ao combinar propriedades e respostas no processo de reconhecimento molecular. De forma geral, os sensores são dispositivos que detectam variações de parâmetros de qualquer ordem ao seu redor, permitindo sua leitura através de um transdutor, que fornece a resposta da dita mudança (FARRÉ; BARCELÓ, 2007).

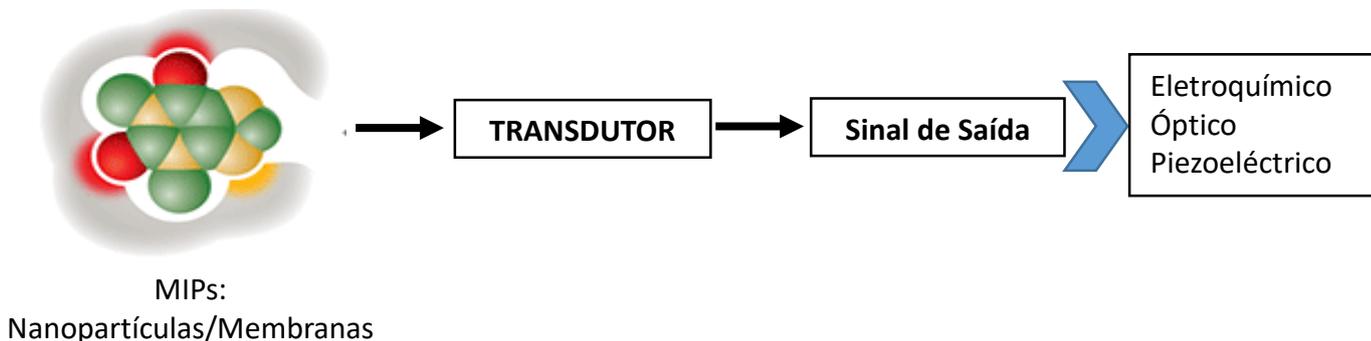
Assim, os MIPs como sensores possuem propriedades como a alta seletividade, estabilidade e baixo custo de síntese. São sistemas versáteis aplicados em diferentes áreas, como a liberação controlada de fármacos (FIGUEIREDO; DIAS; ARRUDA, 2008), análises de alimentos, controle ambiental e também na área médica (UZUN; TURNER, 2016). O primeiro trabalho que aborda a síntese de MIPs como sistema de detecção foi o realizado por Mosbach (ANDERSSON; MANDENIUS; MOSBACH, 1988), onde se monitorava a ligação da vitamina K1 à superfície impressa de silício utilizando um sistema elipsométrico. A técnica elipsométrica como método ótico de superfície permite a determinação da espessura de camadas orgânicas finas que cobrem uma superfície metálica monitorando a mudança da polarização de um feixe de luz quando refletida sobre as camadas.

Os sensores baseados em MIPs têm uma dupla ação, dependente das propriedades de reconhecimento e as propriedades de transdução. A primeira, como elemento de reconhecimento que pode se ligar a alvos específicos e a segunda, como elemento de transdução que pode gerar sinais de saída para detecção, como mostrado na Figura 7.

De forma geral, em função do mecanismo de transdução, o sinal de detecção é classificado em três tipos: sinal eletroquímico, usando eletrodos como transdutores (GRANADO et al., 2014), (EL GOHARY et al., 2015), (APODACA et al., 2011a), sinal piezoelétrico usando cristais piezoelétricos como transdutores (APODACA et al., 2011b), (KOBAYASHI et al., 2001) e sinal ótico. Para determinação analítica, para cada MIP como sensor adequado existem parâmetros a serem considerados, como tempo de resposta, sensibilidade, seletividade linearidade e reprodutibilidade do sistema.

Figura 7- Representação do MIP como um sensor.

Elemento de Reconhecimento



Fonte: autora

3.8 MIPs COMO SENSORES ÓTICOS

O interesse na pesquisa de MIPs com métodos de detecção por fluorescência objetiva combinar a alta seletividade proveniente do MIP com a alta sensibilidade proveniente da espécie fluorescente. Os MIPs como sensores fluorescentes podem ser classificados em detecção direta e indireta. Na detecção direta, o template é a espécie fluorescente contendo na sua estrutura um cromóforo ou fluoróforo, enquanto que na detecção indireta, destacam-se três métodos possíveis:

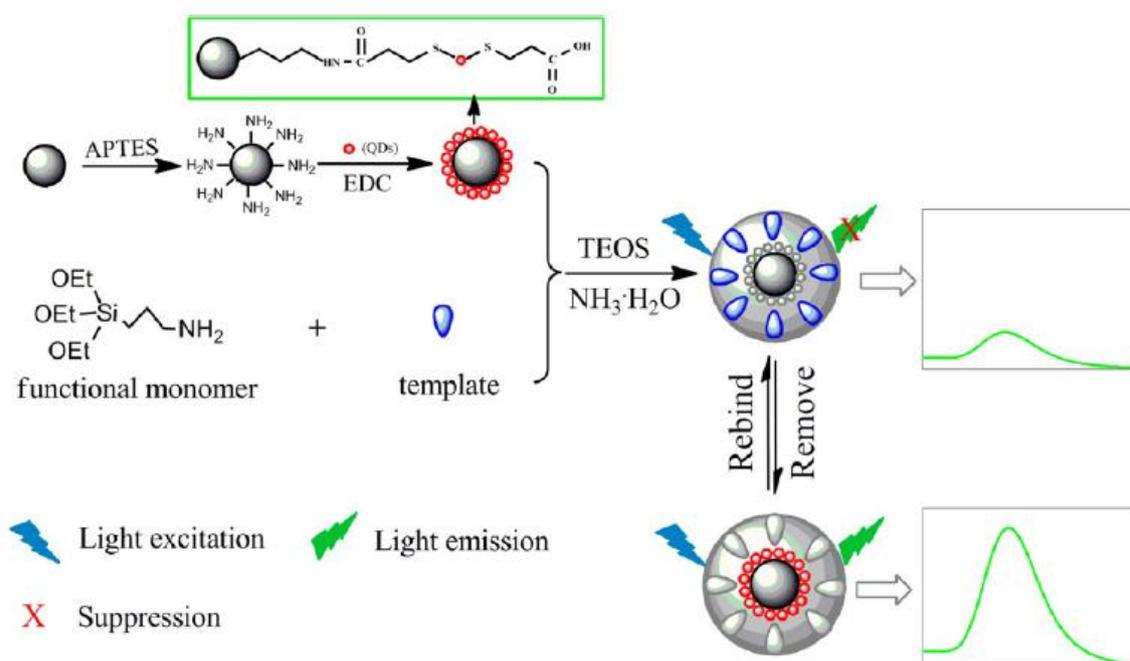
- O primeiro método envolve a utilização de um modelo marcado ou um derivado análogo num ensaio de deslocamento ou ensaio competitivo.
- No segundo método, o monômero funcional é o fluoróforo e a partir da mudança no espectro de fluorescência é monitorada a detecção do template no MIP.
- No terceiro método, o método de detecção fluorescente envolve a inclusão de um material adicional no MIP que possua propriedades de fluorescência e que seja detectado por métodos espectroscópicos. Os materiais amplamente usados são em sua maioria *quantum dots* e alguns compostos orgânicos.

A pesquisa dos MIP em sensores óticos tem um grande interesse devido à sensibilidade e seletividade obtida decorrentes do método a ser usado (MA et al., 2015). É uma variação do terceiro método que a proposta descrita nesta pesquisa se insere, trazendo inovações relacionadas tanto à nanoestrutura híbrida da sonda

fotônica, quanto à forma com que ela é levada a se posicionar em relação às cavidades de reconhecimento molecular, envolvendo nanosubstratos de carbono.

As pesquisas atuais na área de sensores óticos tem progredido consideravelmente, justamente pelas combinações de respostas e variedades de materiais que podem ser incorporados a redes poliméricas. Na Figura 8 é mostrado o esquema representativo para os MIPs baseados em sensores óticos utilizando *quantum dots* como transdutor (LI et al., 2013). Outros artigos utilizando detecção fluorescente com *quantum dots* são encontrados em (Xu, et al., 2013) e (Zhao, Ma, Li, & Wang, 2012). Nos MIPs como sensores com detecção óptica também são encontrados sistemas de detecção baseados na quimiluminescência de alguns materiais, como o luminol, como o tiosulfato de sódio/permanganato de potássio, e o complexo de Ru(bpy)₃Cl₂-tripropilamina, entre outros. Também se encontram sensores baseados na colorimetria, nos sistemas de ressonância plasmônica (SPR) e no espalhamento SERS (CHEN et al., 2016). Neste contexto, observa-se que os MIPs com resposta óptica permitem uma quantidade significativa de variações de materiais para pesquisas que se traduzem em novas aplicações e em materiais cada vez mais inovadores.

Figura 8- MIP como sensor utilizando *Quantum dots* como sinal de resposta.



Fonte: (LI et al., 2013)

3.9 MARCADOR FOTÔNICO

O transdutor óptico proposto na presente tese baseia-se na resposta luminescente de íons lantanídeos integrantes de uma sonda fotônica sintetizada na forma nanoestruturada núcleo-casca. Esta sonda é composta por um núcleo metálico, acoplado plasmonicamente a uma casca com propriedades luminescentes, o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, que funciona como um dispositivo molecular conversor de luz (DMCL). Esta nanoestrutura decora nanotubos de carbono, que atuam como nanosubstrato com dupla funcionalidade: carregar a sonda fotônica e a molécula-alvo, com o objetivo de induzir a proximidade entre a sonda e a cavidade de reconhecimento molecular formada a partir dessas moléculas-alvo. Serão monitoradas alterações na luminescência da sonda, resultado de sinergias envolvendo acoplamento plasmônico-fotônico e vizinhança química, para correlações com a fração ocupada das cavidades do MIP.

3.9.1 Elementos Lantanídeos

Os lantanídeos compreendem 15 elementos químicos do sexto período da tabela periódica ($Z=57$ a 71), caracterizados pelo preenchimento gradativo dos orbitais $4f$, do lantânio ($4f^0$) ao lutécio ($4f^{14}$). As Terras Raras incluem esses lantanídeos mais o escândio ($Z=21$) e o ítrio ($Z=39$), num total de 17 elementos que ocorrem nos mesmos minérios. O estado de oxidação mais estável dos lantanídeos é o $+3$, e com exceção do La^{3+} e Lu^{3+} , todos os lantanídeos neste estado de oxidação possuem subcamada $4f$ incompleta, resultando em propriedades espectroscópicas importantes. As subcamadas exteriores $5s$ e $5p$, que estão totalmente preenchidas e apresentam uma extensão radial maior, promovendo uma “blindagem” aos elétrons $4f$ que resulta em propriedades químicas muito semelhantes entre esses elementos. As principais diferenças entre eles encontram-se nas propriedades físicas, nas propriedades magnéticas decorrente do desemparelhamento de elétrons da subcamada $4f$ e nas propriedades ópticas, permitindo aplicações fotônicas.

A regra de Laporte proíbe transições por dipolo elétrico sem mudança de paridade, como nas transições $f-f$ para os íons lantanídeos, mas esta regra é relaxada quando o íon lantanídeo se encontra na presença de um campo ligante cuja simetria

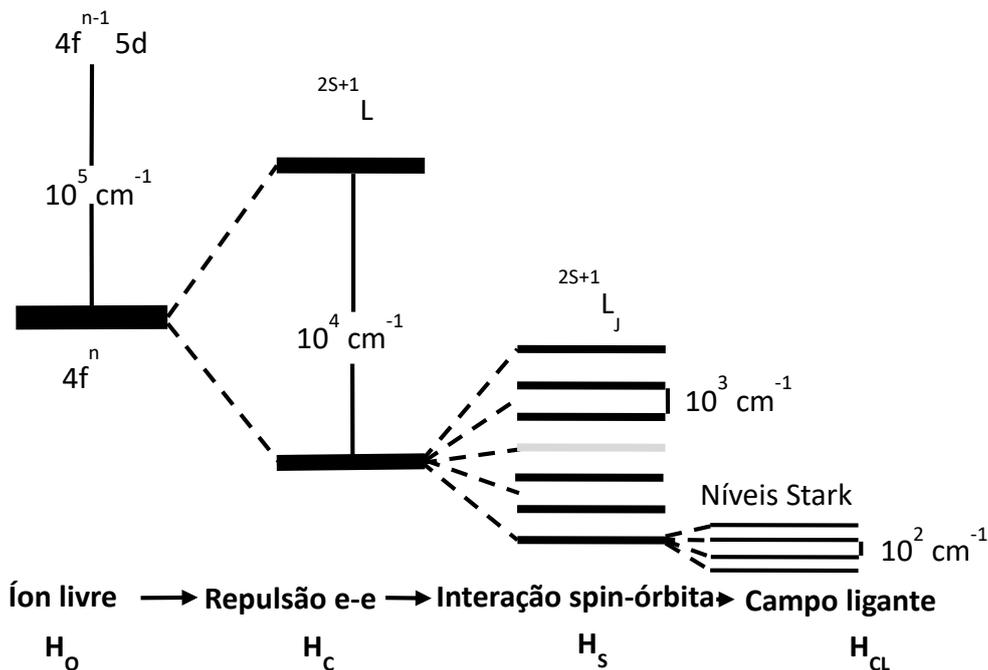
não apresente centro de inversão. Isso ocorre porque a distorção da simetria esférica do íon lantanídeo livre leva a uma mistura de configurações eletrônicas de paridade oposta. A seguir será discutido o processo que leva à quebra de degenerescência dos níveis de energia, com a influência do campo ligante.

São considerados “bons números quânticos” para definir os estados da configuração eletrônica dos orbitais $4f$, o número quântico azimutal L , o número quântico de spin total S , e o número quântico de momento angular J , sendo ($|L-S| \leq J \leq L+S$), resultando nos níveis espectroscópicos $^{2s+1}L_J$ associados a esses estados.

No íon livre, considerando-se apenas o Hamiltoniano de campo central (H_0), os níveis de energia do estado $4f^n$ encontram-se degenerados. A primeira quebra de degenerescência, que dá origem aos termos ^{2s+1}L , é ocasionada pela repulsão coulombiana entre os elétrons do mesmo sistema (H_c), e a quebra de degenerescência seguinte, a qual distingue a energia de cada J , é decorrente do acoplamento spin-órbita (H_{so}).

Ao contrário do íon livre (ambiente de simetria esférica), num ambiente químico, os níveis de energia desdobram-se sob a influência da simetria da vizinhança ao redor do íon. A presença de ligantes, por exemplo, pode induzir a quebra na simetria. Isto acontece devido às cargas dos íons vizinhos, que geram um campo elétrico que interage com os elétrons $4f$ do íon lantanídeo. Este “campo ligante” (H_{CL}) atua removendo a degenerescência dos níveis $^{2s+1}L_J$, dando origem ao fenômeno conhecido como efeito *Stark*, que resulta numa estrutura fina no espectro, dependente diretamente da simetria em torno do íon, o que permite aplicações do uso desses íons como sondas espectroscópicas da estrutura local. Desta forma, sob a influência do campo ligante resultante da vizinhança química, o número quântico J se desdobra devido à quebra de degenerescência dos estados $^{2s+1}L_J$, dando origem a um multiplete de $2J+1$ níveis Stark, quando J é inteiro, ou $(2J+1)/2$ níveis Stark, para J fracionário. Esses últimos, sob efeito de um campo magnético, se desdobram em “dubletos de Kramer” (Efeito Zeeman). A Figura 9 esquematiza o desdobramento desses estados, do íon livre ao efeito do campo ligante, com os níveis Stark.

Figura 9- Representação das interações intra-atômicas e do campo ligante para os íons lantanídeos.



Fonte: autora

Como os orbitais $4f$ são pouco influenciados pelo ambiente químico, a luminescência dos íons lantanídeos em seus compostos resulta em linhas estreitas, decorrentes das transições $f-f$. Alterações no desdobramento e intensidades relativas dessas linhas permitem a exploração das propriedades espectroscópicas destes íons em aplicações importantes na área da fotônica, incluindo marcadores fotônicos para saúde, meio ambiente, entre outros.

Compostos de lantanídeos trivalentes com ligantes orgânicos são considerados Dispositivos Moleculares Conversores de Luz (DMCL) quando apresentam alta eficiência quântica de emissão na região visível. O processo ocorre devido a mecanismos de transferência de energia entre os ligantes orgânicos e o íon central, mecanismo conhecido como efeito antena (LEHN, 1990), em que a energia incidente, geralmente de radiação na faixa do ultravioleta, é absorvida pelo ligante orgânico funcionando como uma antena, e transferida ao íon central, que emite radiação característica na região visível do espectro, vermelho para o caso do Eu^{3+} e verde para o Tb^{3+} (DE SÁ et al., 2000), (MALTA, 1997), inicialmente reportado e estudado por Weissman, quem reportou a forte emissão do íon európio em compostos

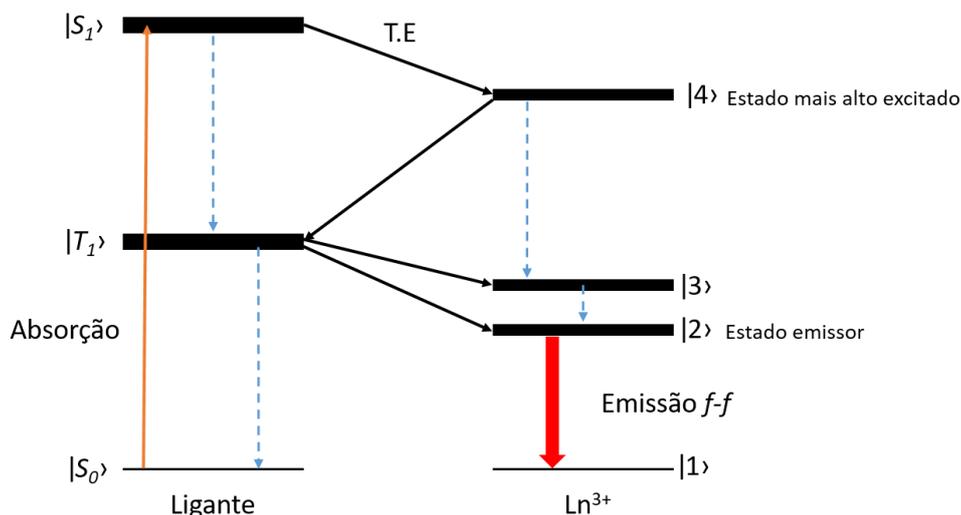
orgânicos, dando início aos estudos de síntese e caracterização de compostos com ligantes orgânicos (WEISSMAN, 1942).

O processo de absorção e emissão com transferência de energia entre o ligante e o metal é mostrado na Figura 10.

O processo começa com a forte absorção de energia pelo ligante, que passa do estado fundamental singlete $|S_0\rangle$ para o estado excitado $|S_1\rangle$. Desta absorção podem ocorrer três processos conhecidos como NIET 'Nonradiative Intramolecular Energy Transfer', através do qual o estado emissor $4f|2\rangle$ pode ser populado:

- i. O estado excitado doador $|S_1\rangle$ transfere energia ao mais alto estado excitado $4f|4\rangle$, que decai não radiativamente populando o estado emissor $|2\rangle$, ou
- ii. O estado mais altamente excitado $4f|4\rangle$ transfere energia de volta ao estado tripleto do ligante $|T_1\rangle$, que transfere energia aos estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$, ou
- iii. O estado $|S_1\rangle$ decai para o estado $|T_1\rangle$, que transfere energia para os estados $|3\rangle$ ou $|2\rangle$ do íon emissor.

Figura 10- Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia nos complexos de lantanídeos.



Nos complexos de lantanídeos, o processo (iii) é geralmente o mais eficiente, já que envolve a transferência de energia do estado tripleto do ligante para o estado excitado do lantanídeo, como mostrado na Figura 10. Para os complexos de Eu^{3+} os estados excitados de interesse são 5D_0 , 5D_1 , 5D_2 , 5D_3 , 5L_6 e 5D_4 , e a emissão observada

é decorrente das transições do estado excitado 5D_0 para os multipletos do estado fundamental 7F_J , com J de 0 a 6, sendo de J=0 a J=4 na região visível do espectro.

3.9.2 Parâmetros de Intensidade

Em 1962, *Judd e Ofelt* apresentaram independentemente um tratamento teórico que permite calcular a contribuição do mecanismo de dipolo elétrico para as intensidades espectrais *f-f* (JUDD, 1962), (PECORARO et al., 2000). Para o íon Eu^{3+} , são utilizadas as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ para a determinação dos parâmetros *Judd-Ofelt* Ω_2 e Ω_4 respectivamente, de acordo com a expressão a seguir:

$$\Omega_\lambda = \frac{3\hbar c^3 A_{0J}}{4e^2 \omega^3 \chi \langle ^7F_J \| U^\lambda \| ^5D_0 \rangle^2}, \quad \text{Equação 9}$$

onde:

\hbar = constante de Planck dividida por 2π ;

c = velocidade da luz no vácuo;

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

e = carga do elétron;

ω =frequência do baricentro da transição

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

n = índice de refração do meio;

$\langle ^7F_J \| U^\lambda \| ^5D_0 \rangle^2$ = elementos da matriz reduzidos das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ (J=2 e 4).

Os coeficientes de emissão espontânea A_{0J} foram calculados utilizando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ como referência, já que não sendo proibida por Laporte por ocorrer através de mecanismo de dipolo magnético, é quase insensível a mudanças no ambiente químico do íon lantanídeo. A expressão utilizada para calcular A_{0J} é mostrada a seguir:

$$A_{0J} = A_{01} \left(\frac{S_{0J}}{S_{01}} \right) \left(\frac{\nu_{01}}{\nu_{0J}} \right). \quad \text{Equação 10}$$

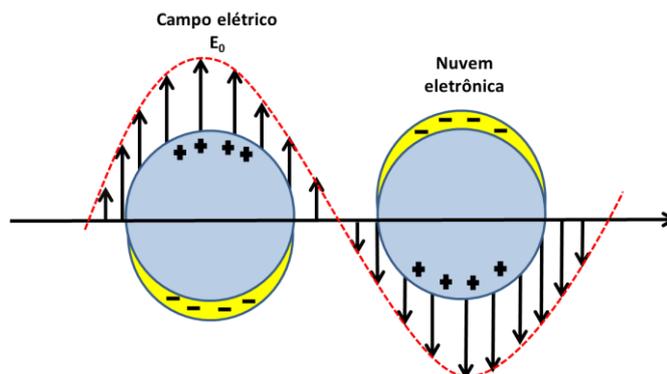
S é a área sob a curva no espectro de emissão e ν é a posição do baricentro da transição, em número de onda. O coeficiente de emissão A_{01} é calculado a partir da expressão a seguir, em que n^3 é a correção do campo local para mecanismos de dipolo magnético num meio com índice de refração n :

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

Os parâmetros citados são calculados a partir da integração das áreas das transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=2$ e 4) do espectro de emissão obtido.

A proposta de transdutor óptico baseado na resposta luminescente dos lantanídeos é aplicada nesta pesquisa no nanomaterial compósito sintetizado, explorando-se interações plasmônicas-fotônicas em sinergia com o ambiente químico, que pode ser alterado com o preenchimento das cavidades de reconhecimento molecular. As interações entre o lantanídeo e as nanopartículas metálicas são conseguidas através do acoplamento plasmônico entre os elétrons $4f$ do Ln^{3+} e os plásmons de superfície nas nanopartículas, decorrentes da oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução do metal, excitados através do campo eletromagnético da radiação incidente. Assim, os elétrons livres induzidos pela radiação eletromagnética oscilam de forma coerente, resultando em uma frequência de ressonância que depende da morfologia e dimensão da nanoestrutura (RYCENGA et al., 2011). Na Figura 11 0 é mostrado um esquema da oscilação coletiva dos elétrons para partículas com morfologia esférica.

Figura 11- Representação fora de escala da oscilação coletiva de elétrons em partículas metálicas esféricas: Oscilação plasmônica.



Fonte: adaptado de (RYCENGA et al., 2011)

3.9.3 Nanopartículas Metálicas

Elementos metálicos como cobre, prata e ouro apresentam configurações eletrônicas com níveis internos s^2 , p^6 , d^{10} completos e um elétron no nível externo fracamente ligado, participando da banda de condução metálica. Estes elétrons podem ser simultaneamente excitados pela luz e provocar a reemissão no comprimento de onda de absorção específico, dando origem às cores metálicas características. Nanopartículas que apresentam dimensões menores que o comprimento de onda da radiação visível permitem que os elétrons livres externos possam oscilar coletivamente, em ressonância com a radiação eletromagnética, comportando-se como plásmons de superfície (TOMA, 2016).

O campo elétrico aplicado (E_0) pode induzir o deslocamento de carga e gerar um dipolo p , dado pelas equações a seguir:

$$p = \epsilon \alpha E_0 , \quad \text{Equação 12}$$

sendo

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m} , \quad \text{Equação 13}$$

R é o raio da partícula, ϵ_0 é a constante dielétrica do vácuo, ϵ_m é a constante dielétrica do meio e ϵ representa a constante dielétrica do metal.

A constante dielétrica do metal também é função da frequência ω . É composta por uma parte real ε_1 e outra imaginária $i\varepsilon_2$, relacionando-se com o índice de refração η e a absorvidade κ , por meio da seguinte equação:

$$\varepsilon = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) = (\eta + i\kappa)^2. \quad \text{Equação 14}$$

A excitação dos plásmons pela radiação eletromagnética pode ser seguida pela dissipação da energia por decaimentos radiativos ou não-radiativos, espalhamentos, transferência de energia ou outras interações com elétrons de espécies da vizinhança química, como os elétrons $4f$ de íons lantanídeos.

De forma geral, as nanopartículas metálicas podem ser classificadas de acordo a morfologia em nanopartículas isotrópicas e anisotrópicas, com propriedades e interações com o campo da radiação eletromagnética diferentes. As nanopartículas isotrópicas apresentam uma morfologia esférica, com propriedades interessantes na faixa de diâmetros entre 1 a 100 nm. As nanopartículas anisotrópicas apresentam morfologias distintas com uma distribuição de diâmetro dependente da estrutura formada (SILVA, 2013).

Os métodos de síntese de nanopartículas metálicas são variados (SHARMA; YNGARD; LIN, 2009), (HYNING; ZUKOSKI, 1998) (JIU et al., 2009). Na metodologia de síntese por via química, para nanopartículas isotrópicas são três componentes comuns em todos os procedimentos encontrados: o precursor metálico, um agente redutor e um agente estabilizante. A morfologia final da nanopartícula depende do número de defeitos geminados presentes no coloide inicial, o que também será refletido na distribuição de tamanho das nanopartículas formadas.

3.9.4 Nanotubos de Carbono

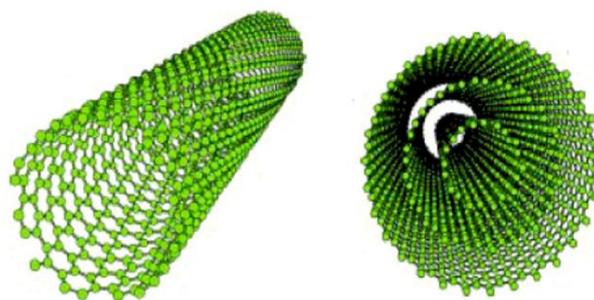
Nanotubos de carbono são materiais carbonáceos sintéticos que, como os fullerenos, apresentam ligações híbridas sp^2 mais fortes no plano quando comparada à ligação sp^3 , o que resulta em propriedades de resistência significativas quando comparadas com outros materiais. Os nanotubos de carbono apresentam uma estrutura similar ao fulereno, mas formado por uma ou mais estruturas tubulares concêntricas, podendo ou não ter as extremidades fechadas por meia molécula de

fulereno. Na literatura, é possível encontrar com maior frequência os nanotubos abertos nas extremidades.

O interesse por pesquisas envolvendo nanotubos de carbono não parou de crescer depois do trabalho realizado por Iijima em 1991, quando foram observados por microscopia eletrônica de transmissão, como um novo material carbonáceo descrito como tubos de agulha finitos, sintetizados pelo método de evaporação por descarga em arco com eletrodos de grafite numa atmosfera de hélio. O método era similar à síntese de fulerenos, resultando em estruturas de microtubos com $\sim 1 \mu\text{m}$ de comprimento e diâmetros variando de 4 a 30 nm (IIJIMA, 1991). É importante mencionar que há evidências na literatura de que a síntese de nanofilamentos é na verdade o primeiro indício de que nanotubos de carbono já haviam sido obtidos desde 1958, como produtos da decomposição térmica de hidrocarbonetos com catalisadores gasosos (BHUSHAN, 2004), e neste contexto, desde 1889 já havia sido depositada a primeira patente na área de síntese de estruturas carbonáceas. Mas é o ano de 1993 que realmente se considera como o da primeira síntese de nanotubos de parede simples (SWCNT, *single-walled carbon nanotubes*), simultaneamente por Iijima (IIJIMA; ICHIHASHI, 1993) e por Bethune (BETHUNE et al., 1993), e a partir destes trabalhos e com o desenvolvimento de microscópios de resolução atômica, que a pesquisas em nanomateriais carbonáceos vêm crescendo exponencialmente e consolidando a área da nanotecnologia do carbono (BHUSHAN, 2004).

Estruturalmente, os nanotubos de carbono podem ser classificados em função das paredes concêntricas, sendo nanotubos de carbono de parede simples, SWCNT (*single-walled carbon nanotubes*), com um átomo de espessura, e os nanotubos de carbono de parede múltipla, MWCNT (*multi-walled carbon nanotubes*), com acoplamentos entre as camadas concêntricas, representados esquematicamente na Figura 12 (ZARBIN, 2007).

Figura 12- Representação esquemática dos nanotubos de carbono (a) de parede simples e (b) de parede múltipla.

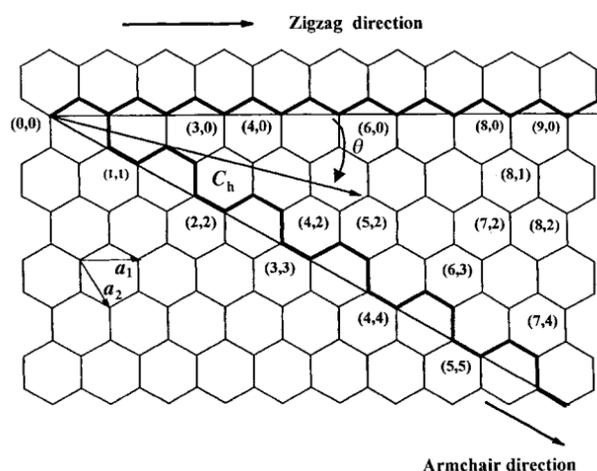


Fonte: (ZARBIN, 2007)

As propriedades físico-químicas dos nanotubos de carbono dependem de como o plano cristalino que os constitui se orienta durante o crescimento, sendo assim definida a quiralidade. A quiralidade está relacionada com a maneira como os hexágonos estão arranjados ao longo do tubo, e é definida por um vetor quiral $C_h = na_1 + ma_2$, sendo a_1 e a_2 vetores unitários representados na folha de grafeno e n e m são número inteiros que definem a direção x e y na camada de grafeno (RAO et al., 2001), como é mostrado na Figura 13, resultando assim em três tipos de quiralidade: *armchair*, *zig-zag* e *quiral* ou diagonal (HARRIS, 2004). Na Figura 14 são mostradas as três representações de acordo a sua quiralidade.

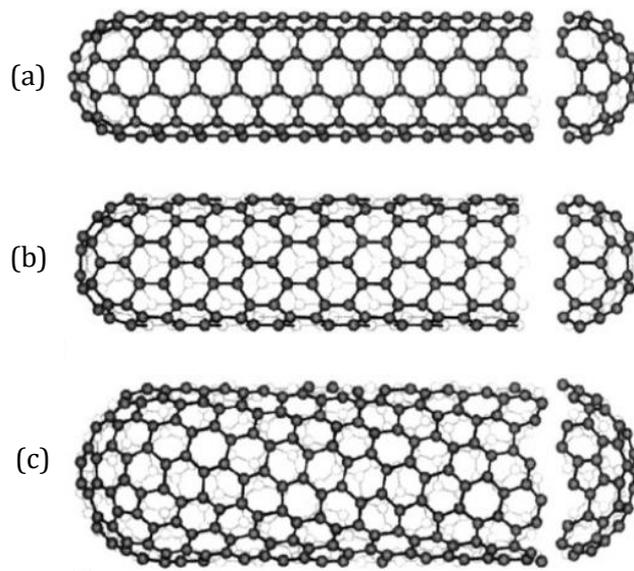
O ângulo quiral nos nanotubos tipo *zig-zag* e *armchair* tem valores de 0° e 30° respectivamente e refere-se ao arranjo de hexágonos ao redor da circunferência do tubo, enquanto que para os nanotubos tipo *quiral*, está relacionado à disposição helicoidal ao longo do eixo do nanotubo com um ângulo entre 0 e 30° .

Figura 13- Representação do vetor quiral C_h .



Fonte: (RAO et al., 2001).

Figura 14- Representação dos tipos de nanotubos (a) armchair, (b) zig-zag, (c) quirál.



Fonte: (HARRIS, 2004)

As propriedades elétricas dos nanotubos são dependentes da quiralidade, devido à influência na posição das bandas de valência e condução do nanotubo, o que resulta em um comportamento metálico ou semicondutor. Assim, apenas os nanotubos com valores de $n-m$ igual a zero ou múltiplo de 3 apresentam caráter metálico, ou seja, os nanotubos tipo *armchair* apresentam este caráter condutor, enquanto que os nanotubos *zig-zag* e os *quirais* apresentam caráter semicondutor, com exceção dos que possuem $n-m$ múltiplo de 3.

Para os nanotubos de parede múltipla (MWCNT), é apresentado um comportamento metálico e semicondutor devido ao acoplamento das camadas, das diversas quiralidades e a variedade de dimensões existentes em um único tubo. Na literatura é encontrado que existe a possibilidade de que apenas a camada mais externa seja responsável pelas propriedades elétricas, causando um gap menos pronunciado quando comparados aos nanotubos de parede simples.

Em relação às propriedades mecânicas, a alta razão de aspecto e a baixa fração de defeitos estruturais fornecem aos nanotubos excelente resistência à tração, módulo de Young e flexibilidade, considerando também que a ligação C-C com hibridização sp^2 é considerada como a ligação mais forte da natureza.

4 EXPERIMENTAL

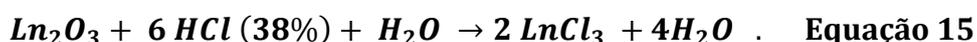
Os reagentes utilizados nas diferentes sínteses foram da Sigma-Aldrich, conforme a lista abaixo:

- Nitrato de prata, AgNO_3 (99%),
- Borohidreto de sódio, NaBH_4 (98%)
- Citrato monobásico de sódio, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$ (99%),
- Óxido de európio, Eu_2O_3 (99,5%),
- 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona, (btfa) (99%),
- 2,2-bipiridina (99%)
- Ácido metacrílico, $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ (99%)
- Etilenoglicol dimetracrilato, $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ (98%)
- Peroxido de Benzoila, $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_4$
- Cafeína, $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_2$
- Glutamina, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$
- Serina, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_3$

Os nanotubos de parede múltipla (MWCNT) utilizados neste trabalho foram produzidos e gentilmente cedidos pela indústria coreana CNT Co. Ltd., e apresentam diâmetros na faixa de 10-70 nm, comprimentos de 8-20 μm e pureza de 90%.

4.1 SÍNTESE DO COMPLEXO DE EURÓPIO: $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$

Para a síntese do complexo, a metodologia foi adaptada de (DE SÁ et al., 2000). Preparou-se uma solução de cloreto de európio (EuCl_3) a partir do óxido correspondente, Eu_2O_3 , como descrito a seguir: foram adicionados 5 mL de uma solução de HCl (38%) a 1 mmol de óxido de lantanídeo (0,258 g no caso do Eu_2O_3) e 20 mL de H_2O deionizada, sob agitação e aquecimento (70 °C). Em seguida, foram realizadas várias evaporações monitorando-se o pH, sempre se adicionando água deionizada após cada evaporação (até quase secagem), controlando o pH da solução entre 5 e 6. A reação de formação do cloreto de lantanídeo é de simples troca, havendo substituição dos oxigênios pelos íons cloreto:

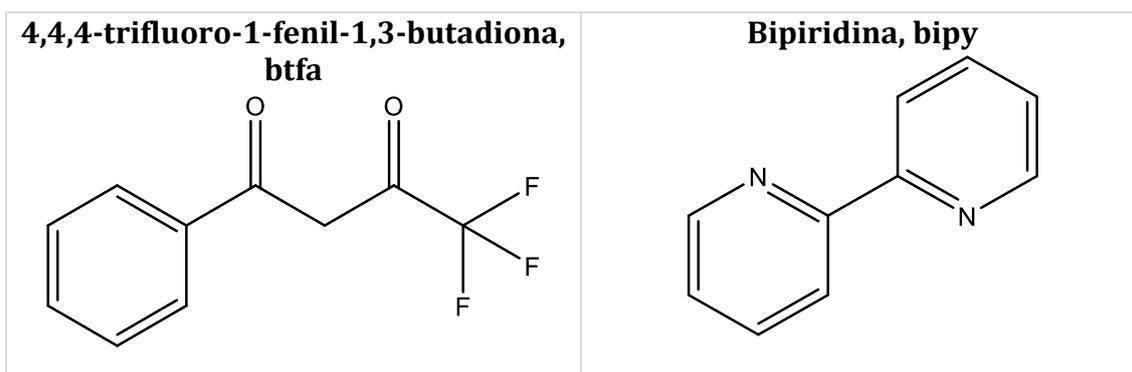


Em seguida, 10 mL da solução etanólica de cloreto de európio foi aquecida até 60 °C sob agitação num balão de três saídas num sistema de refluxo. Adicionou-se 5 mL de uma solução etanólica do ligante 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (btfa) (Figura 15) com concentração necessária para reagir na proporção molar de 3:1 com todo o lantanídeo presente na solução. Após a adição do ligante btfa, adicionou-se de forma lenta 5 mL da solução etanólica do ligante secundário bipyridina (bipy) (Figura 15) com concentração necessária para reagir na proporção molar de 1:1 como o íon metálico, completando a primeira esfera de coordenação do complexo, e impedindo a coordenação de moléculas de água, para evitar supressões de luminescência via osciladores O-H nos processos fotônicos.

Após a adição dos ligantes, foi controlado o pH da solução em 6, adicionando-se trietilamina para retirar o próton ácido dos ligantes btfa e permitir a coordenação como os íons Ln^{3+} . O sistema permaneceu em refluxo durante aproximadamente 12 horas com temperatura aproximada de 60°C.

Finalmente, todo o solvente é evaporado, obtendo-se pequenos cristais amarelados, que são lavados múltiplas vezes em etanol.

Figura 15. Ligantes usados para a síntese do complexo de európio.



Fonte: autora

4.2 PURIFICAÇÃO DOS NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDE MÚLTIPLA

Os nanotubos de parede múltipla comerciais apresentam resíduos de catalisadores, e foram lavados com uma solução de HCl 37% e colocados em ultrassom por 60 minutos. Esta mistura foi deixada por 24 h. Posteriormente foram realizadas múltiplas lavagens com H₂O deionizada até se atingir um pH de 6-7. Finalmente foram sedimentados e secos.

4.3 SÍNTESE DO MARCADOR FOTÔNICO: CNT@AgNP@DMCL

A síntese do marcador fotônico foi realizada em duas etapas, a primeira delas envolve a síntese das nanopartículas de prata na superfície dos nanotubos de carbono e na segunda etapa é adicionado o complexo de európio à dispersão obtida anteriormente.

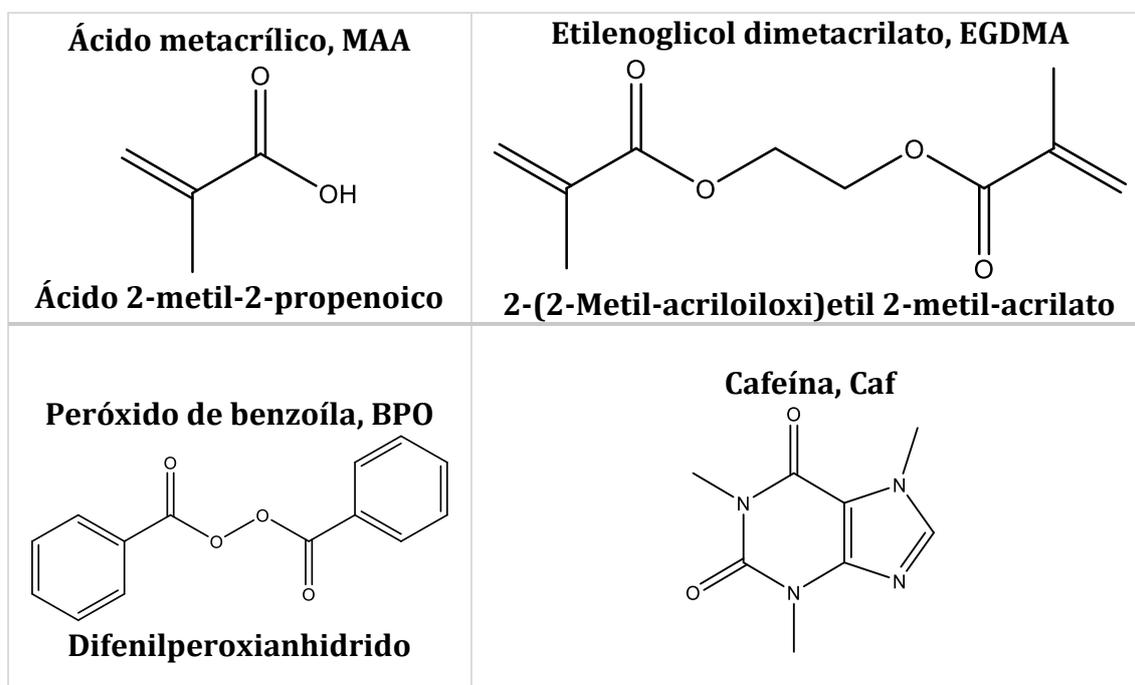
A síntese *in situ* na primeira etapa foi realizada por via química, assim, em um béquer foram adicionados 10 mL de AgNO₃ 1 mmol L⁻¹ e 0,5 mg de nanotubos de carbono (CNT), e a mistura foi dispersa em banho de ultrassom por 30 minutos. Em outro béquer, foram adicionados como agente redutor e agente estabilizante 20 ml de NaBH₄ 2 mmolL⁻¹ sob agitação e em banho de gelo, e posteriormente a solução de AgNO₃/CNT foi adicionada a este béquer contendo o agente redutor. A reação foi mantida por 1h sob agitação, até se obter uma coloração amarelo-dourada. O nanomaterial disperso foi armazenado para uso posterior.

Na segunda etapa, foram dissolvidos 15 mg de $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ em 5 mL de etanol (constante dielétrica, $\epsilon=30$) e posteriormente adicionados ao material aquoso (constante dielétrica, $\epsilon=80$) obtido na primeira etapa. O nanomaterial foi obtido por co-precipitação durante 48 horas. O material sólido obtido foi separado, caracterizado e armazenado para uso posterior como CNT@AgNP@DMCL , foi analisado o sobrenadante resultante por Uv-vis e não foram encontradas as bandas de absorção das nanopartículas metálicas e do complexo de lantanídeo, demonstrando assim, a co-precipitação total do marcador fotônico.

4.4 SÍNTESE DOS POLÍMEROS MOLECULARMENTE IMPRESSOS

Os polímeros molecularmente impressos foram sintetizados pelo método de polimerização por precipitação. Como monômero foi utilizado ácido metacrílico (MAA), como reticulador o dimetacilato de etilenoglicol (EGDMA), como iniciador o peróxido de benzoíla (BPO) e etanol como solvente. As estruturas químicas são mostradas na Figura 16.

Figura 16- Estruturas químicas usadas na síntese do MIP.



Fonte: autora

4.4.1 Polimerização sem a molécula-alvo: NIP

Na reação convencional de polimerização 5 mmols de MAA (390 μ L) foram adicionados a 25 mL etanol num balão reacional sub aquecimento (65 °C) e agitação magnética constante durante 10 minutos, logo foram adicionados 30 mmols de EGDMA (6 mL) e finalmente 0.05 mmol (12 mg) de BPO. A reação foi mantida sub aquecimento e agitação durante 24 h e posteriormente o produto foi retirado, centrifugado e lavado para posterior análise. Foi obtido um produto na forma de pó com coloração branca para todos os materiais sintetizados, com exceção do polimerização sobre os nanotubos de carbono, onde se obteve um pó com coloração cinza.

Na reação de polimerização com a presença do marcador fotônico CNT@AgNP@DMCL, 800 mg (5 mL) do marcador foram adicionados a 25 mL de etanol num balão de reação sub aquecimento e agitação durante 10 minutos e em seguida o procedimento anteriormente descrito foi seguido.

4.4.2 Polimerização com a molécula-alvo: MIP

Na reação de polimerização convencional 5 mmol de MAA (390 μ L) foram adicionados a 25 mL etanol num balão reacional sub aquecimento (65 °C) e agitação magnética constante durante 10 minutos. Em seguida foram adicionados 1 mmol (195 mg) de cafeína e homogeneizados durante 30 minutos, logo foram adicionados 30 mmol de EGDMA (6 mL) e finalmente 0.05 mmol (12 mg) de BPO. A reação foi mantida sub aquecimento e agitação durante 24 h e posteriormente o produto obtido de coloração branca e na forma de pó foi retirado, centrifugado e lavado para posterior análise.

Na reação de polimerização com a presença do marcador fotônico CNT@AgNP@DMCL, 800 mg (5 mL) do marcador foram adicionados a 25 mL de etanol num balão de reação sub aquecimento e agitação durante 10 minutos e posteriormente adicionado o MAA, 5 mmols (390 μ L) e 1 mmol (195 mg) de cafeína e homogeneizados durante 30 minutos. Em seguida, foi realizado o procedimento descrito anteriormente e foi obtido um produto sólido na forma de pó e com

coloração branca. Na Tabela 2, são mostradas as condições molares para a reação de polimerização e a respectiva nomenclatura usada.

Tabela 2- Quantidades usadas dos reagentes de síntese para obtenção de todos os materiais poliméricos obtidos.

Amostra	MAA mmol	EDGMA mmol	BOP mmol	Caf mmol	MF mL	CNT mg
PMAA NIP	5	30	0.05			
PMAA MIP	5	30	0.05	1		
NIP CNT@PMA	5	30	0.05			0.5
MIP CNT@PMA	5	30	0.05	1		0.5
MF@PMAA NIP	5	30	0.05		5 (800 mg)	
MF@PMAA MIP	5	30	0.05	1	5 (800 mg)	

4.4.3 Processo de extração da molécula alvo (cafeína)

O processo de extração foi realizado mediante um sistema soxhlet, utilizando-se como solvente uma solução de metanol e ácido acético na proporção 9:1 (v/v). A retirada da molécula de cafeína foi monitorada por análise UV-vis a cada processo de extração. Concluído o processo de extração, o material foi seco e armazenado.

4.5 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS

4.5.2 Difração de Raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram registrados na faixa de 10° a 90° com um passo de 0,5°, em um Difratômetro PANalytical X'pert-pro, utilizando-se radiação CuK α ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$). Para realizar a análise dos nanomateriais, as amostras foram dispersas em etanol e depositadas em substratos de vidro em várias camadas. Para os complexos de lantanídeos e nanotubos de carbono, foram realizadas medidas em porta-amostra de vidro.

As medidas dos nanomateriais foram realizadas em ângulo rasante e geometria Bragg-Brentano, com o intuito de diminuir a interferência do substrato. Com esta geometria, o feixe de radiação monocromática incide na amostra que está rotacionada no ângulo θ , enquanto os dados são coletados no detector que se movimenta em 2θ .

As medidas foram realizadas na Universidad Nacional de Colômbia, no Departamento de Física, pelo Professor David Landinez.

4.5.3 Espectroscopia de absorção no Ultravioleta-Visível

As medidas de absorção da região UV-Vis foram realizadas em fase líquida com amostras em cubetas de quartzo, utilizando-se um espectrofotômetro PerkinElmer modelo Lambda 650. A faixa de absorção analisada foi de 200 a 700 nm, e a contribuição do solvente (água ou etanol) foi subtraída utilizando-se o solvente como referência no momento da aquisição do espectro. As medidas foram realizadas na Central Analítica do Departamento de Química Fundamental (DQF) da UFPE.

4.5.4 Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS)

As medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz (DLS), para as nanopartículas metálicas antes da deposição do complexo de lantanídeo, foram obtidas em equipamento Zetasizer Nano-ZS, com laser de comprimento de onda de 633nm, sob um ângulo de espalhamento de 90° e temperatura de 25°C . As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário do CETENE e são mostrados no Anexo E.

4.5.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas em microscópio Tecnai com uma tensão de 200 kV e filamento emissor LaB_6 e em um microscópio Morgagni operando em 100 kV e filamento de tungstênio. As amostras foram depositadas na fase líquida em grades de cobre recobertas com filme de carbono (Holey Carbon) e secadas antes das análises. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário do CETENE.

4.5.6 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A caracterização morfológica por MEV foi realizada num equipamento MIRA3 LMH Schottky FE-SEM (Tescan) utilizando uma aceleração de 110 kV sob diferentes magnificações. As amostras sólidas (4 mg) foram dispersas em álcool isopropílico (2 mL) e depositadas (1 μ L) em substrato vítreo, previamente lavado.

As medidas foram realizadas no Departamento de Física (DF) da UFPE.

4.5.7 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um equipamento PerkinElmer precisely modelo spectrum 400 com um cristal de ZnSe. Os espectros foram registrados na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} após 64 varreduras, com uma resolução espectral de 5 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no Laboratório de Combustíveis (LAC) do Departamento de Engenharia Química (DEQ) da UFPE.

4.5.8 Análises Termogravimétricas (TGA)

Os termogramas das amostras foram obtidos no equipamento TGA-50H (Shimadzu), sob atmosfera de Nitrogênio (50 mL/min) com uma taxa de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na faixa de temperatura de 25 $^{\circ}\text{C}$ até 900 $^{\circ}\text{C}$. As amostras foram analisadas em panelinhas de platina. As medidas foram obtidas no nosso laboratório, LandFoton (DQF-UFPE) e os termogramas obtidos para as amostras utilizadas são mostrados no Anexo G.

4.5.9 Porosimetria e Isotermas de adsorção de nitrogênio

Áreas superficiais BET e Langmuir, volume e tamanho de poro foram obtidas a partir das isotermas de adsorção de nitrogênio a 77 K usando um porosímetro ASAP 2600 da Micromeritics. As amostras foram submetidas a degaseificação a 150 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas antes da realização das medidas. As medidas foram realizadas no Laboratório Multiusuário do CETENE.

4.5.10 Espectros de Luminescência e tempo de vida

Na aquisição dos espectros de excitação, emissão e medidas de tempo de vida, foram utilizados os equipamentos descritos a seguir:

- Espectrofluorímetro Fluorolog FL1039/40 (Horiba Jobin-Yvon) com duplo monocromador e grade de 1200 linhas/mm, acoplado a um espectrômetro de emissão TRIAX 320 (Horiba Jobin-Yvon) com grade de 1200 linhas/mm, resultando numa resolução espectral de 0,06 nm, acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu R928P.

- Fluorímetro ISS K2, com lâmpada de xenônio pulsada para espectros de excitação, emissão e medidas de tempo de decaimento.

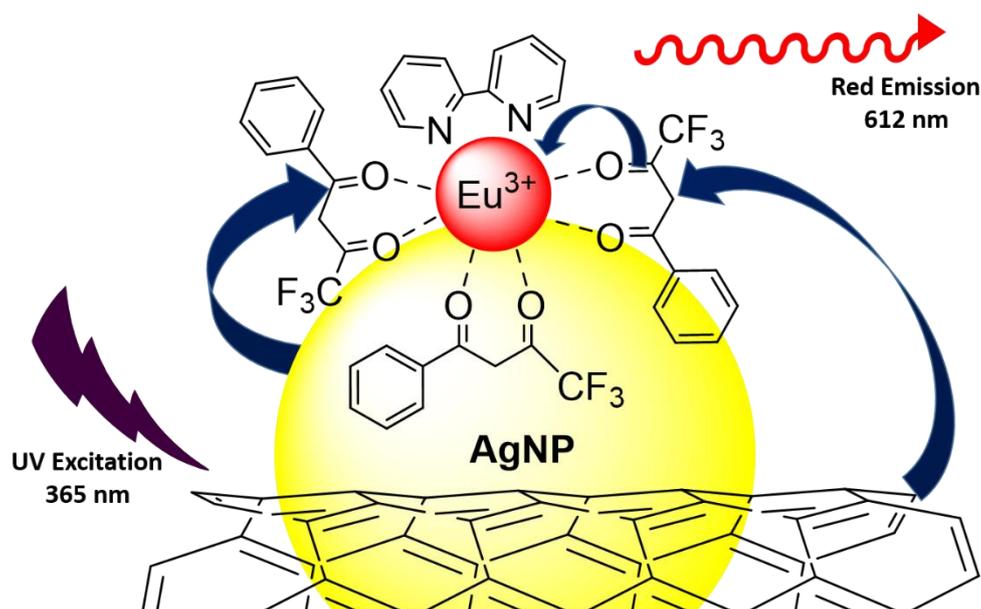
Para as amostras analisadas em solução, utilizou-se uma cubeta de quartzo. As amostras sólidas foram depositadas em fitas de carbono, e as medidas foram realizadas no laboratório BSTR (DQF-UFPE).

4.5.11 Reconhecimento molecular da cafeína

Os testes de reconhecimento molecular foram realizados em sistemas heterogêneos, colocando 10 mg do MIP/NIP sintetizados e 5 mL da solução de cafeína (50 mg/L), previamente preparada. A mistura foi submetida a agitação mecânica (140 rpm) em equipamento shaker a 25 °C durante 12 horas. Logo após, foram centrifugadas e filtradas para posterior análise, tanto o sobrenadante quanto o sólido polimérico.

Foi realizada uma curva de calibração da solução de cafeína com 6 concentrações diferentes e lidas por UV-vis.

5 SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO MARCADOR FOTÔNICO (MF) CNT@Ag@DMCL



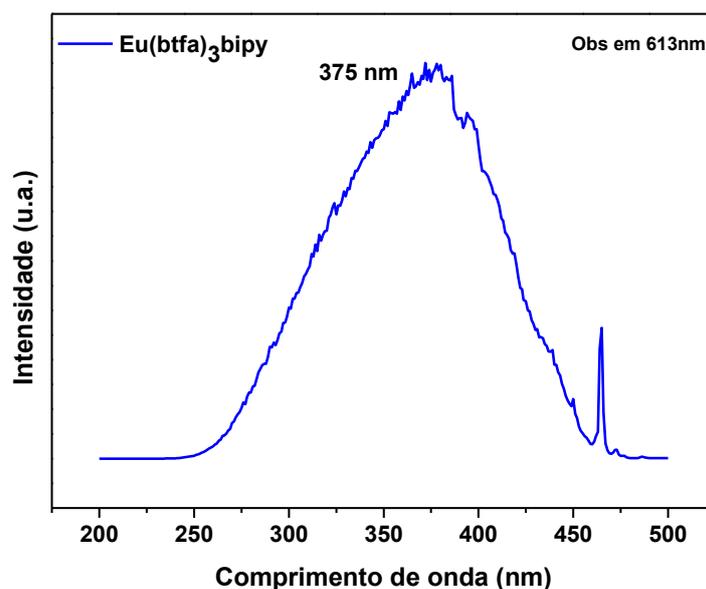
Fonte: autora

5.1 COMPLEXO DE EURÓPIO: $\text{Eu}(\text{Btfa})_3\text{Bipy}$

Apesar da enorme variedade de ligantes disponíveis para complexação com os íons lantanídeos trivalentes, o ligante 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butadiona (btfa) foi escolhido por apresentar as excelentes propriedades como antenas, que resultam em complexos que funcionam como dispositivos moleculares conversores de luz (DMCL) bastante eficientes, já caracterizados e aplicados como parte ativa de dispositivos em nosso Grupo. Da mesma forma, a bipyridina (bipy) vem sendo utilizada nesses complexos como ligante secundário para se completar a primeira esfera de coordenação do complexo, evitando presença de osciladores -OH que comprometem a eficiência dos mesmos para aplicações fotônicas.

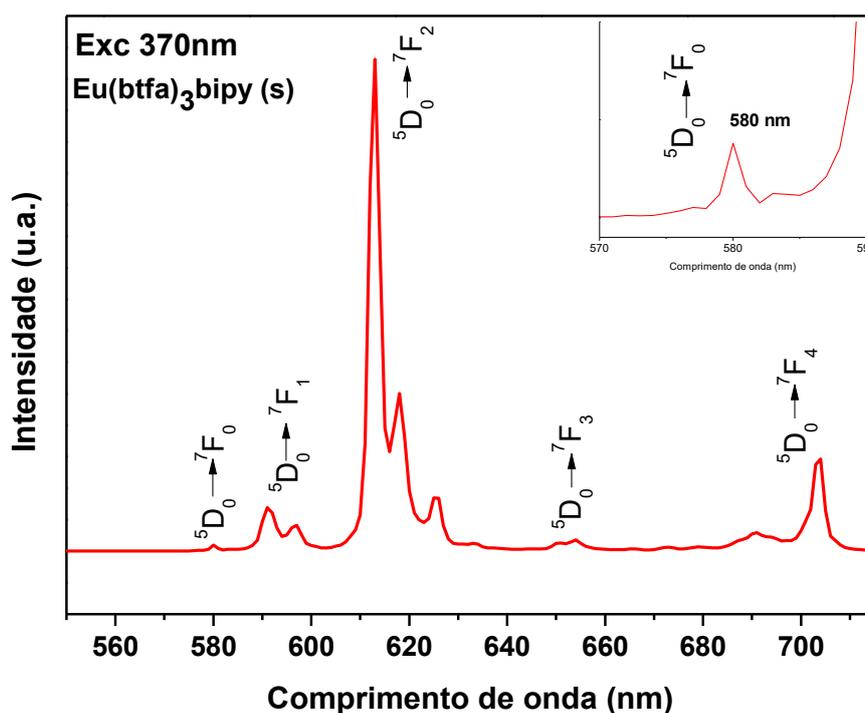
A caracterização espectroscópica através dos espectros de excitação e emissão dos complexos de lantanídeos fornecem informações importantes sobre o mecanismo de transferência de energia entre os ligantes e o íon central. Este mecanismo, conhecido como efeito antena, é explorado na preparação de dispositivos fotônicos de alta eficiência, conhecidos como DMCL (MALTA, 1997). Na Figura 17 é mostrado o espectro de excitação do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ registrado na faixa de 200-500 nm, monitorando-se a transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon Eu^{3+} , com máximo de emissão em 612 nm. O espectro mostra uma banda larga com um máximo de excitação em 370 nm, atribuída à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ correspondente ao ligante orgânico btfa, utilizado como antena. Observa-se também uma emissão mais fina em 473 nm, transição $f-f$ resultado da excitação direta do íon Eu^{3+} . O mecanismo de transferência de energia ocorre eficientemente neste complexo, envolvendo a excitação através do ligante, observada pela banda larga no espectro de excitação, e luminescência do íon central, observada no espectro de emissão.

Figura 17- Espectro de Excitação do complexo sólido $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ monitorando a transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ em 613 nm.



O espectro de emissão mostrado na Figura 18 foi registrado de 400-710 nm, sob excitação em 370 nm, máximo da banda de excitação associada ao ligante, garantindo assim que a luminescência observada ocorre através do efeito antena no complexo como DMCL. As transições eletrônicas $f-f$ características do Eu^{3+} , ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ ($j=0-6$), são observadas de $j=0-4$ nesta faixa espectral.

Figura 18- Espectro de emissão do complexo sólido $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ excitando em 370 nm.



A simetria local do íon influencia os desdobramentos Stark resultantes da quebra de degenerescência $(2J+1)$ dos multipletes $^{2S+1}L_J$ do lantanídeo e, para o multiplete 7F do estado fundamental do Eu^{3+} , conforme observado no espectro de emissão da Figura 18, são percebidas duas componentes na transição do 5D_0 para o nível 7F_1 , quatro para o nível 7F_2 , duas para o nível 7F_3 e duas para o nível 7F_4 , no lugar de 3, 5, 7 e 9 linhas respectivamente. A resolução espectral do equipamento utilizado pode também dificultar a separação das linhas. Já a presença de uma única linha na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, pode indicar que os íons Eu^{3+} encontram-se em sítios de mesma simetria. Desta forma, não havendo limitações impostas pela resolução utilizada, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ pode funcionar como uma excelente sonda espectroscópica da vizinhança em torno do íon.

As transições do nível 5D_0 para os níveis $^7F_{0,3,5}$ do íon Eu^{3+} são proibidas tanto por mecanismos de dipolo elétrico quanto por dipolo magnético, e geralmente aparecem muito fracas no espectro de emissão. A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, observada na Figura 18 em 580 nm, ocorre por mecanismo de dipolo elétrico puro, e indica que o íon Eu^{3+} encontra-se em sítio sem centro de inversão, usualmente com simetrias C_n , C_{nv} e C_s , e como dito anteriormente, a presença de um único pico indica que não há variação do ambiente químico em torno do íon (BINNEMANS, 2015).

A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ocorre por mecanismo de dipolo magnético, não sendo, portanto, proibida pela Regra de Laporte, e assim sua intensidade não depende do ambiente químico e da simetria do complexo. Por este motivo, esta transição, observada na Figura 18 em 595 nm, é tomada como referência para o cálculo dos parâmetros espectroscópicos, pois pode ser considerada com intensidade constante, reduzindo assim problemas extrínsecos nos cálculos, como alinhamento e outros parâmetros instrumentais (BINNEMANS, 2015).

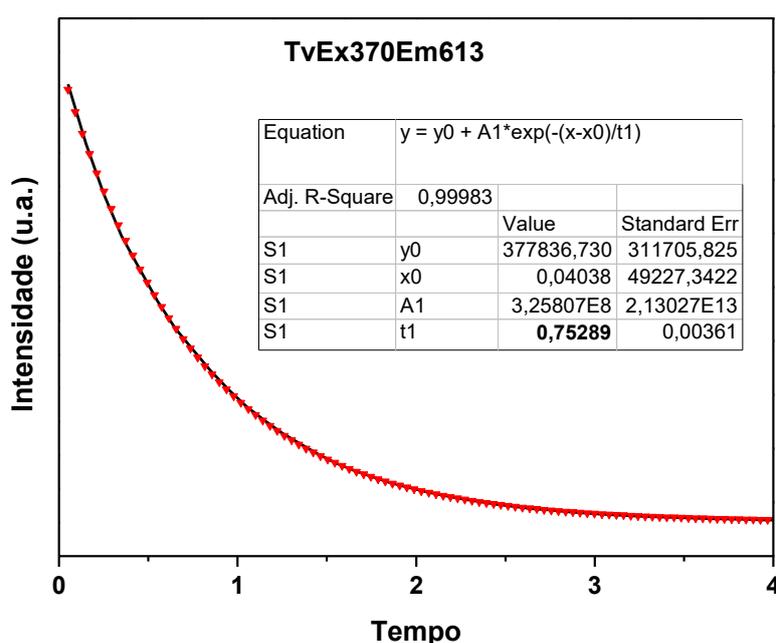
A transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ do Eu^{3+} ocorre por mecanismo de dipolo elétrico forçado, sendo observada em 613 nm e responsável pela coloração predominantemente vermelha da luminescência desse íon. É considerada uma transição *hipersensitiva* ou *hipersensível*, dependendo muito da vizinhança química em torno do íon, e por tanto muito útil para analisar a possível alteração causada por moléculas externas ao íon.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ é observada em 650 nm com uma intensidade muito fraca por ser uma transição proibida tanto por dipolo elétrico quanto por dipolo magnético como dito anteriormente, sendo observada somente pela mistura de J pela perturbação do campo cristalino.

A transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, observada em 703 nm na Figura 18, também ocorre por dipolo elétrico forçado, como a ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, sendo bastante sensível ao ambiente químico, embora não seja considerada como uma transição hipersensível (Binnemans, 2015).

O tempo de vida da luminescência partindo do nível 5D_0 do Eu^{3+} no complexo sintetizado foi medido monitorando-se a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. A curva de decaimento do nível 5D_0 é mostrada na Figura 19, para a qual foi realizado um ajuste exponencial de primeira ordem, encontrando-se um coeficiente de correlação de 0.999. O tempo de vida calculado foi de 0,75 ms, significativo para complexos com ligantes β -dicetonados. Na literatura podem ser encontrados tempos de 0,80 ms para sistemas equivalentes (MOJICA-SANCHEZ, 2013) ou inclusive tempos de vida menores, de 0,51 ms para sistemas semelhantes (DIVYA; REDDY, 2013), e 0,30 ms para complexos ligados com água na segunda esfera de coordenação ($\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$) (BIJU et al., 2014).

Figura 19- Ajuste exponencial da curva de decaimento do nível 5D0 para o complexo sólido $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$, excitando em 370 nm e monitorando em 613nm.



As medidas obtidas a partir do espectro de emissão e da curva de decaimento do estado excitado permitiram determinar parâmetros espectroscópicos importantes, como os parâmetros de intensidade Ω_2 e Ω_4 , taxas de decaimento radiativo (A_{rad}) e não-radiativo (A_{nrad}), dados sobre a população do estado excitado e a eficiência quântica de emissão (η), definida como $\eta = A_{rad} / (A_{rad} + A_{nrad})$. Na Tabela 3 são mostrados estes parâmetros.

Tabela 3- Parâmetros espectroscópicos calculados para o complexo sólido Eu(btfa)₃bipy.

Complexo	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-20} cm^2)	A_{rad}	A_{nrad}	τ (ms)	η (%)
Eu(btfa)₃bipy	15,34	5,34	658,89	669,32	0,75	49,60

Dentre os parâmetros acima mostrados, a taxa de decaimento radiativo (A_{rad}) é indicativa da eficiência de inclusão dos ligantes na esfera de coordenação do íon central. O valor calculado é um pouco menor que a taxa não radiativa (A_{nrad}), indicando a probabilidade da existência de água de cristalização no complexo, aumentando as perdas não radiativas via osciladores O-H. A eficiência quântica calculada foi próxima de 50 %, havendo na literatura outros sistemas β -dicetonados com rendimentos em torno de 40 % (DIVYA; REDDY, 2013), (DE MELLO DONEGÁ et al., 1999).

5.2 COMPÓSITO HÍBRIDO NANOESTRUTURADO: CNT@AgNP@DMCL

Para a preparação do compósito híbrido, foi traçada a seguinte metodologia: foi feita a nucleação e crescimento *in situ* das nanopartículas de prata sobre os MWCNT por reação de redução simples e posterior adição do DMCL, o complexo Eu(btfa)₃bipy disperso em etanol, resultando no nanomaterial trifásico CNT@Ag@Eu³⁺.

Para a nucleação e crescimento *in situ* de AgNP sobre os CNTs, foi tomado como ponto final a coloração amarela da formação das AgNP, resultando na dispersão CNT/Ag, e logo em seguida foi adicionado o complexo disperso em etanol e por co-precipitação foi obtido o compósito híbrido com a preservação da luminescência, como mostra a Figura 20.

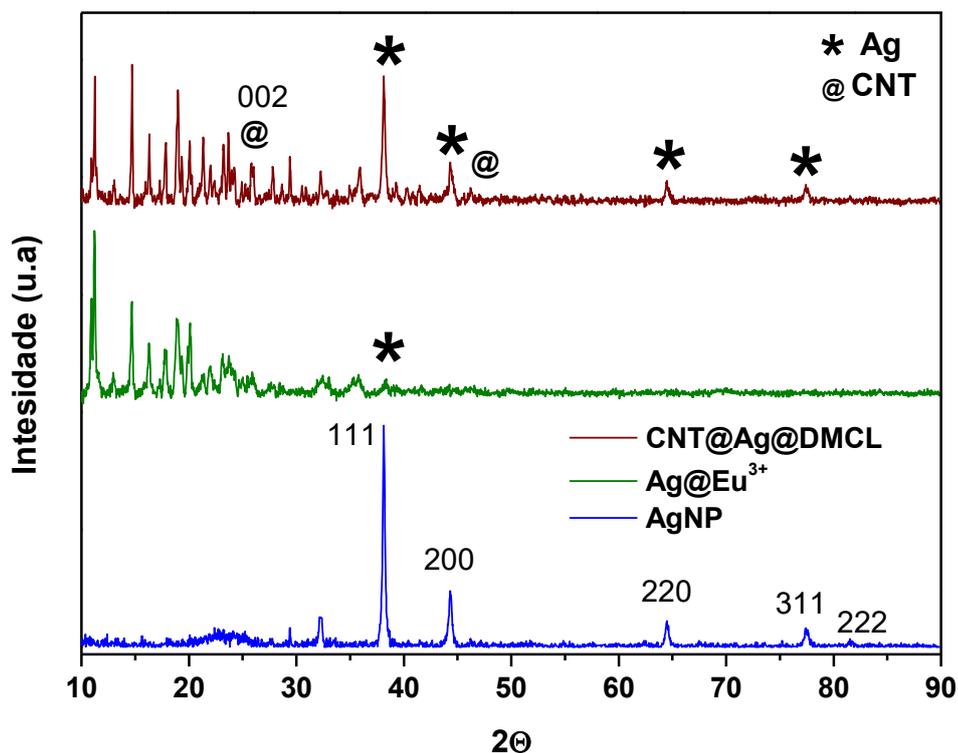
Figura 20- Compósito híbrido nanoestruturado em solução etanólica: CNT@AgNP@DMCL (sob excitação UV-A à direita).



Fonte: autora

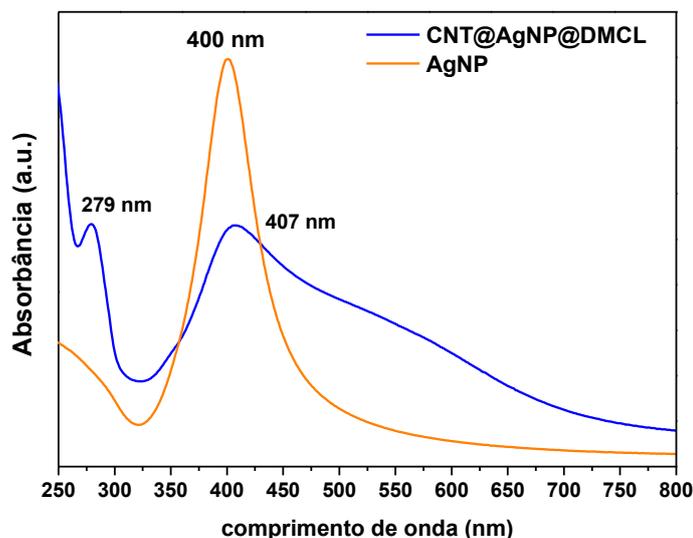
O difratograma de raios-X do compósito híbrido CNT@AgNP@DMCL é mostrado na Figura 21, onde é possível observar os picos de difração em ângulos inferiores a 30° referentes ao complexo de európio policristalino, como observado para o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ puro (Apêndice A). São observados também os dois picos de difração dos nanotubos de carbono em ângulos 2θ de 26° e 45° , identificados com o símbolo @. O pico em 26° está relacionado com o plano [002] de materiais grafiticos, identificados apesar das baixas intensidades (LEI et al., 2014). É possível observar os cinco picos de difração da prata referentes aos planos 111, 200, 220, 311 e 222 nos ângulos 2θ $38,11^\circ$; $44,34^\circ$; $64,49^\circ$; $77,40^\circ$ e $81,46^\circ$ respectivamente, (SHI; PANG; ZHITOMIRSKY, 2016), (JANARDHANAN et al., 2009). Pela análise comparada com carta cristalográfica da base de dados cristalográficos (COD 96-110-0137, Apêndice B), é possível assim identificar os picos característicos da prata com estrutura cúbica de face centrada (fcc), comprovando-se a natureza cristalina das nanopartículas de prata formadas. O difratograma dos nanotubos de carbono puros (MWCNT) é mostrado no Apêndice C.

Figura 21- Difratomogramas de raios-X do compósito híbrido CNT@AgNP@DMCL comparado com o material contendo apenas AgNP@DMCL e as AgNP puras.



O espectro de absorção UV-vis do compósito híbrido em solução etanólica, comparado com as AgNP puras é mostrado na Figura 22. É possível observar a banda de ressonância plasmônica das AgNP, centrada em 400 nm, correspondente a nanopartículas de prata de morfologia esférica de tamanho na faixa de 20-30 nm (ZHANG; NOGUEZ, 2008). Em relação ao compósito híbrido, são identificadas as bandas de absorção do ligante btfa em 279 nm e a banda de ressonância plasmônica da prata centrada em 407 nm. O deslocamento e assimetria da banda podem ser atribuídos a interações com os nanotubos de carbono. Observa-se também um alargamento da banda de ressonância de plásmons, também atribuído provavelmente à interação com os nanotubos de carbono e o complexo de lantanídeo, mostrando uma sinergia entre os três constituintes do sistema.

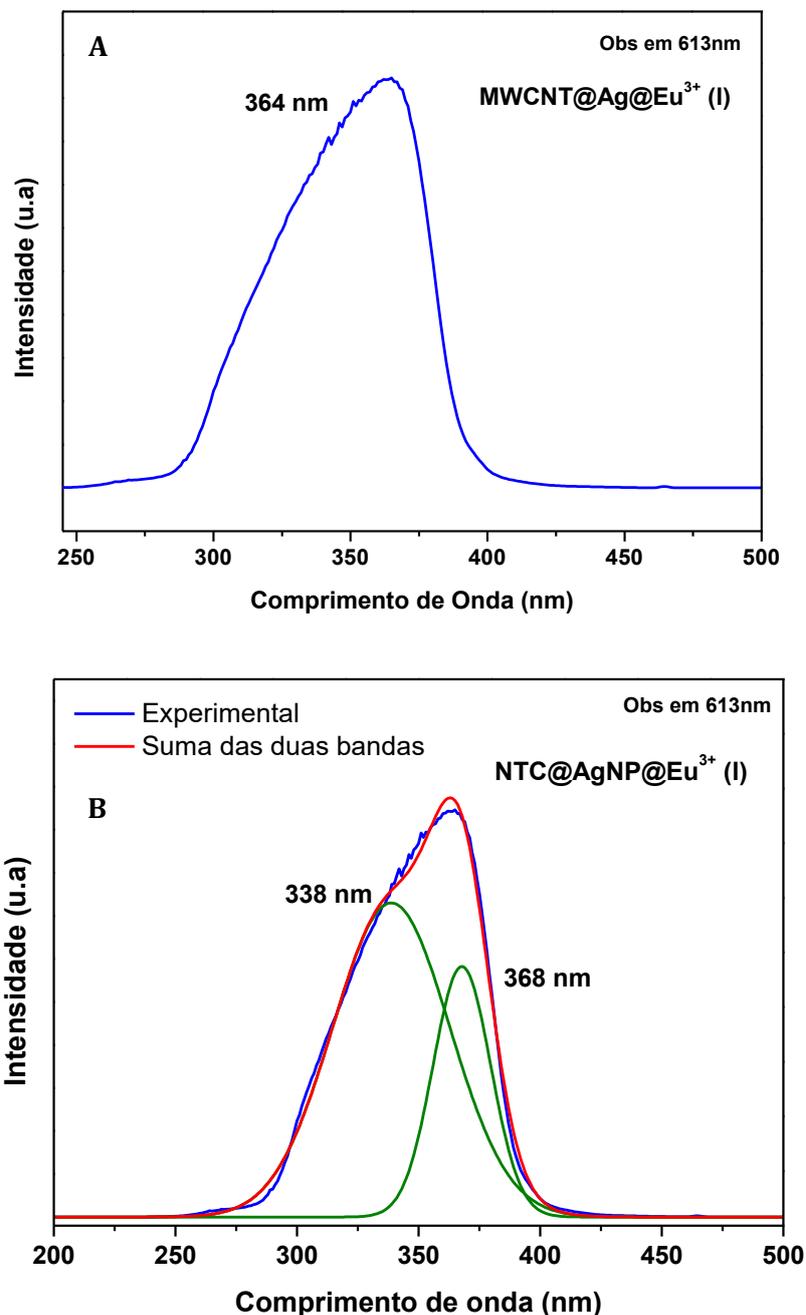
Figura 22- Espectro de absorção UV-vis do compósito híbrido nanoestruturado NTC@Ag@DMCL em solução etanólica.



Os espectros de luminescência foram obtidos em solução etanólica e no estado sólido. O espectro de excitação em solução é mostrado na Figura 23, registrado de 250 nm a 500 nm, monitorando-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 613 nm. Observa-se uma banda larga de excitação, com máximo em 364 nm correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante orgânico btfa. Esta única banda larga indica a eficiência do *efeito antena*, garantindo a transferência de energia ao íon central através da excitação no ligante.

Devido à assimetria da banda de excitação, foi realizada a deconvolução da curva, usando o software Origin 8.0, e foi constatada a contribuição de uma segunda banda parcialmente superposta, centrada em 338 nm. Esta superposição de bandas é bastante interessante por garantir a interação entre as fases do sistema no processo fotônico.

Figura 23- Espectro de excitação monitorando a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 613nm, (a) CNT@AgNP@DMCL em solução etanólica e (b) deconvolução do espectro mostrando duas bandas.

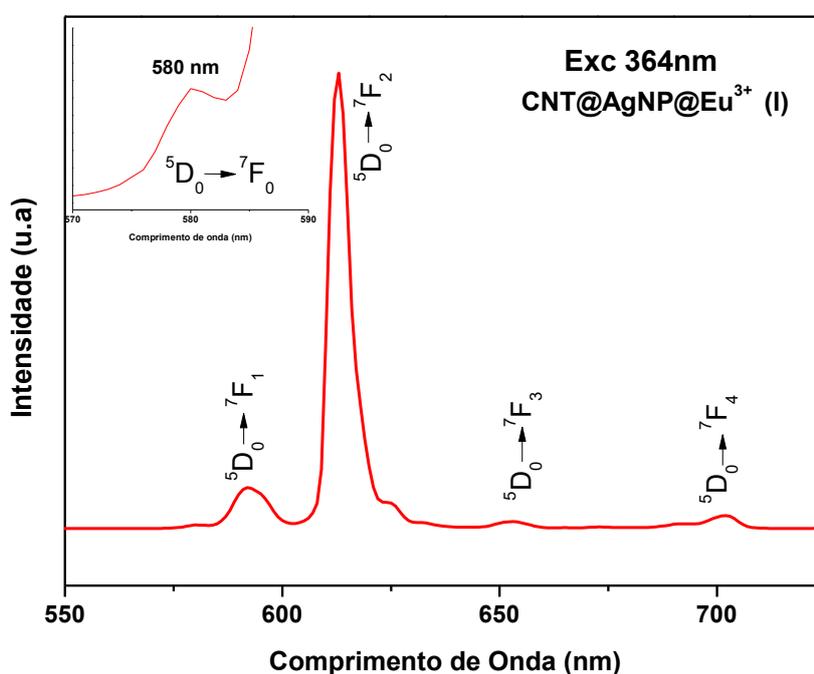


O processo de deconvolução do espectro de excitação mostrado na Figura 23(b), evidencia as duas bandas, uma centrada em 338 nm e outra em 368 nm. Esta última é provavelmente a banda associada à excitação direta do ligante orgânico btfa, enquanto que a banda em 338 nm provavelmente está associada ao acoplamento plasmônico-fotônico, com a banda de ressonância de plásmons da prata. De uma

forma geral, o espectro de excitação apresentado mostra uma eficiente transferência de energia UV-Visível para o compósito híbrido funcional.

Na Figura 24 é mostrado o espectro de emissão com comprimento de onda de excitação em 364 nm, observando-se todas as transições eletrônicas esperadas na região visível do espectro sem alterações relevantes, evidenciando-se que as mudanças estruturais do material trifásico a princípio não afetam a ordem local em torno do lantanídeo.

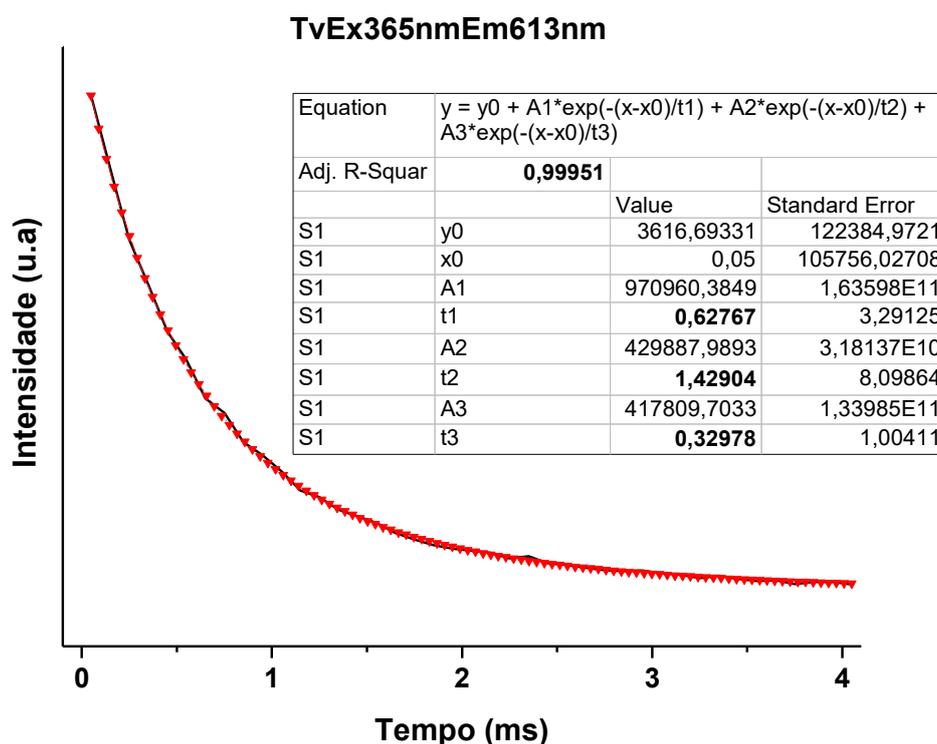
Figura 24- Espectro de Emissão do CNT@Ag@DMCL em solução etanólica, excitando-se em 364 nm.



Como os desdobramentos Stark não estão bem resolvidos no espectro, a análise da curva de decaimento do estado excitado 5D_0 pode fornecer informações mais precisas quanto às vizinhanças químicas em torno do íon do que a análise desses desdobramentos, e a transição hipersensitiva $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ foi então analisada. A curva de tempo de vida monitorando o decaimento do nível 5D_0 é mostrada na Figura 25, com ajuste exponencial de terceira ordem com um coeficiente de correlação de 0.999. O tempo de vida calculado com o ajuste mostra três sítios químicos diferentes em torno do lantanídeo no compósito híbrido, com tempos de vida variando significativamente quando comparados ao material bifásico (apenas AgNP/DMCL) ou ao próprio complexo puro. Os tempos de vida calculados são de 0.628 ms,

1.430 ms e 0,330 ms, indicando também uma alta eficiência da luminescência do compósito híbrido. A partir do ajuste exponencial realizado, pode-se constatar o número de sítios químicos diferentes ao redor do íon metálico, mas não sendo possível determinar o mecanismo exato de coordenação ou interação entre as fases do nanomaterial. Os parâmetros espectroscópicos podem revelar mais informações significativas.

Figura 25- Curva de tempo de vida do decaimento do nível 5D_0 do CNT@AgNP@DMCL em solução etanólica, excitando em 365 nm e monitorando a emissão em 613nm.



Os três sinais associados a sítios distintos, obtidos a partir do ajuste da curva de decaimento, são coerentes com um sistema trifásico, em que o íon de európio encontra-se em ambientes químicos diferentes: um sítio afetado pela interação prata-lantanídeo, outro sítio, afetado pela interação nanotubos de carbono-lantanídeo e o último, associado aos íons sujeitos apenas à influência dos ligantes do complexo, resultando em tempos de vida específicos da transição eletrônica para cada situação.

As medidas obtidas no espectro de emissão e decaimento do estado excitado permitem determinar parâmetros espectroscópicos como mencionado anteriormente. A Tabela 4 mostra os valores obtidos para o compósito híbrido

nanoestruturado comparados com o sistema binário, com o complexo em solução e com o complexo policristalino, no estado sólido. Os espectros de luminescência do complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$ disperso em etanol são mostrados no Apêndice D.

Tabela 4- Parâmetros espectroscópicos do CNT@AgNP@DMCL em solução etanolica comparados com o AgNP/DMCL, complexo puro em solução e o complexo policristalino, em estado sólido.

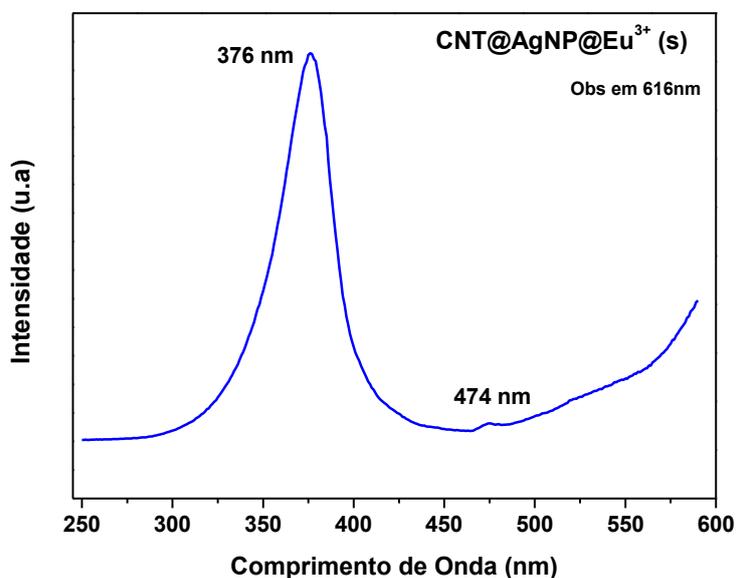
Amostra	Ω_2 (10^{-20} cm^2)	Ω_4 (10^{-21} cm^2)	A_{rad}	A_{nrad}	τ (ms)	η (%)
CNT@AgNP@DMCL	13,62	9,00	498,20	201,10	1,43	71,24
Ag@Eu ³⁺ (l)	19,16	5,66	791,55	350,15	0,88	69,40
Eu(btfa) ₃ bipy (l)	29,75	4,80	1107,0	1548,0	0,40	41,69
Eu(btfa) ₃ bipy (s)	15,34	5,34	658,89	669,32	0,75	49,60

Os parâmetros acima listados mostram uma importante melhora nas propriedades fotônicas do compósito híbrido preparado, refletida principalmente na porcentagem da eficiência quântica de emissão (72%) e no tempo de vida da luminescência (1,43 ms). Indicando assim, uma alta eficiência quando comparado ao sistema binário e ao complexo em solução e puro resultado da interação entre as três fases, embora seja possível perceber uma contribuição maior entre a ressonância de plásmons e o íon lantanídeo do que devido à presença do nanotubo de carbono. A taxa radiativa (A_{rad}) é duas vezes maior que a taxa não radiativa (A_{nrad}), indicando assim, um sistema efetivo com propriedades fotônicas relevantes para a síntese de novos materiais.

O compósito híbrido analisado na Tabela 4 encontra-se em solução, normalmente sujeito à possibilidade da eficiência estar sendo reduzida por perdas não radiativas via osciladores O-H do solvente, mas estes valores indicam uma maior proteção em torno do lantanídeo. Um efeito de superfície entre as nanopartículas de prata, os nanotubos juntamente com a interação do íon lantanídeo, resultam em um aumento do campo local do lantanídeo, ressaltando tanto a contribuição dos plásmons de superfície da prata, como a contribuição dos nanotubos de carbono no sistema, indicando uma síntese favorável para os objetivos da pesquisa.

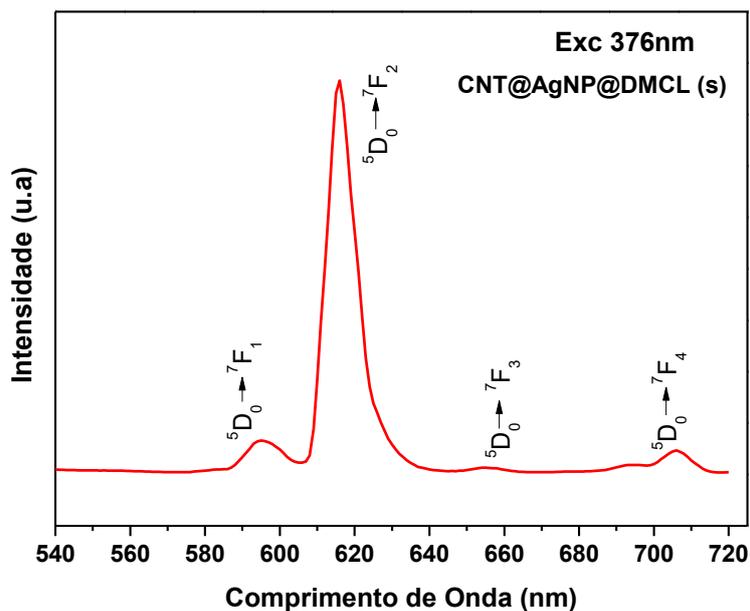
Os espectros de luminescência do CNT@AgNP@DMCL no estado sólido são mostrados a seguir. O espectro de excitação é mostrado na Figura 26, e observa-se uma banda larga de excitação centrada em 376 nm, correspondente à transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do ligante orgânico btfa. Ao contrário do que ocorre nos espectros anteriores, não é possível observar uma segunda banda de excitação em comprimentos de onda menores que 350 nm, que foi associada à prata. A pequena banda de excitação em 474 nm corresponde à excitação direta do lantanídeo.

Figura 26- Espectro de excitação do CNT@AgNP@DMCL no estado sólido monitorando a emissão em 616 nm.



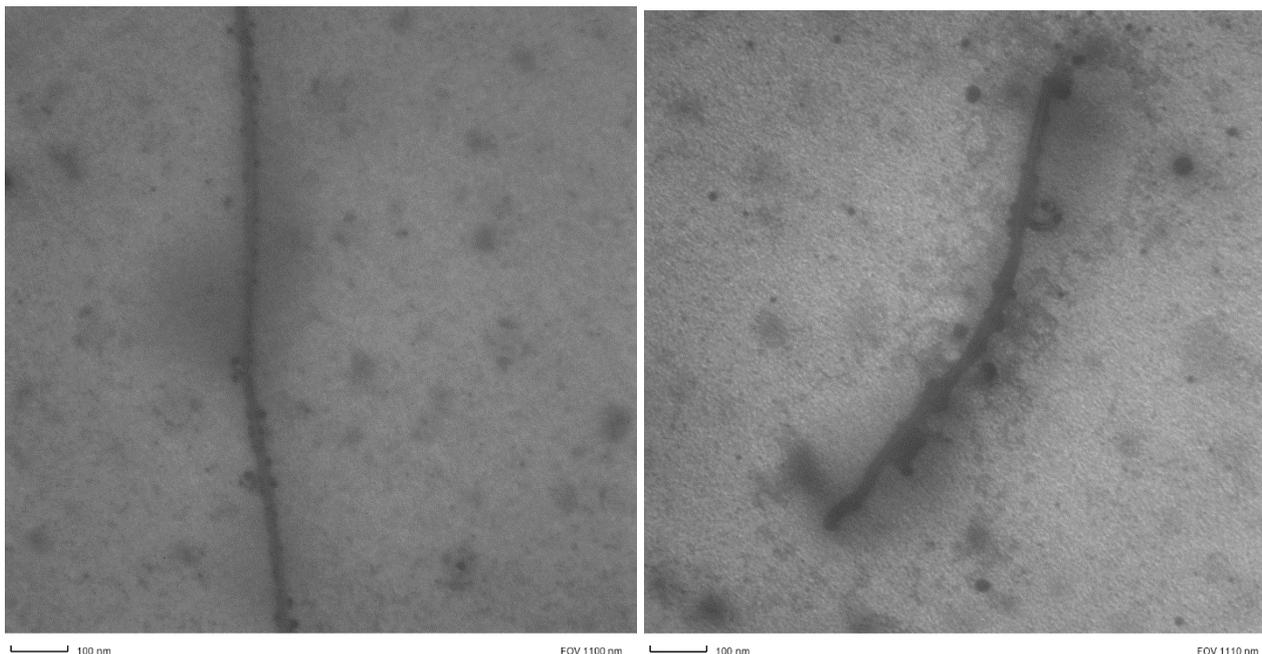
No espectro de emissão do material em estado sólido, mostrado na Figura 27, é possível identificar todas as transições eletrônicas $f-f$ sem alterações visíveis, apesar da baixa resolução devido ao equipamento e à pouca quantidade de amostra utilizada.

Figura 27- Espectro de emissão do CNT@AgNP@DMCL em estado sólido, excitando em 376 nm.



Para o compósito híbrido foram obtidas imagens de microscopia eletrônica de transmissão em baixa voltagem, mostradas na Figura 28. É possível observar os nanotubos de carbono decorados com as nanopartículas esféricas de prata, de forma homogênea. A magnificação permitiu analisar uma área mínima de 1100x1100 nm (barra de escala de 100 nm), o que impediu uma análise estrutural mais detalhada, e por esta razão, foram realizadas medidas no microscópio eletrônico de transmissão de 100 kV, mostradas na Figura 29.

Figura 28- Imagens de microscopia eletrônica de baixa voltagem do compósito híbrido CNT@AgNP@DMCL.



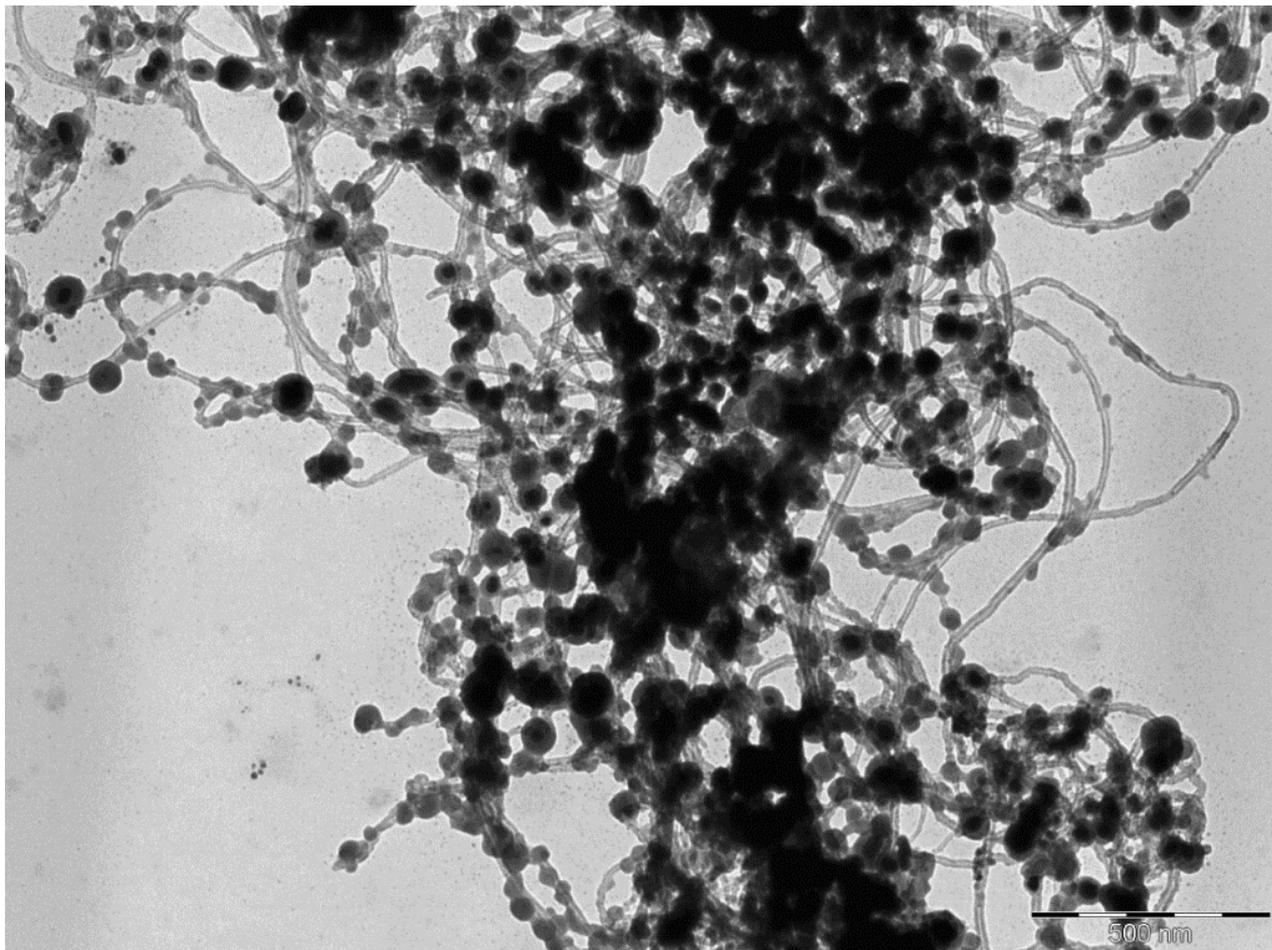
Fonte: autora

Na Figura 29 observa-se com mais precisão a morfologia do compósito híbrido, identificando-se as nanopartículas esféricas de prata sobre os nanotubos de carbono de forma mais uniforme e homogênea. É possível observar um recobrimento das nanopartículas, e em alguns casos do nanotubo de carbono, com o complexo $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$. Embora sem medidas de fluorescência de raios-X (EDX), que fornecem uma análise composicional com mapeamento para caracterização completa da estrutura formada, as imagens mostradas fornecem uma ideia clara da morfologia desta nanoestrutura. As nanopartículas mostradas nas imagens apresentam um diâmetro médio de 20 nm, coerentes com as imagens obtidas na síntese por via química das AgNP mostradas no Apêndice E. A camada de recobrimento do complexo nas nanopartículas possui espessura de vários nanômetros. Este material também é formado, em menor quantidade, na superfície dos nanotubos de carbono, embora seja possível identificá-lo a partir da diferença de contraste nas imagens.

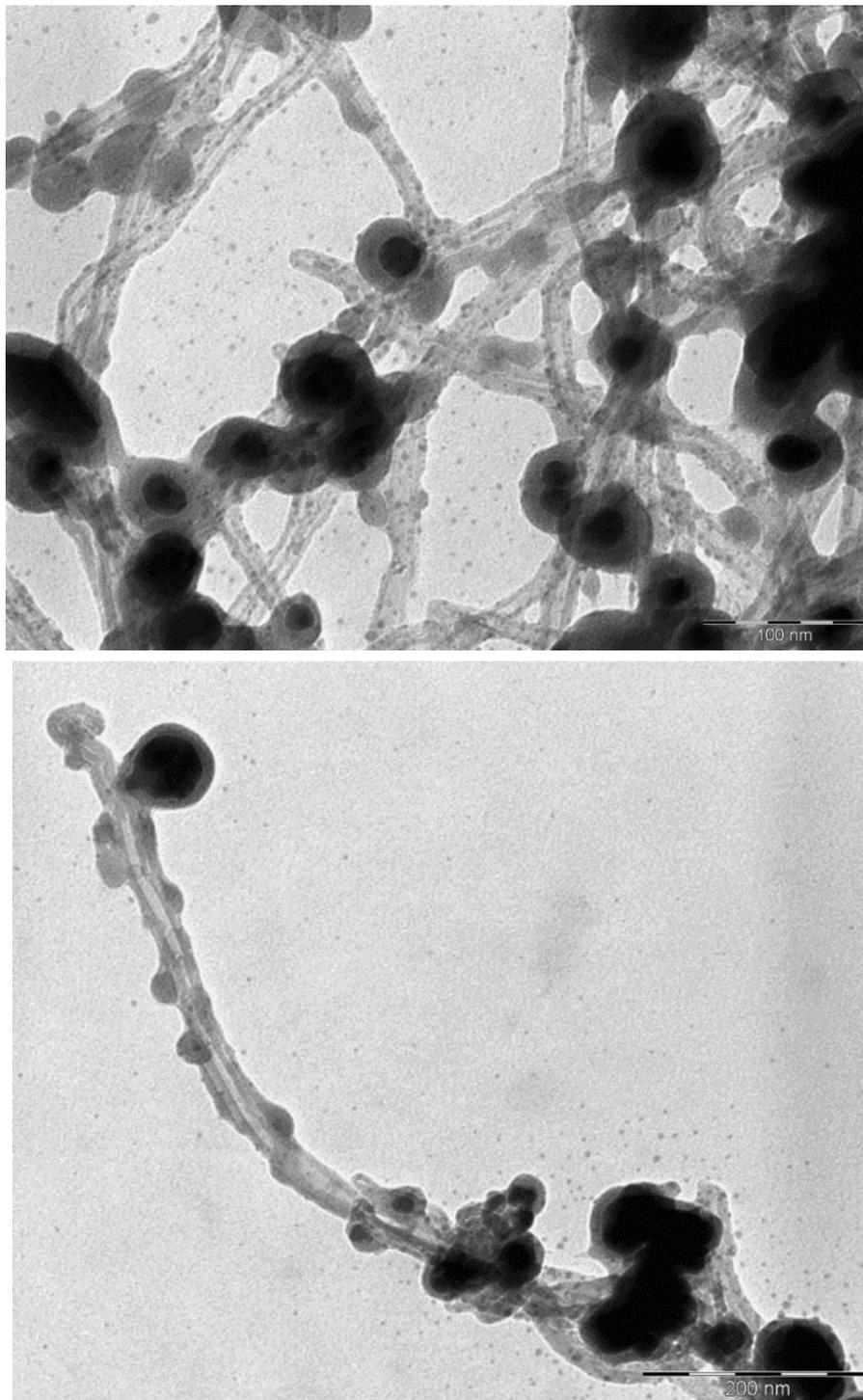
Na decoração dos nanotubos de carbono pelas nanopartículas de prata, não é observado dano estrutural algum na superfície do nanotubo, o que indica que o método utilizado não deteriora ou altera esses nanotubos.

As imagens obtidas são coerentes com os diferentes ambientes químicos do íon lantanídeo, identificados no ajuste exponencial da curva de decaimento do nível 5D_0 do Eu^{3+} , mostrado da Figura 25, pois é possível se observar regiões de recobrimento dos nanotubos com complexo e nanopartículas recobertas por complexo, formando diferentes ambientes químicos para íon de európio.

Figura 29- Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (100kV) do sistema CNT@AgNP@DMCL.



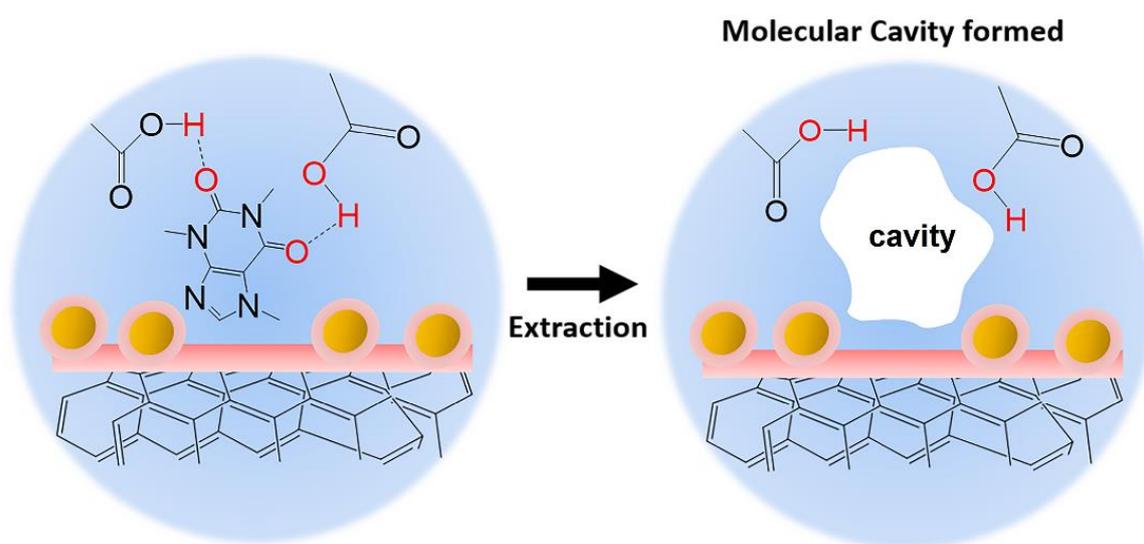
Fonte: autora

Figura 29. (Continuação)

Fonte: autora

Após a caracterização do nanocompósito híbrido com duas fases na escala nanométrica, as AgNP (dimensão zero) e os CNT (dimensão 1), foram realizadas as polimerizações incluindo o compósito agora como sonda e sem ele, como controle, para comparação. A seguir, serão discutidos os resultados obtidos com as sínteses.

6 INCORPORAÇÃO DO MARCADOR FOTÔNICO NO POLÍMERO IMPRESSO MOLECULARMENTE MF@PMAA

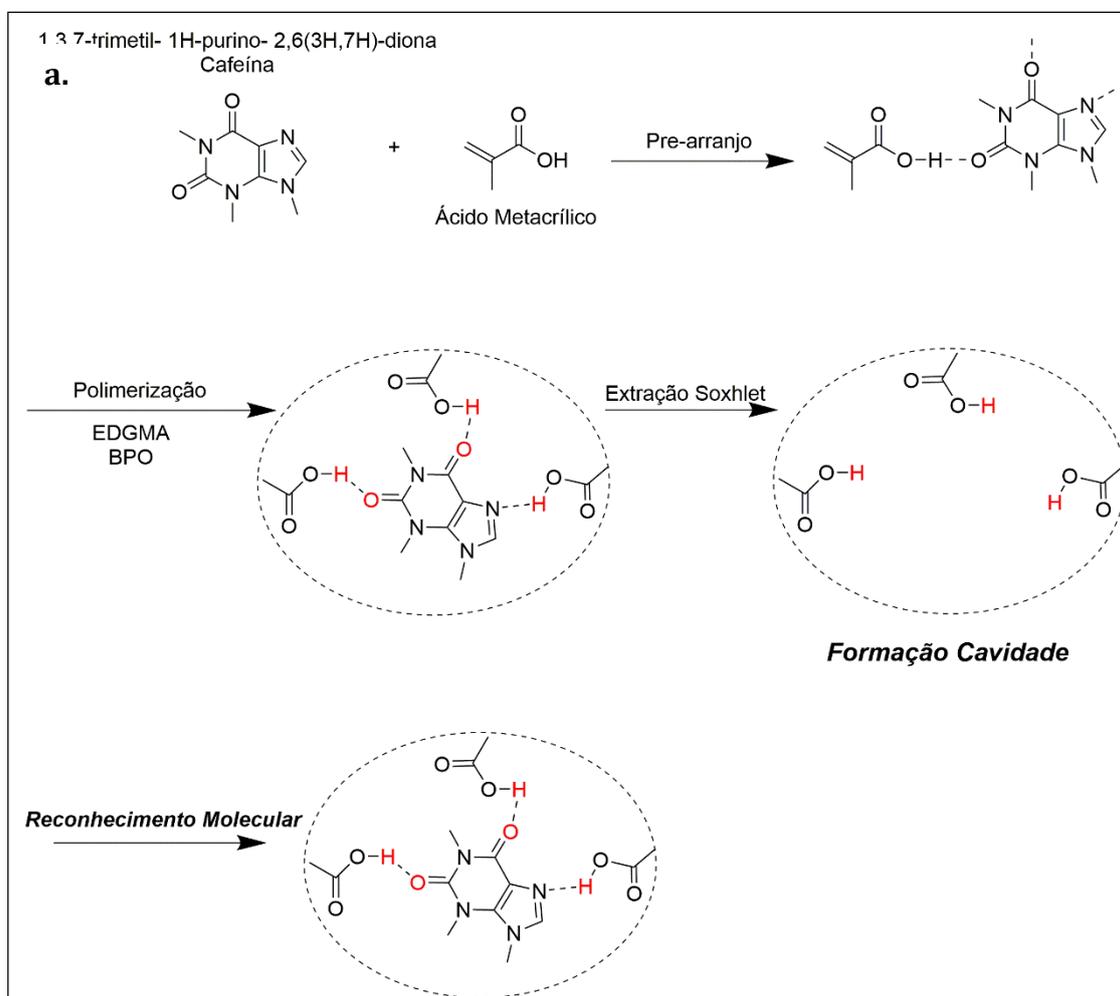


Fonte: autora

6.1 INCORPORAÇÃO DO MARCADOR FOTÔNICO (CNT@AgNP@DMCL) NO POLÍMERO PMAA

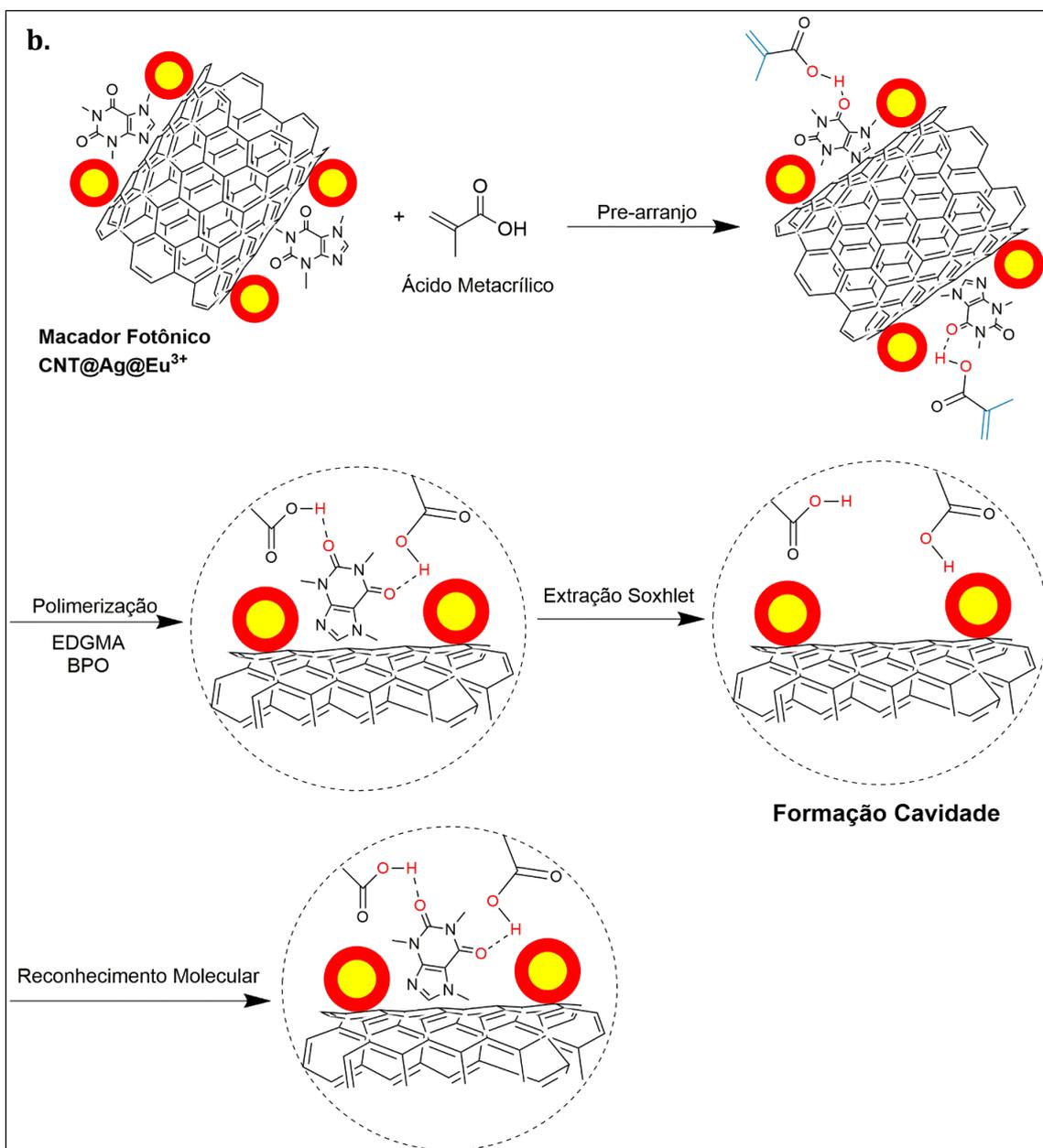
Neste capítulo serão mostrados e discutidos os resultados obtidos na polimerização de ácido metacrílico como matriz para construção do *Smart-MIP* proposto na pesquisa. Na Figura 30 é mostrado o esquema de síntese tanto para os materiais somente com o polímero PMAA (Figura 30a) quanto para os materiais do *Smart-MIP* (CNT@AgNP@DMCL@PMAA) (Figura 30b).

Figura 30. Reação de polimerização radicalar do ácido metacrílico para obtenção dos MIPs e NIPs apresentados neste trabalho. (a) para o conjunto de materiais PMAA e (b) para o conjunto de materiais do *Smart-MIP*.



Fonte: autora

Figura 30b. Continuação



Fonte: autora

A reação de polimerização radicalar por precipitação ocorre em meio etanólico com uma temperatura controlada de 65 °C, usando o peróxido de benzoíla como iniciador radicalar e dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA) como reticulador da rede polimérica formada. É importante mencionar que na etapa 1 supõe-se a formação do pré-arranjo (M-A) somente entre a molécula-alvo e o monômero MAA a partir de ligações de hidrogênio entre o próton ácido do monômero e os grupos doadores da cafeína como a carbonila e o nitrogênio com a dupla ligação, permitindo assim a impressão molecular antes da reação de polimerização.

Para a formação do *Smart* MIP, o marcador fotônico (MF) CNT@AgNP@DMCL foi adicionado no balão de reação e a reação de polimerização foi realizada sob os mesmos parâmetros. Na Figura 30b é mostrado o esquema de reação em que o MIP é obtido com as cavidades próximas aos marcadores fotônicos, graças a interações π - π stacking entre a molécula de cafeína e o nanosubstrato CNT que carrega o marcador fotônico, conforme simulação computacional realizada, mostrada no Apêndice F. Espera-se uma reação de polimerização com o marcador fotônico incorporado à rede polimérica.

Na Figura 31 é mostrada a aparência do *Smart*-MIP (à direita sob excitação UV de 360 nm). É importante ressaltar a preservação da luminescência do marcador fotônico CNT@AgNP@DMCL após o processo de extração da molécula-alvo, confirmando assim que o marcador fotônico não é removido durante este processo.

Figura 31- Material polimérico obtido: MF@PMAA e sub radiação UV.



Fonte: autora

Os materiais obtidos neste capítulo foram caracterizados ópticamente, estruturalmente e termicamente (Apêndice G) e a seguir os resultados obtidos serão abordados. A espectroscopia por infravermelho permite identificar os principais grupos funcionais presentes na molécula-alvo (cafeína), Figura 32; na rede PMAA, Figura 33; e assim identificar a interação entre a cafeína e a rede polimérica na Figura 34. Como mostrado na Figura 30, espera-se identificar a interação por ligação de hidrogênio.

MOLÉCULA-ALVO: CAFEÍNA

A molécula de cafeína ($C_8H_{10}N_4O_2$) é um alcaloide do grupo das xantinas e é composta por um anel pirimidínico com dois grupos carbonila (pirimidinadionas) e um anel imidazólico, como mostrado no *inset* da Figura 32. No espectro de infravermelho mostrado nesta Figura, são observadas principalmente as vibrações e estiramentos destes anéis na região de $1500-1200\text{ cm}^{-1}$, estiramento característico do grupo carbonila ($C=O$) em 1692 cm^{-1} e 1642 cm^{-1} para os dois grupos $C=O$ presentes no anel pirimidínico e a vibração angular assimétrica tipo *rocking* da ligação no plano $N-CH_3$, observada em 1024 cm^{-1} . Estas vibrações serão importantes para identificar se o processo de extração da molécula da rede polimérica é eficiente. Na Tabela 5 são resumidos todos os modos vibracionais e suas respectivas atribuições. (GUNASEKARAN; SANKARI; PONNUSAMY, 2005), (DE TAEYE; ZEEGERS-HUYSKENS, 1986).

Figura 32- Espectro infravermelho da molécula-alvo: Cafeína.

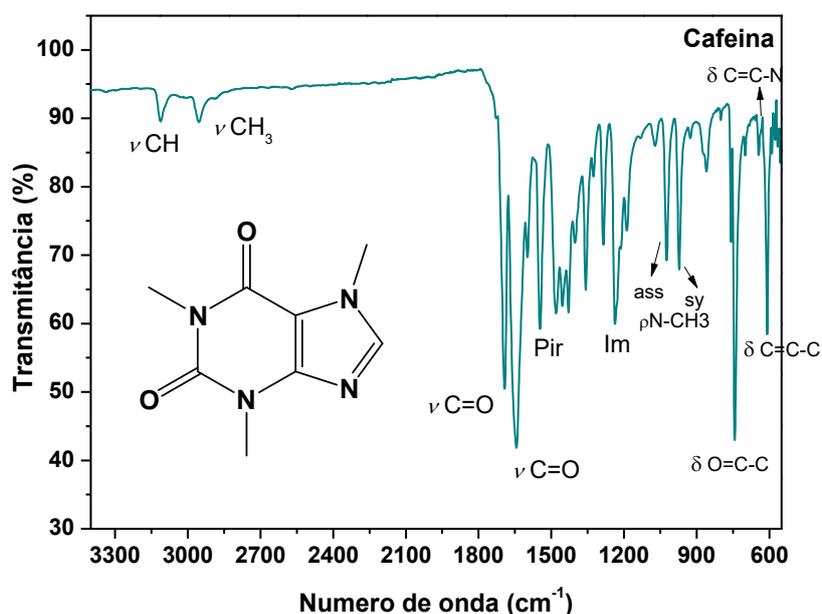
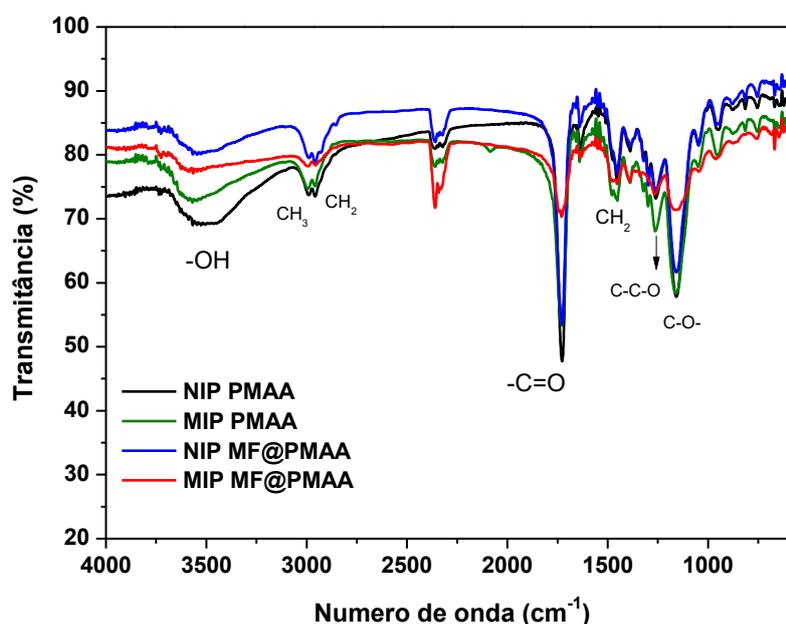


Tabela 5- Modos vibracionais na região do infravermelho da molécula de cafeína e suas respectivas atribuições.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3111	Estiramento (ν)CH
2954	ν CH ₃
1692	ν C=O
1642	ν C=O
1597,1547	Vibração do anel pirimidínico
1481	Vibração do anel imidazólico
1455,1429, 1400	Vibração do anel e deformação (δ) assimétrica CH ₃
1358	Vibração dos anéis
1326	Vibração do anel imidazólico, C-N
1285	Vibração da cafeína, C-N
1237	Vibração do anel imidazólico, C-N
1188	δ C-H, C-N assimétrico
1024	Vibração <i>rocking</i> (ρ) N-CH ₃ (no plano) assimétrico
972-609	δ no plano e fora do plano da cafeína N-CH ₃ acoplado com δ C=O.

Na Figura 33 são mostrados os espectros de infravermelho para as amostras antes e depois da extração da molécula de cafeína, para as amostras PMAA e *Smart*-MIP. É observado o mesmo perfil tanto para o NIP (sem impressão molecular da cafeína) quanto para o MIP (com impressão), assim como quando é incorporado o marcador fotônico, o que permite concluir que o processo de extração da cafeína utilizado é eficiente, pois não é observado nenhuma vibração correspondente à molécula-alvo nem resquícios de solvente utilizado.

Figura 33- Espectro de infravermelho para os materiais PMAA e *Smart*-MIP.



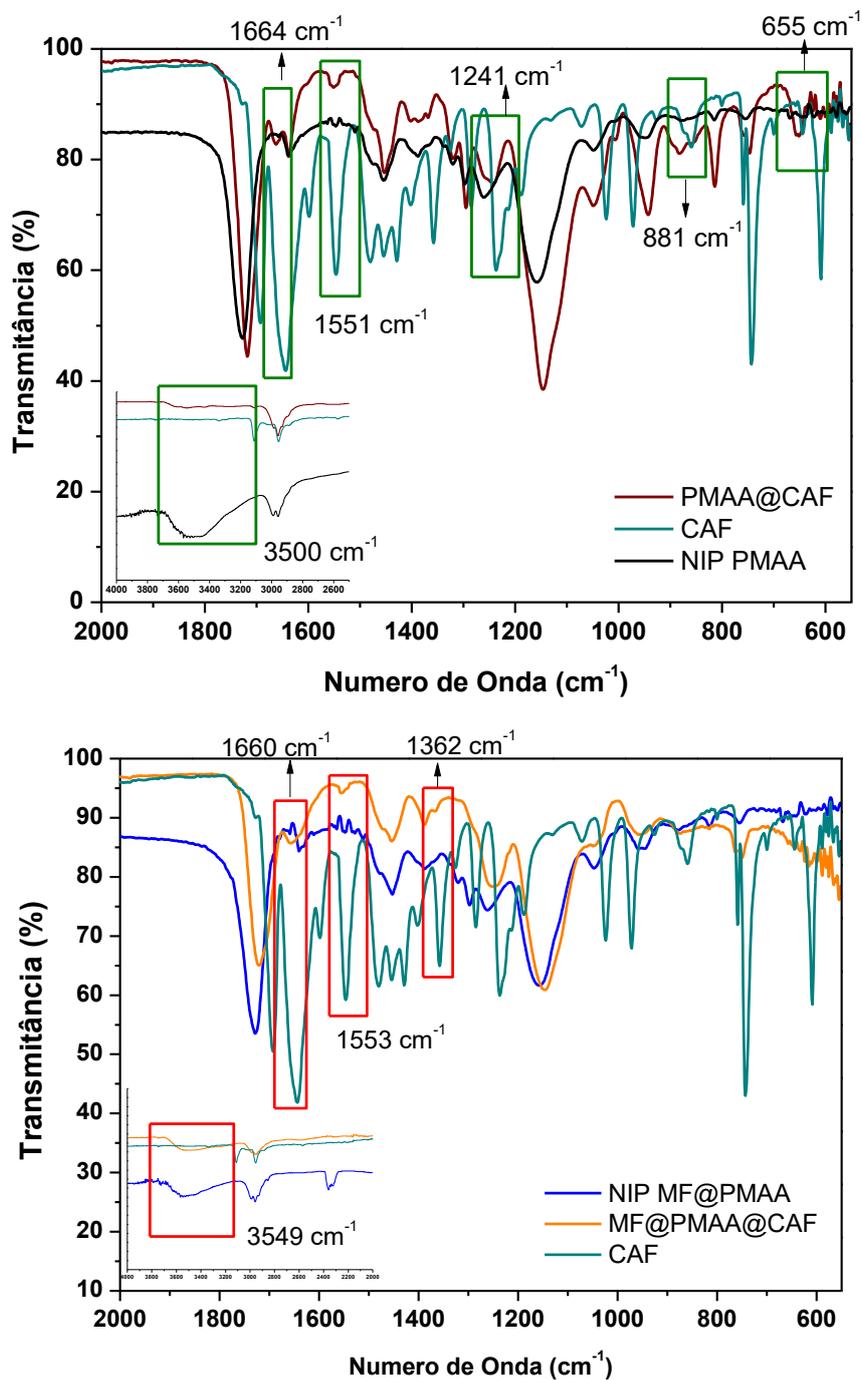
As vibrações observadas na Figura acima correspondem à matriz do poliácido metacrílico sem presença de cafeína. A Tabela 6 resume os modos vibracionais observados e suas respectivas atribuições.

Tabela 6- Modos vibracionais dos materiais PMAA e Smart-MIP na região do infravermelho e suas respectivas atribuições.

Número de onda (cm⁻¹)	Atribuição
3489	v O-H
2988	v CH ₃ assimétrico
2958	v CH ₂ assimétrico
1726	v C=O
1637	v C-C
1452	v CH ₂ (scissoring)
1387	Dobramento CH ₃ simétrico
1320	v -C-O-
1297	v C-C-O
1261	v C-C-O
1157	v C-O- acoplado com o dobramento O-H no plano

Na Figura 34 são mostrados o MIP PMAA e o *Smart*-MIP antes da extração, apenas com a impressão molecular da cafeína (PMAA@Caf). São identificadas tanto as vibrações correspondentes à matriz polimérica PMAA quanto algumas vibrações correspondentes à cafeína, como apresentado na Tabela 5 e 6. É importante ressaltar que não é observada nenhuma vibração correspondente ao marcador fotônico, indicando a polimerização ao redor do marcador. Destaca-se também o quase desaparecimento da banda de estiramento O-H da matriz PMAA (3500 cm⁻¹), mais significativamente no PMAA@Caf que no MF@PMAA@Caf, comprovando assim a possível ligação de hidrogênio descrita no pré-arranjo (M-A) na Figura 30 entre a matriz e a molécula-alvo. Também são observadas algumas bandas correspondentes à cafeína com leves deslocamentos, como por exemplo o estiramento da carbonila C=O, observado em 1643 cm⁻¹ para a cafeína (1664 cm⁻¹) para a matriz molecularmente impressa. Também são observados estiramentos e desdobramentos tanto do anel pirimidínico em 1551 cm⁻¹ quanto do anel imidiazólico (C-N) em 1241 cm⁻¹, demonstrando a impressão molecular da cafeína. Na Tabela 7 são resumidas os principais modos vibracionais atribuídos ao material correspondente.

Figura 34- Espectro de infravermelho dos materiais PMAA e Smart-MIP com a presença da molécula de cafeína (antes da extração).



Para o *Smart-MIP* (MF@PMAA@Caf), é observado o mesmo perfil incluindo as vibrações correspondentes à molécula-alvo, como mencionado anteriormente, e ainda é possível observar a banda em 1362 cm⁻¹, correspondente à vibração do anel da cafeína, observado em 1358 cm⁻¹ (Figura 33).

Tabela 7. Modos vibracionais dos materiais PMAA@Caf e Smart-MIP: MF@PMAA@Caf, e suas respectivas atribuições.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição
1720	ν C=O do PMAA
1660	ν C=O da cafeína
1553	Vibração do anel pirimidínico da cafeína
1452	ν CH ₂ (scissoring) do PMAA
1387	Dobramento CH ₃ simétrico do PMAA
1362	Vibração do anel da cafeína
1248	Vibração do anel imidazólico, C-N da cafeína
1142	ν C-O- acoplado com o dobramento O-H no plano
881, 748 e 655	δ no plano e fora do plano da cafeína N-CH ₃ acoplado com δ C=O.

A caracterização da área superficial pelo método BET (Brunauer, Emmett e Taller) e a determinação da distribuição tamanho de poro pelo método BJH (Barrett, Joyner e Halenda) foram realizadas a partir da adsorção e dessorção de N₂ a 77 K para todos os materiais sintetizados. A partir das isotermas de adsorção/dessorção e da distribuição de poro BJH, foi construída a Tabela 8, mostrando os parâmetros como área superficial BET, Langmuir e o diâmetro de poro correspondentes a cada material.

Tabela 8- Área superficial B.E.T e distribuição de tamanho de poro BJH para todos os materiais sintetizados.

Amostra	Área superficial BET (m ² /g)	Área superficial Langmuir (m ² /g)	Diâmetro de poro (Å)
NIP PMAA	47,09	66,54	92,39
MIP PMAA	234,93	327,47	63,24
NIP MF@PMAA	26,56	37,61	218,49
MIP MF@PMAA	81,92	113,00	131,33
NIP CNT@PMAA	71,42	100,30	77,768
MIP CNT@PMAA	203,74	284,20	98,179

As isotermas de adsorção/dessorção são mostradas na Figura 35. Foram realizadas as caracterizações correspondentes para o conjunto de materiais PMAA, para o *Smart*-MIP e para a polimerização apenas sobre os nanotubos de carbono (CNT@PMAA) depois da extração da molécula de cafeína (MIP) e para o material não impresso molecularmente (NIP).

O comportamento das isotermas de adsorção/dessorção na Figura 35 é classificado como uma isoterma tipo IV segundo a IUPAC (DONOHUE; ARANOVICH,

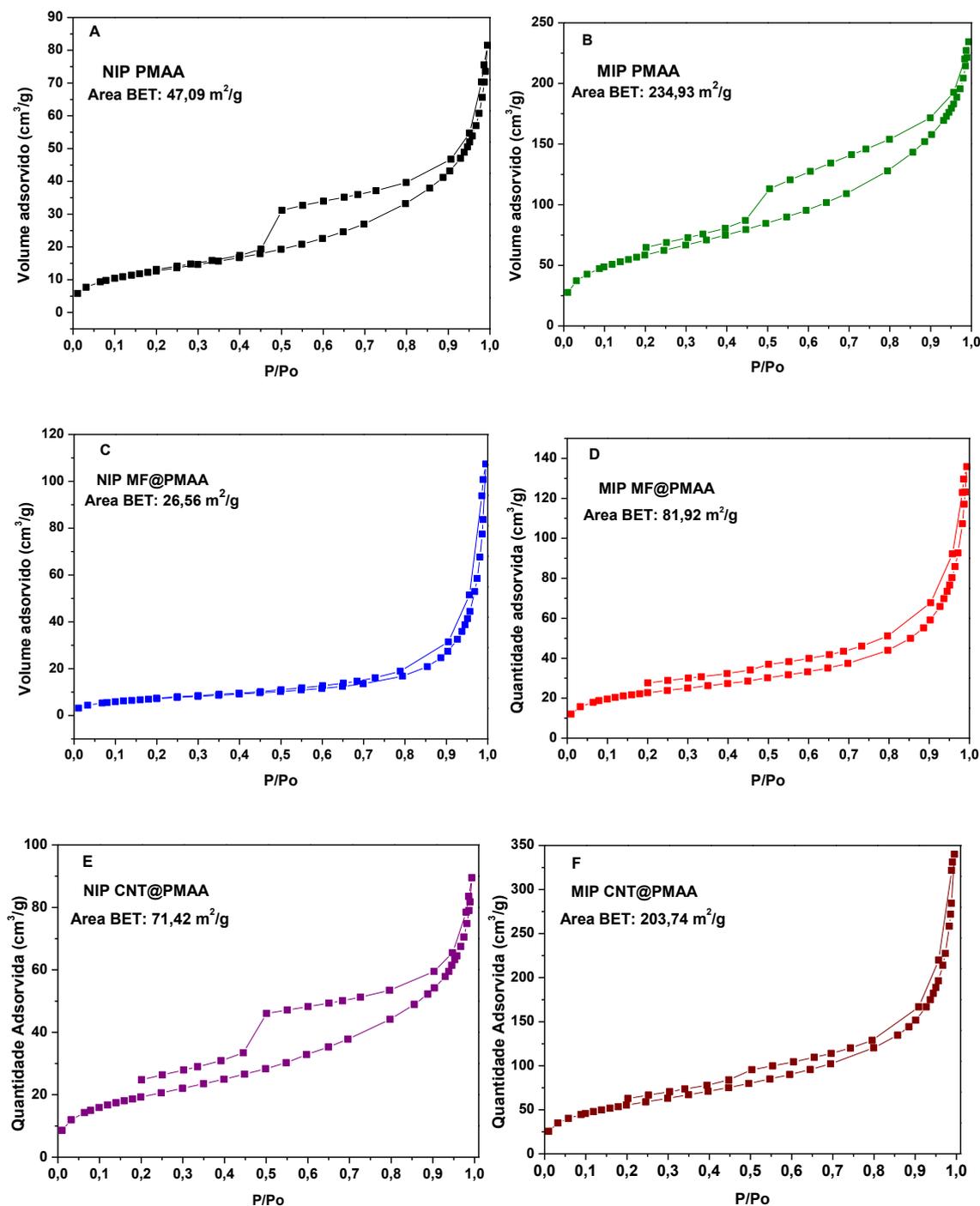
1998), muito semelhante a isoterma tipo II, mas apresenta um caminho de dessorção diferente, que leva à observação de histerese em pressões relativas menores que a unidade. O fenômeno da histerese está associado à condensação capilar presente em materiais mesoporosos, em que seus poros são do tipo meso ou macroporos (ALOTHMAN, 2012), (SCHMITT, 2009), confirmando assim os valores obtidos de diâmetro de poro, nesse caso de mesoporo pelo método BHJ, mostrados na Tabela 8. É importante ressaltar que os processos de reconhecimento molecular e da seletividade não dependem da macroporosidade formada (SPIVAK, 2005).

O comportamento observado durante a adsorção é igual para todas as amostras, isotermas tipo II, com ponto de inflexão discreto que está associado à distribuição homogênea do tamanho de poro, além de determinar a formação de uma monocamada completa em P/P_0 baixas. Em P/P_0 maiores, são formadas as multicamadas de adsorção, mas com a formação da histerese, que está diretamente relacionada ao tipo de poro formado. Para as amostras NIP, MIP PMAA e NIP CNT@PMAA se observou histerese tipo H3, característica de poros tipo fenda, e para os materiais NIP, MIP MF@PMAA e MIP CNT@PMAA obteve-se histereses do tipo H4, típica de poros tipo fenda, entretanto mais finos, para isotermas de adsorção/dessorção que não apresentam patamar em pressões relativas altas (ADAMSON; GAST, 1997).

A área superficial (BET e Langmuir) é obtida a partir do ajuste matemático da isoterma de adsorção/dessorção, também mostrada na Tabela 8. Para todas amostras sintetizadas aqui, será considerada a área superficial BET pela identificação da isoterma Tipo II, resultando na adsorção em multicamadas para todas amostras. Assim, os materiais com maior área BET são todos os materiais com a formação das cavidades (MIP), sendo que para o MIP CNT@PMAA e o MIP PMAA são obtidas as maiores áreas superficiais, $204 \text{ m}^2/\text{g}$ e $235 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivamente. Já para o MIP MF@PMAA, não é obtida uma área superficial concordante com a inclusão do marcador nanoestruturado ($82 \text{ m}^2/\text{g}$), com isto, pode-se induzir que tanto o solvente utilizado como a quantidade de marcador fotônico (MF) incluída afeta diretamente a estrutura do MIP formado, mesmo que seja superior ao NIP MF@PMAA ($27 \text{ m}^2/\text{g}$). Tipicamente, polímeros impressos molecularmente apresentam áreas superficiais numa faixa de 100 a $400 \text{ m}^2/\text{g}$, que podem variar com

o solvente utilizado. Em pesquisa realizada por Spivak é apresentada uma área superficial de 256 m²/g utilizando acetonitrila como solvente para o reconhecimento de fenilalanina (SPIVAK, 2005).

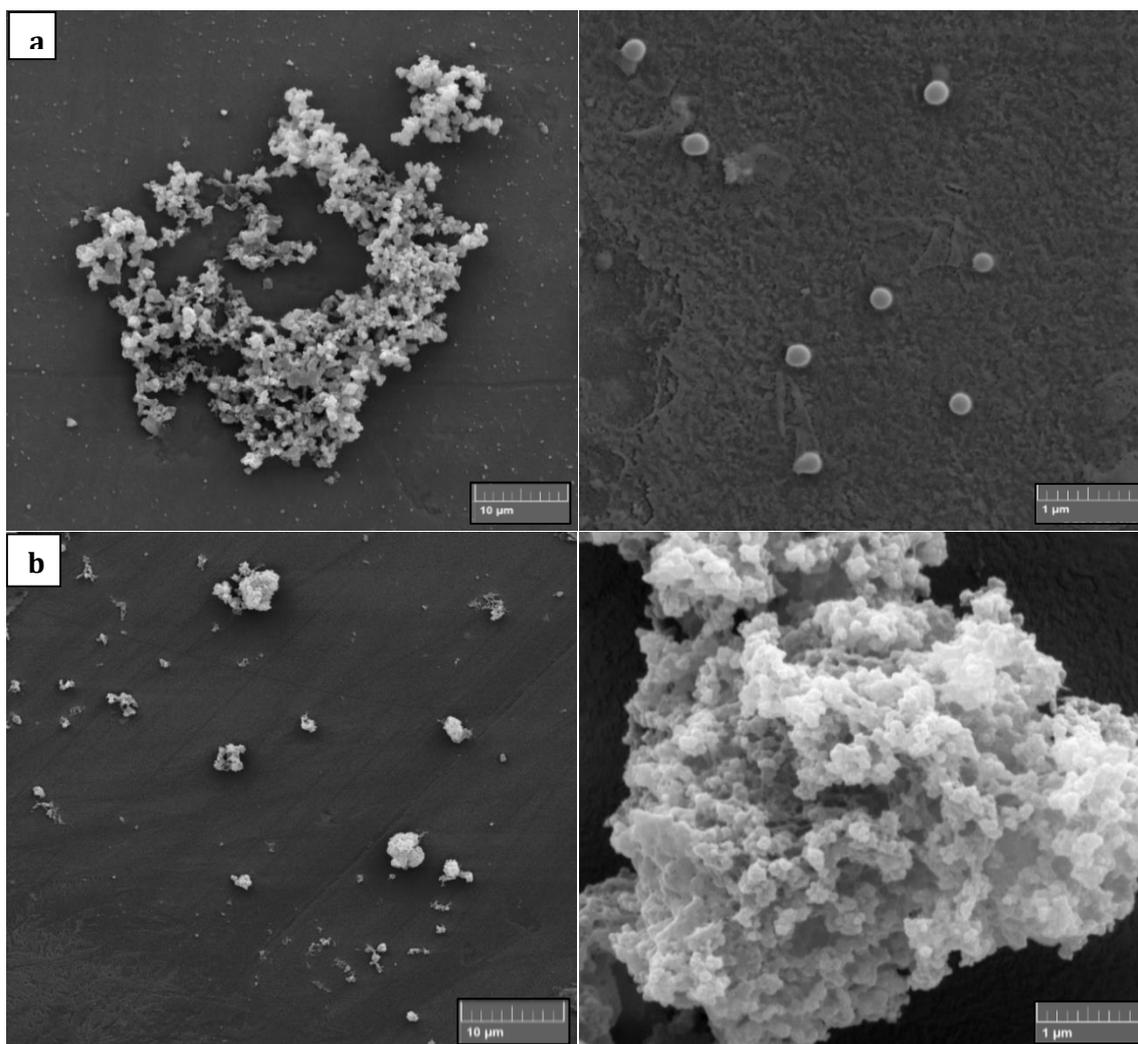
Figura 35- Isotermas de adsorção de N₂ a 77 K para todos os materiais obtidos. (a) NIP PMAA, (b) MIP PMAA, (c) NIP MF@PMAA, (d) MIP MF@PMAA, (e) NIP CNT@PMAA, (f) MIP CNT@PMAA.



A caracterização morfológica do material foi continuada com imagens MEV para todas amostras sintetizadas, incluindo o material CNT@PMAA, para se observar o comportamento do polímero com o nanomaterial incorporado.

Na Figura 36 são mostradas as imagens MEV para as amostras de PMAA sem impressão molecular - NIP (Figura 36a) e MIP depois da extração da molécula de cafeína (Figura 36b). Para o NIP PMAA, são observadas esferas poliméricas de 200 nm, estrutura característica da polimerização obtida por precipitação (PARDESHI; SINGH, 2016) (WANG et al., 2018). Observa-se grandes conglomerados de partículas associado, à falta de dispersão do material antes da análise. Já para o MIP PMAA (Figura 36b) são observados grandes conglomerados de partículas sem identificação de partículas esféricas isoladas. O grande conglomerado apresenta morfologia de material poroso com tamanhos maiores que 5 μm , e fica em evidência as diferenças estruturais entre o NIP e o MIP.

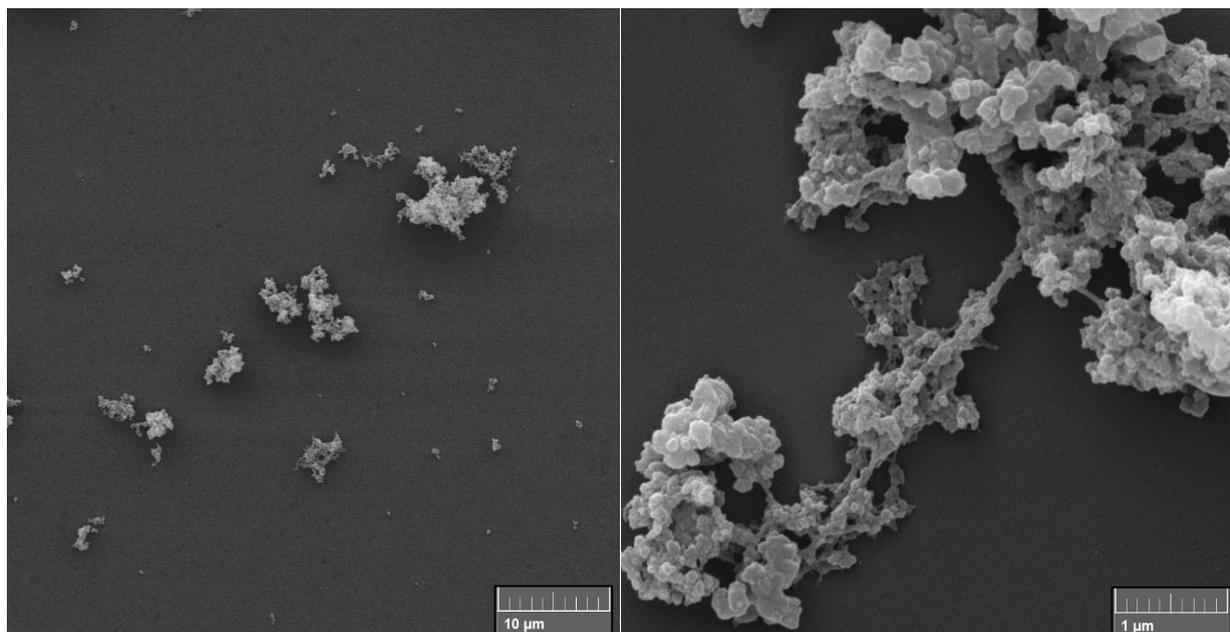
Figura 36- Imagens MEV com magnificação de 5x e 50x do (a) NIP PMAA e do (b) MIP PMAA.



As esferas de PMAA são semelhantes às obtidas por Zhang e colaboradores utilizando-se a polimerização por precipitação, variando-se a quantidade de reticulador e estudando o efeito nas propriedades de reconhecimento e capacidade máxima de adsorção de melanina com o MIP produzido (ZHANG et al., 2012).

As micrografias MEV para o NIP CNT@PMAA são mostradas na Figura 37 em duas magnificações. É evidente a formação de conglomerados de partículas poliméricas sobre o nanotubo de carbono, com morfologia correspondente à polimerização, associados à coalescência das esferas poliméricas observadas na Figura 36a, na superfície do nanotubo, deduzindo-se que trata-se de uma polimerização homogênea ao redor da nanoestrutura de carbono. Kan e colaboradores fabricaram um sensor eletroquímico usando CNT e observaram um recobrimento similar, entretanto, foi utilizada uma quantidade maior de CNT, resultando num recobrimento mais específico (KAN et al., 2012).

Figura 37- Imagens MEV com magnificação de 5x e 50x para o NIP CNT@PMAA.



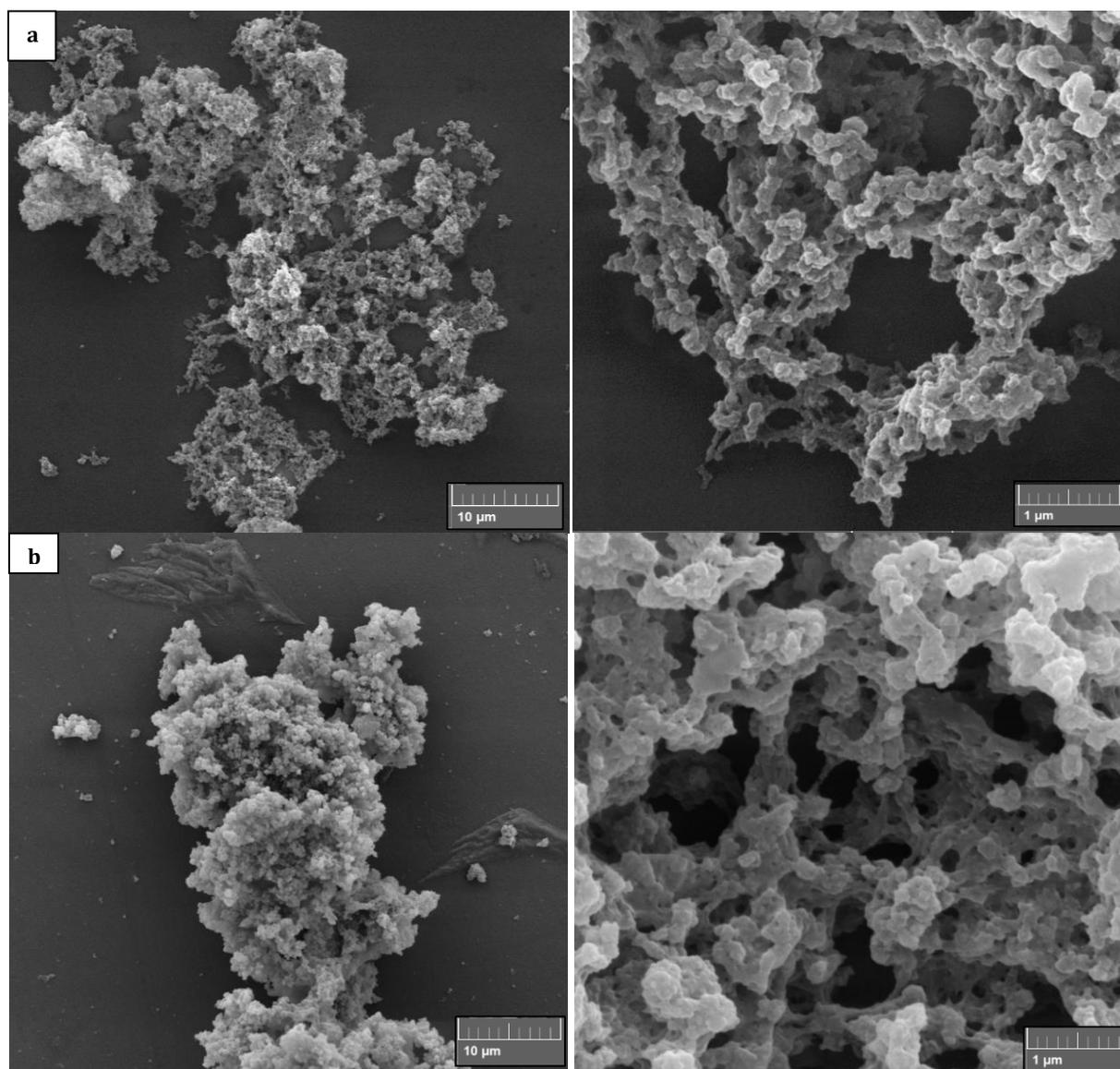
As imagens MEV para o *Smart*-MIP são mostradas na Figura 38, para o NIP MF@PMAA (a) e para o MIP MF@PMAA (b). É observado que a inclusão do MF acompanha a morfologia obtida para a polimerização sobre os nanotubos, e também são observados conglomerados poliméricos ao redor da estrutura do MF (CNT@Ag@LCMD). As esferas de PMAA formadas coalescem ao redor do marcador fotônico, obtendo-se a polimerização e crescimento de rede tridimensional ao redor

desse marcador, deixando assim as cavidades em posições estratégicas para interagirem pela sonda fotônica quando preenchidas pelo reconhecimento da molécula-alvo.

Liu e colaboradores observaram a polimerização do MIP sobre nanopartículas magnéticas funcionalizadas com aptâmeros e obtiveram a coalescência das esferas poliméricas, como as mostradas na Figura 36 e 37, ao incluírem um nanomaterial (LIU et al., 2016).

Para todas as amostras observadas fica em evidência a formação da estrutura porosa, efeito construtivo a partir da escolha do solvente, concluindo-se que as cavidades moleculares se encontram dentro desta estrutura porosa formada.

Figura 38- Imagens MEV com magnificação de 5x e 50x para (a) NIP MF@PMAA e (b) MIP MF@PMAA.



Espectros de Luminescência

Como parte integrante da prova de conceito (PoC) para o dispositivo proposto no presente projeto, foram estudados os desdobramentos Stark ($2J+1$) para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, para avaliação da sensibilidade do marcador do *Smart-MIP* a mudanças no ambiente químico. Foram registrados os espectros de emissão na região de 600-630 nm, correspondente a esta transição, com o *Smart-MIP* com ou sem cafeína em cada ambiente químico. Observou-se a sensibilidade do material a partir do posicionamento da cavidade de reconhecimento em relação ao o marcador fotônico. Na Figura 39 são mostrados os espectros de excitação para o conjunto de materiais *Smart-MIP*, NIP (a), MF@PMAA@Caf (b) e o MIP (c), na região de 250 a 550 nm.

A análise dos desdobramentos Stark em lantanídeos é tipicamente utilizada para identificar o efeito do campo cristalino nestes elementos. Mesmo quando são incorporados a matrizes vítreas, que apresentam alargamento das bandas de emissão, visam na obtenção de dispositivos usando down-conversion e up-conversion (GRUBER et al., 2009), (STEINKEMPER et al., 2013), desencadeando estudos teóricos que permitam obter aproximações sobre o desdobramento Stark no espectro de emissão do lantanídeo (SOUZA; CORTES, 2014).

Figura 39- Espectros de excitação monitorando-se a emissão em 613 nm das amostras MF@PMAA, (a) sem cavidades NIP, (b) na presença de cafeína e (c) MIP MF@PMAA, no estado sólido.

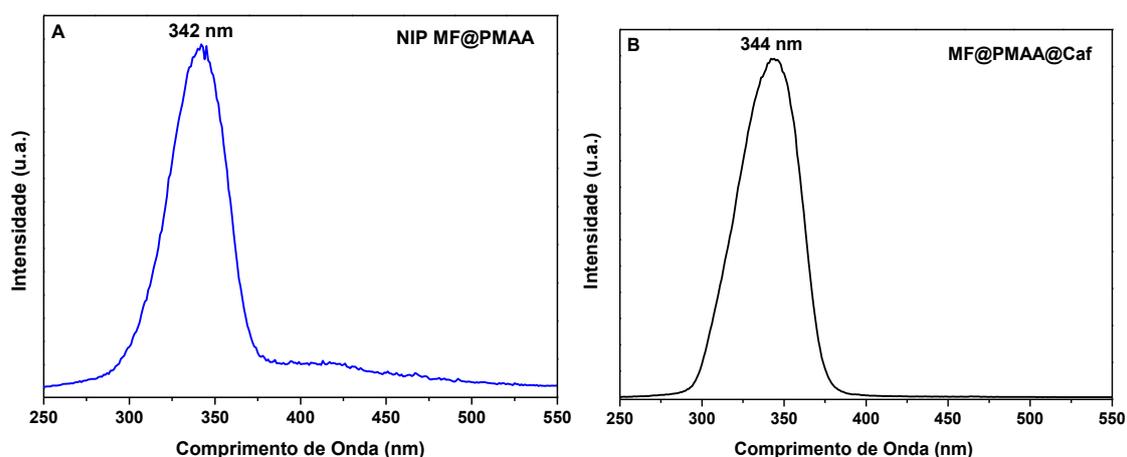
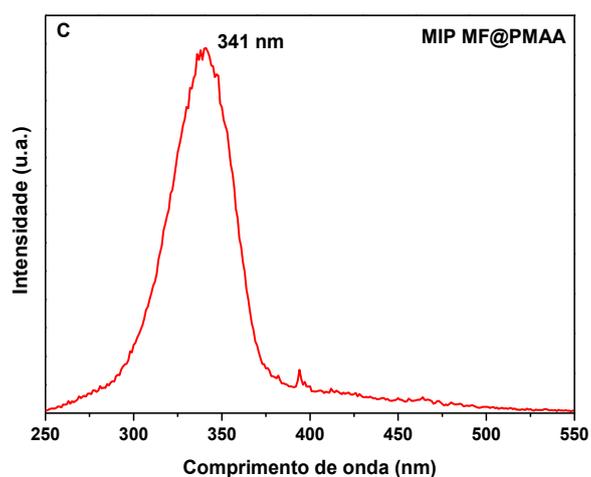


Figura 39c - (Continuação)



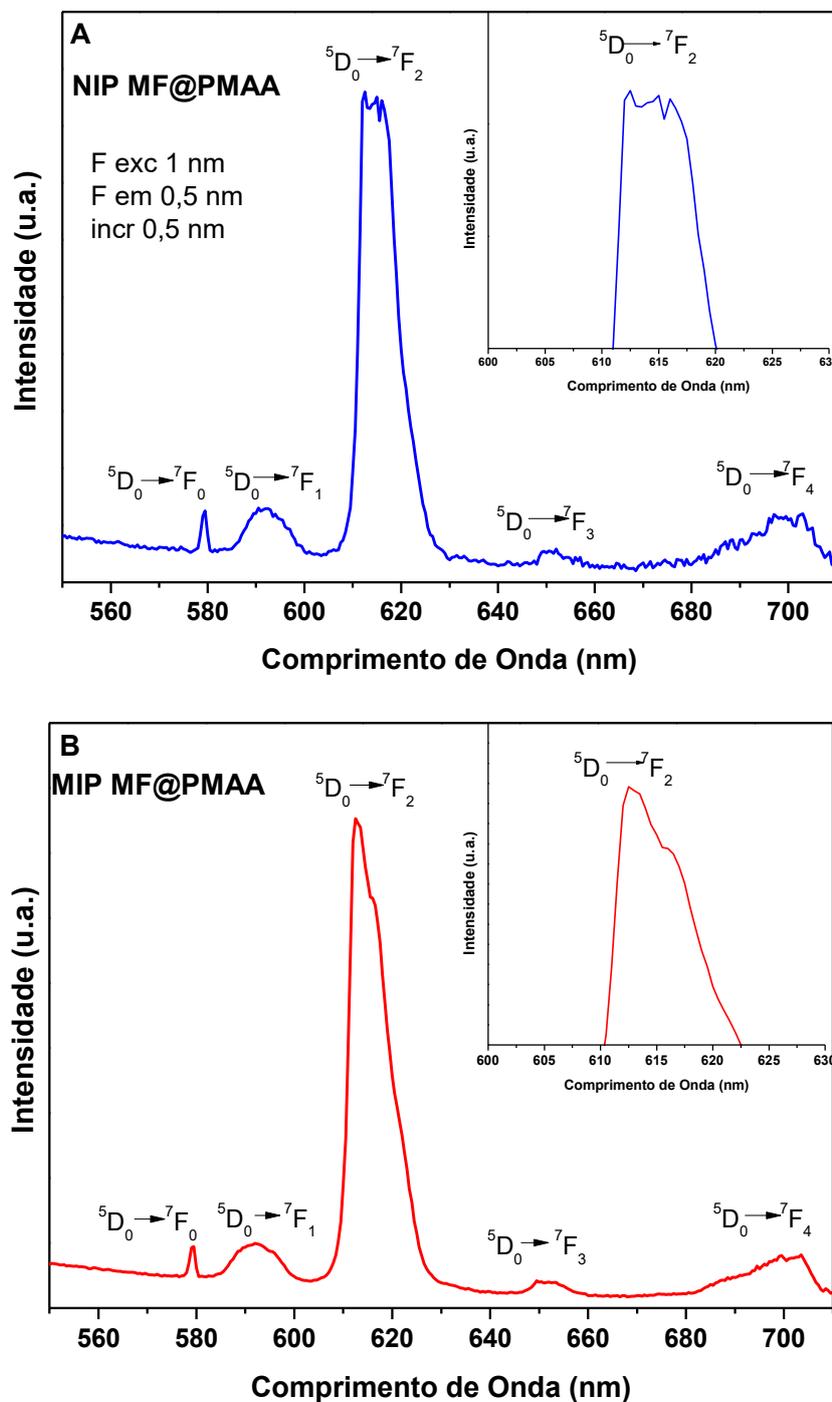
Em todos os espectros de excitação mostrados acima, uma única banda larga é observada, com excitação máxima em torno de ~ 340 nm, atribuída à excitação do marcador fotônico como o compósito híbrido CNT@Ag@DMCL, como mostrado na Figura 23, e corresponde à interação plasmônica entre as nanopartículas de prata (NPAg) e os elétrons $4f$ do íon Eu^{3+} .

Na Figura 40 são mostrados os espectros de emissão entre 550 nm e 710 nm, onde são claramente observados os diferentes perfis dos desdobramentos Stark para cada ambiente químico na transição hipersensível ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ do Eu^{3+} . Para o NIP MF@PMAA (Figura 40a), que não teve contato com a molécula-alvo e que não teve a formação da cavidade, são observados 3 desdobramentos não degenerados dos 5 possíveis ($2J+1$). Já para o MIP MF@PMAA, após a extração e formação da cavidade, são observados 2 desdobramentos Stark $2J+1$ não degenerados (Figura 40b). Para ambos os espectros de emissão são observadas todas as transições correspondentes ao íon európio, quando $J=0,1,2,3$ e 4. A presença de uma única linha de transição na ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ pode indicar que os íons Eu^{3+} encontram-se em um mesmo sítio de simetria, deduzindo-se que a simetria ao redor do íon não é alterada significativamente com a mudança no ambiente químico.

Como observado na Figura 40, as diferenças do perfil de desdobramento da transição ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ entre os materiais NIP e MIP estão associadas aos diferentes ambientes químicos durante a síntese de cada um, enquanto que o MIP (Figura 40b) teve contato com a molécula de cafeína, fazendo o processo de impressão molecular, o NIP (Figura 40a) não teve a presença da cafeína durante sua síntese, portanto, os

desdobramentos relacionado aos ambientes químicos são diferentes, demonstrando assim, a prova de conceito da sensibilidade da sonda fotônica no material desenvolvido, permitindo o desenvolvimento de dispositivos fotônicos.

Figura 40- Espectros de Emissão, excitando em 340 nm, para: (a) NIP MF@PMAA e (b) MIP MF@PMAA, no estado sólido.



Na Figura 41a é mostrado o espectro de emissão do precursor do *Smart*-MIP MF@PMAA, antes da extração da molécula de cafeína (MF@PMAA@Caf), observando-se um aumento de luminescência em relação ao MIP com a cavidade vazia (Figura 41a, linha vermelha). Isto indica que, além de podermos usar os desdobramentos Stark como sonda de ocupação, podemos usar também a intensidade de luminescência na presença da cafeína para a determinação da fração das cavidades de reconhecimento molecular ocupadas, associadas à concentração da molécula-alvo no meio analisado. Na Figura 41b é mostrada apenas a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, observada em ~ 612 nm, e com intensidade normalizada para evidenciar os diferentes desdobramentos obtidos no comportamento do *Smart*-MIP.

Figura 41- Espectro de emissão do MF@PMAA@Caf no estado sólido, excitando em 340 nm (a) antes da extração da cafeína, e (b) desdobramentos Stark na transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com intensidade normalizada.

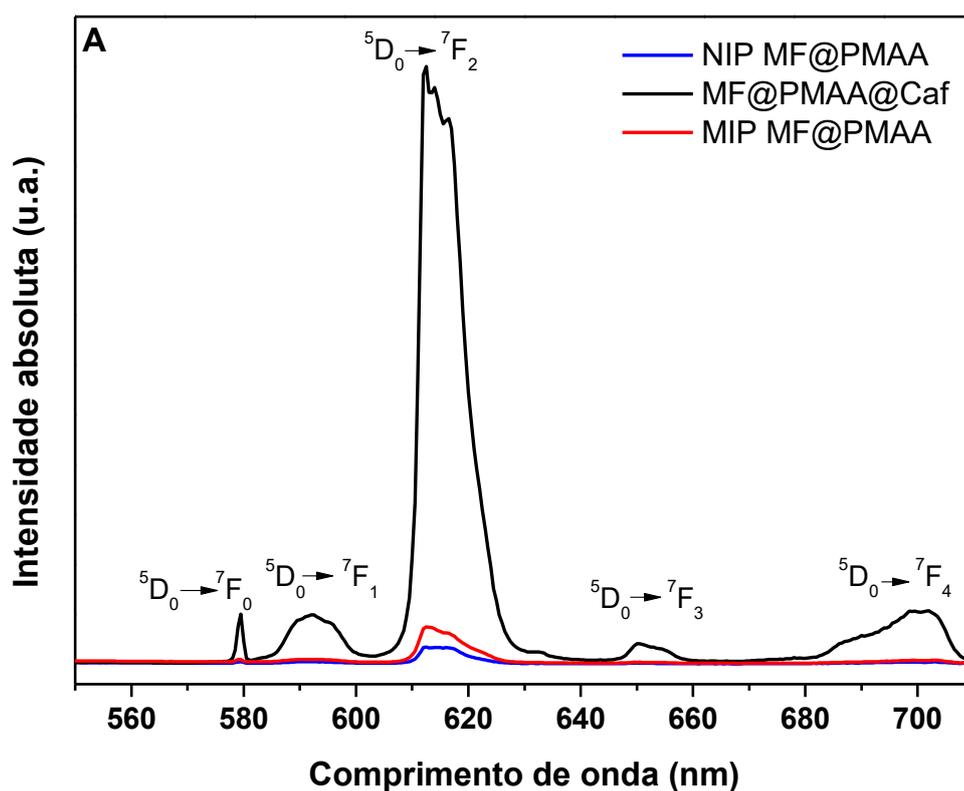
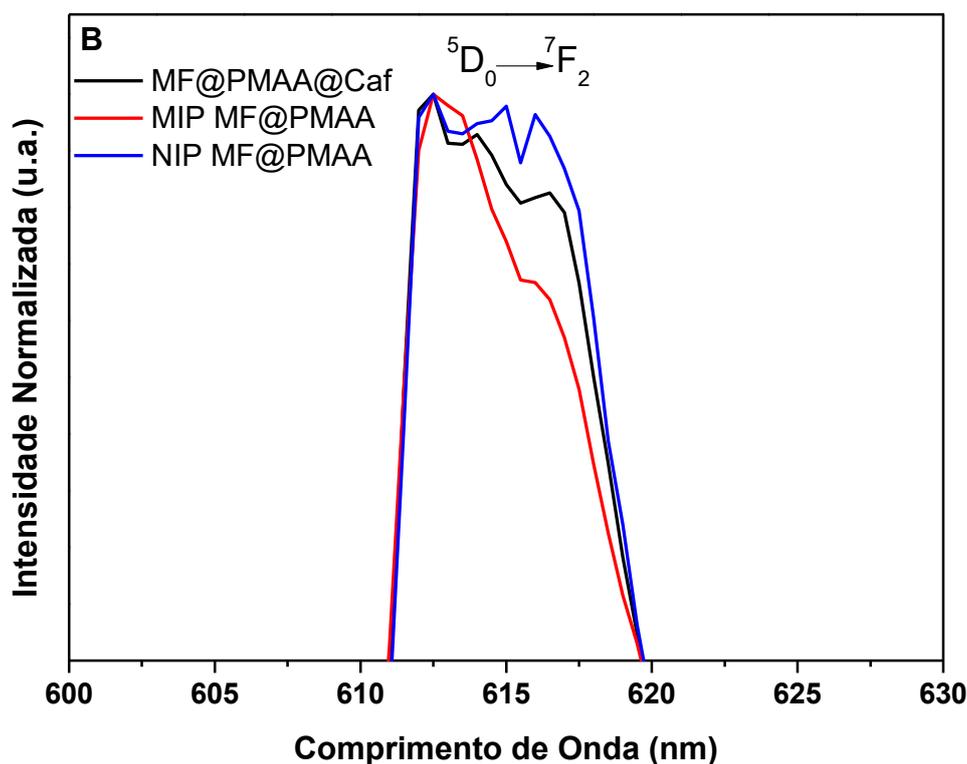


Figura 41b- Continuação.



Na Figura 42 são mostradas as curvas de decaimento do estado excitado 5D_0 monitorando-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 613 nm, para o NIP (a) o MIP (b) e o MF@PMAA@Caf antes da extração (c). Para todas as curvas de tempo de vida foram realizados ajustes exponenciais de segunda ordem, obtendo-se um coeficiente de correlação de 0.999. Com isto, são obtidos dois valores de tempo de vida para cada material, sendo associados com diferentes ambientes químicos. Nesse contexto, o NIP possui tempos de vida com valores, $t_1 = 0,22$ ms e $t_2 = 0,52$ ms associados à interação do íon európio com a matriz polimérica e do íon európio com o próprio marcador fotônico, como mostrado na Figura 25. O MIP apresenta um tempo de vida t_1 maior, de 0,80 ms, e um $t_2 = 0,23$ ms, associados também à interação do íon európio com seus vizinhos na rede, a matriz polimérica e o próprio marcador fotônico. Já para o material antes da extração da cafeína, MF@PMAA@Caf, tentou-se um ajuste de terceira ordem, resultando em um ajuste de segunda ordem, pois dois dos tempos de vida foram iguais, $t_1 = t_2 = 0,26$ ms, e um $t_3 = 0,83$ ms, resultado associado aos ambientes químicos presentes na matriz, a interação Eu^{3+} -Caf, Eu^{3+} -matriz polimérica e Eu^{3+} -marcador fotônico, dois deles com mesmo tempo de vida.

Com isto confirma-se a análise dos desdobramentos $2J+1$, na Figura 40, como indicativo das alterações moleculares ao redor do íon de európio refletidas no espectro de emissão e também no estudo da curva de decaimento do estado 5D_0 .

Figura 42- Curva de tempo de vida do decaimento do nível 5D_0 do: (a) NIP, (b) MIP e (c) MF@PMAA@Caf. Monitorando-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ em 613 nm e excitando em 339 nm.

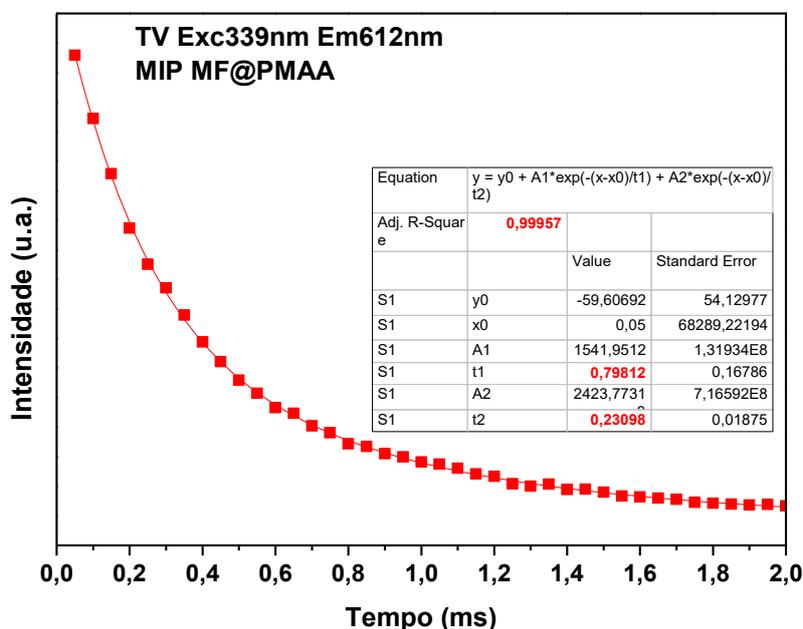
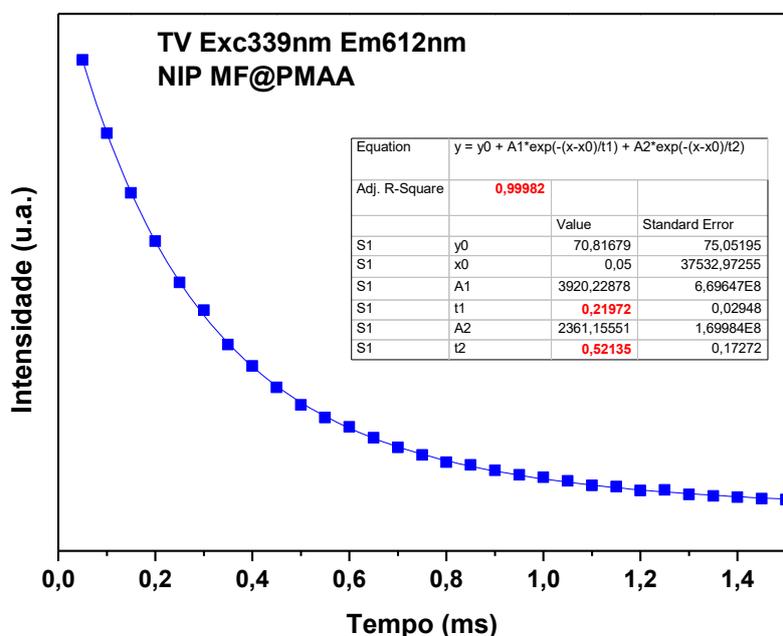
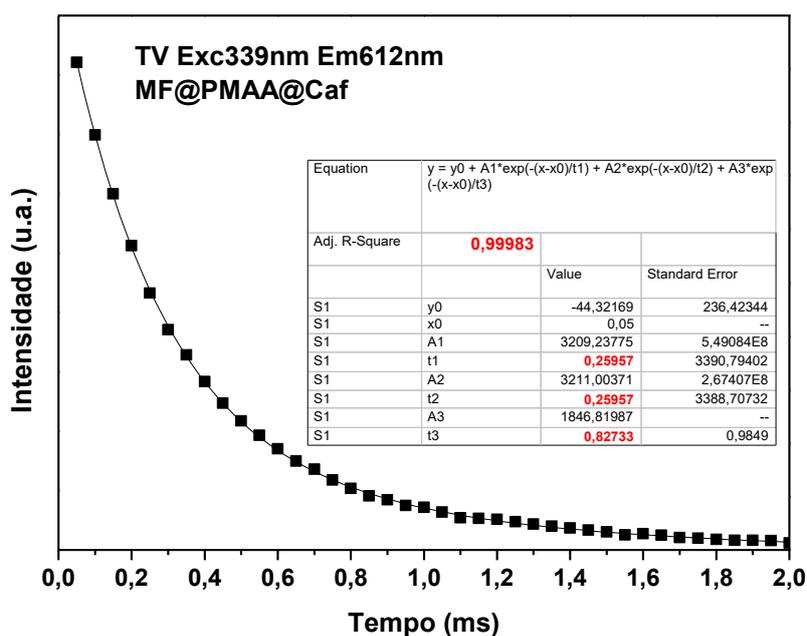


Figura 42c- Continuação.



A análise da curva de decaimento do estado 5D_0 para o *Smart-MIP* apresenta-se, no entanto, diferente em relação ao marcador fotônico mostrado na Figura 25. Isto pode estar relacionado com as perdas não radiativas devido à presença de osciladores O-H e C-H decorrentes da síntese e da própria matriz polimérica obtida. Os valores obtidos são coerentes com o ambiente químico no qual foi incorporado o marcador fotônico. Com a análise realizada, não é possível correlacionar cada tempo de vida (t) a cada ambiente químico, mas apenas construir uma hipótese, como prova de conceito do funcionamento do dispositivo fotônico proposto.

6.2 RECONHECIMENTO MOLECULAR DA MOLÉCULA DE CAFEÍNA

Os testes de reconhecimento molecular foram realizados em meio aquoso e meio etanólico, visando a identificação de mudanças no reconhecimento em função do solvente utilizado, tanto por espectroscopia UV-vis quanto por espectroscopia de luminescência.

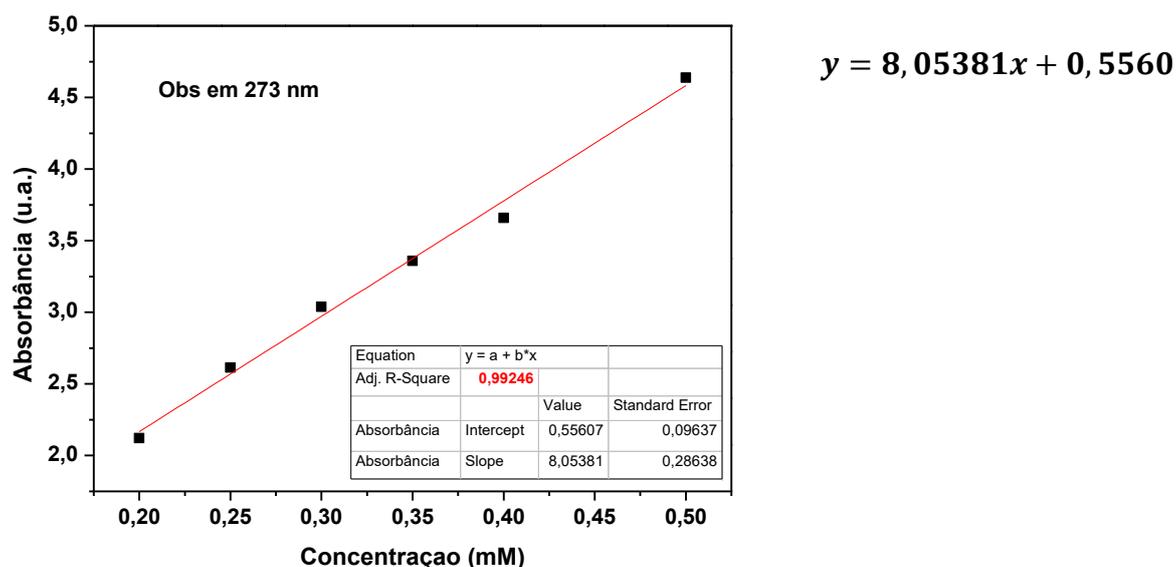
6.2.1 Reconhecimento molecular em meio aquoso

O reconhecimento molecular da molécula de caféina foi mensurado e acompanhado pelo espectro UV-vis através da banda em 273 nm da solução de

caféina, após 12 horas em contato com os materiais sintetizados, MIP PMAA e *Smart*-MIP, simulando processos físico-químicos de adsorção da molécula de caféina pela matriz polimérica criada.

A Figura 43 mostra a curva de calibração realizada para caféina em meio aquoso, a equação da reta utilizada para os cálculos de reconhecimento molecular e o coeficiente de correlação para as concentrações preparadas (0.993).

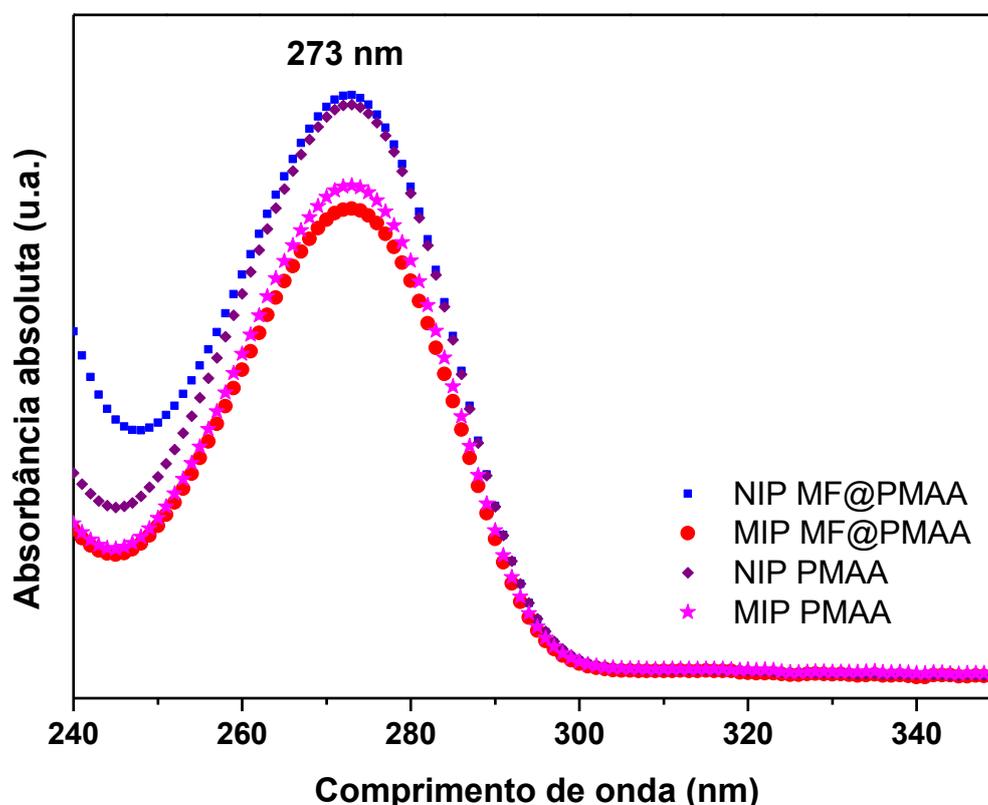
Figura 43- Curva de Calibração da Caféina em meio aquoso e equação da reta obtida.



Na Figura 44 são mostrados os espectros UV-vis antes e depois do processo de reconhecimento da caféina, monitorando a banda máxima de absorção, em 273 nm. A solução utilizada foi preparada numa concentração de 50 mgL⁻¹ (0,26 mM), com um tempo de adsorção de 12 horas sob agitação constante de 140 rpm.

Na Figura 44 são comparadas todas as amostras MIP e NIP sintetizadas, deixando em evidencia a adsorção majoritária para os MIP PMAA e MF@PMAA.

Figura 44- Espectros UV-vis da cafeína, monitorando-se a banda em 273 nm, antes e após o reconhecimento molecular para os materiais MIP PMAA e Smart-MIP.



Com a Figura mostrada acima, fica clara a diminuição do valor de absorvância diretamente correlacionada à concentração. Portanto, é demonstrado por espectroscopia UV-vis, que o processo é eficiente, não só de reconhecimento como de re-ligação da cafeína nos sítios seletivos à ela, por isto, só os materiais com cavidades moleculares formadas (**MIPs**) apresentam essa diminuição da absorvância, associada à concentração. Os parâmetros da quantidade re-ligada de cafeína por cada MIP ou NIP, calculados a partir do valor de absorvância em 273 nm, e da equação da reta de calibração, são mostrados na Tabela 9. Os parâmetros Q_e , C_e foram calculados segundo as equações 4 e 5.

Para o *Smart*-MIP, são obtidos os valores de re-ligação mais eficiente, com um valor de quantidade reconhecida (Q_e) de 35 μmol de cafeína por cada grama de MIP usada, e para o NIP, um valor $Q_e = 3,6 \mu\text{mol/g}$, um valor dez vezes menor em relação ao MIP, associando a diferença à presença das cavidades moleculares seletivas criadas no MIP.

Tabela 9- Parâmetros decorrentes da adsorção de cafeína, Q_e , e C_e calculados para os MIP PMAA e o Smart-MIP.

Amostra	Massa Polímero (g)	C_e (mM)	Q_e (mmol/g)	Q_e ($\mu\text{mol/g}$)
NIP PMAA	0,012	0,25299	0,00517	5,17
MIP PMAA	0,0102	0,20736	0,02845	28,45
NIP MF@PMAA	0,01	0,25826	0,00357	3,57
MIP MF@PMAA	0,0102	0,19432	0,03484	34,84

Para o conjunto referência apenas com PMAA, são obtidos valores com a mesma tendência, MIP PMAA $Q_e = 28,4 \mu\text{mol/g}$ e NIP PMAA $Q_e = 5,2 \mu\text{mol/g}$, confirmando assim que a diferença dos valores de reconhecimento está eficientemente associada à existência das cavidades.

Luo e colaboradores fabricaram um MIP para reconhecimento de cafeína utilizando-se um líquido iônico com monômero funcional e obtiveram uma faixa de capacidades de adsorção máxima (Q_{max}) de cafeína no intervalo de 53,80 a 18,90 $\mu\text{mol/g}$ quando se varia composição do monômero utilizado, visando em melhorar as interações entre a cafeína e o monômero estudado (LUO et al., 2013).

Kobayashi e colaboradores fabricaram um sensor piezoelétrico para reconhecimento de cafeína usando a variação na frequência de oscilação do cristal sensor na presença de uma solução de cafeína evidenciando-se uma diminuição gradual na frequência do MIP, comparando-se com o NIP, o que indica que a molécula de cafeína está sendo ligada no MIP depositado no cristal piezoelétrico. O monômero usado foi um copolímero de poliácridonitrila. Em relação a Q_e de adsorção, foram obtidos intervalos de reconhecimento de 0,32 $\mu\text{mol/g}$ a 0,19 $\mu\text{mol/g}$ para o MIP e para o NIP 0,17 $\mu\text{mol/g}$ a 0,11 $\mu\text{mol/g}$ (KOBAYASHI et al., 2001).

Os parâmetros de resposta e caracterização do MIP para o reconhecimento molecular são calculados como descrito anteriormente (Pág. 33) e os parâmetros para os MIPS sintetizados nesta pesquisa são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10- Parâmetros da formação da cavidade (IF) e do parâmetro de ligação B para o MIP PMAA e o Smart-MIP.

Amostra	Q _e (mmol/g)	B (%)	K _p (L g ⁻¹)	IF
NIP PMAA	0,00517	4,67	0,0204	6,725
MIP PMAA	0,02845	21,86	0,1372	
NIP MF@PMAA	0,00357	2,69	0,014	12,621
MIP MF@PMAA	0,03484	26,78	0,1792	

O parâmetro B indica a porcentagem de cafeína que foi ligada aos sítios moleculares na matriz polimérica obtida e deve ser comparado entre o NIP e o MIP de cada conjunto de amostras, PMAA e MF@PMAA. Para o MIP PMAA é mostrado que 22% da cafeína é religada nos sítios moleculares, evidenciando a formação da cavidade molecular dentro da matriz polimérica e está diretamente relacionada ao processo de reconhecimento molecular eficiente comparado ao seu NIP correspondente (5%). Já para o conjunto de amostras *Smart*-MIP, são obtidos parâmetros na mesma tendência, com um parâmetro B, dez vezes melhor para MIP (27%) comparado ao NIP correspondente (3%), indicando a maior quantidade de cafeína religada no MIP que no NIP.

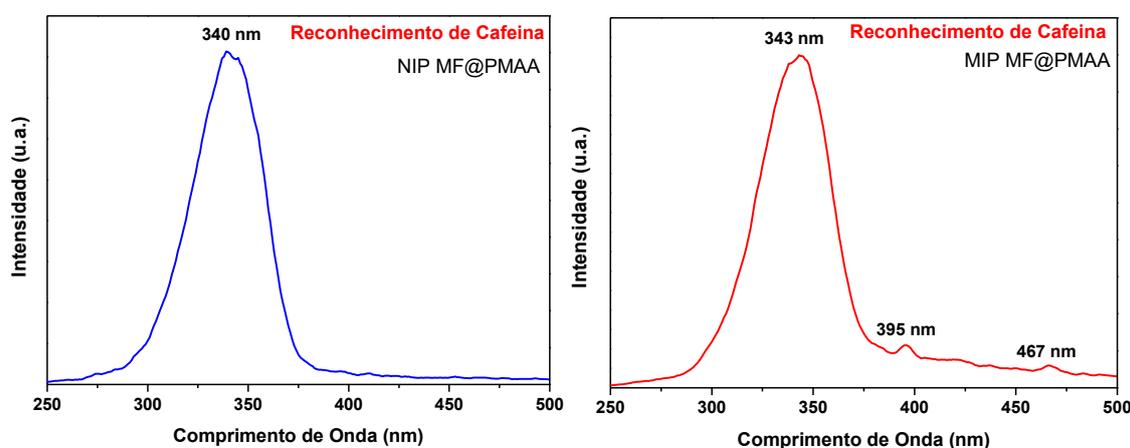
O parâmetro que indica se realmente a cavidade molecular foi formada é o fator de impressão IF (Imprinting Factor), determinado pela comparação do K_p do MIP (com cavidades) e do NIP (sem cavidades). Para o *Smart*-MIP, obteve-se um valor IF= 13, duas vezes melhor do que para o MIP PMAA (7). Na literatura é determinado que um valor maior que 1 confirma o efeito de impressão, e quanto maior este seja, mais eficiente será o efeito de impressão.

Nesse contexto, alia-se o efeito da identificação molecular causada pela incorporação do marcador fotônico sintetizado nesta pesquisa, ao do reconhecimento molecular pela tecnologia de nanoimpressão, para garantir que estarão atuando no marcador fotônico apenas as espécies reconhecidas molecularmente.

6.3 AVALIAÇÃO DO RECONHECIMENTO MOLECULAR EM ÁGUA POR ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA

Após 12 horas de adsorção de cafeína, as amostras foram centrifugadas e o sólido polimérico recuperado foi seco a 60 °C por 24 horas. Foram realizados os espectros de excitação mostrados na Figura 45, de emissão mostrados na Figura 46 e medido o tempo de decaimento da sonda fotônica para o *Smart-MIP*.

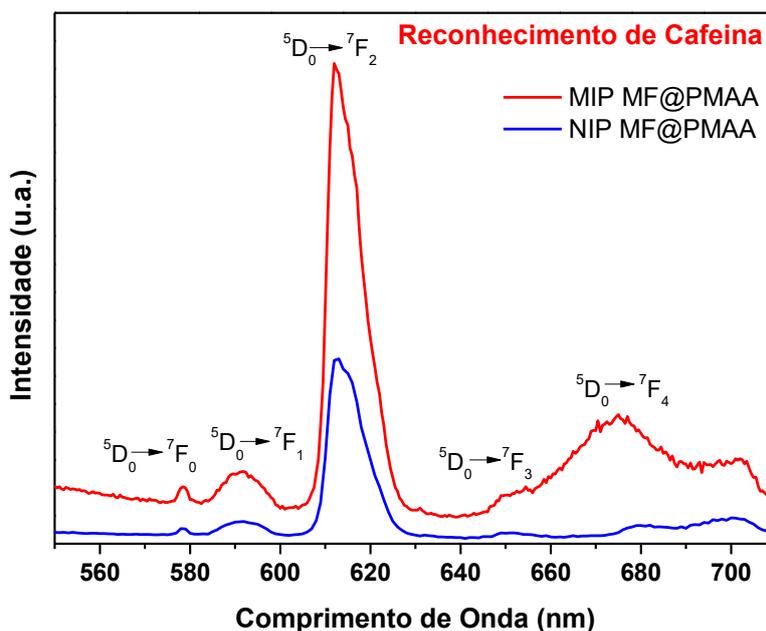
Figura 45- Espectros de Excitação do Smart-MIP no estado sólidos após o reconhecimento de cafeína.



Comparando-se os espectros de excitação mostrados na Figura 45 acima, com os espectros mostrados na Figura 39, observa-se o comportamento esperado para ambos materiais, NIP e MIP, em que a adsorção de cafeína não modifica o mecanismo de excitação do compósito híbrido nanoestruturado como sonda fotônica, CNT@Ag@Eu³⁺.

Os espectros de emissão, mostrados na Figura 46, corroboram os resultados mostrados na Figura 40a, obtendo-se um aumento relativo da luminescência após adsorção da cafeína, e são obtidos diferentes desdobramentos Stark (2J+1) para o NIP e o MIP, confirmando o uso da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ como sonda na presença de diferentes ambientes químicos, e diretamente no reconhecimento da cafeína ocupando o sítio de reconhecimento molecular.

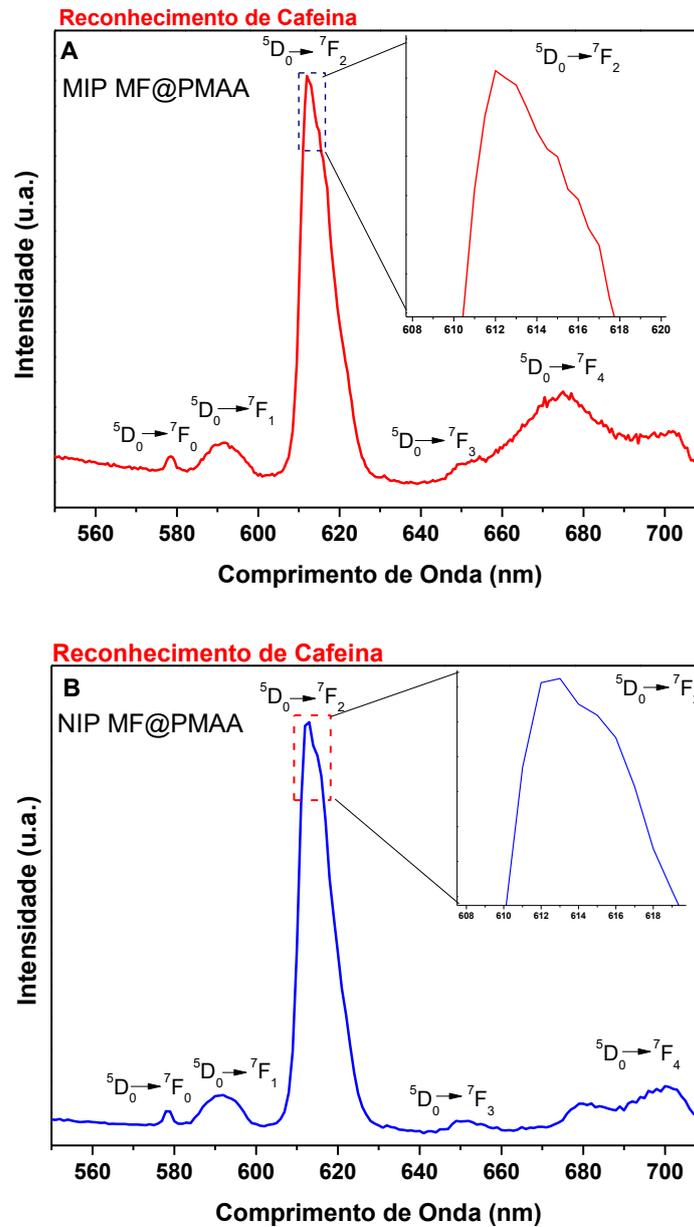
Figura 46- Espectros de emissão após reconhecimento molecular, comparando o MIP (com cavidades) e o NIP (sem cavidades).



A análise do reconhecimento molecular em água, pela espectroscopia de luminescência, mostrou-se menos eficiente em função dos desdobramentos observados na Figura 41b, mas isto pode estar associado à quantidade da amostra MIP/NIP usada para a aquisição do espectro, e a resolução espectral do equipamento utilizado.

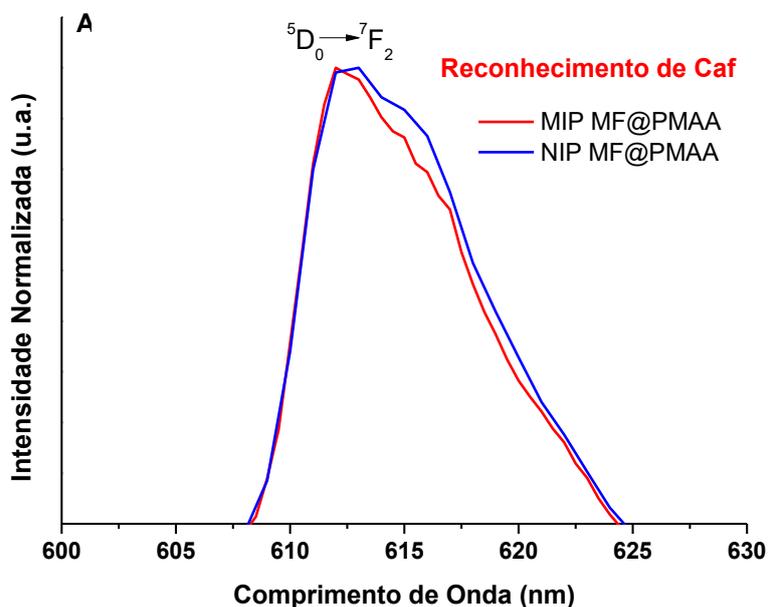
Levando em consideração estas observações, foram realizadas medidas de emissão resolvidas no tempo em triplicata para cada medida, variando-se os tempos de integração e o incremento durante a análise, para assegurar que os diferentes perfis observados são próprios do material e não ocasionados por fatores extrínsecos. Na Figura 47, são mostrados os desdobramentos discretos para o MIP (Figura 47a) e para o NIP (Figura 47b). Uma primeira análise comparativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ entre o MIP e o NIP, ainda mostra diferenças nos desdobramentos Stark dos dois materiais, apesar de menos evidentes.

Figura 47- Reconhecimento de cafeína em sistema aquoso pelo Smart-MIP, (a)MIP e (b) NIP.



Na Figura 48 é mostrada a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ com a intensidade normalizada, para uma análise mais detalhada dos desdobramentos Stark, menos evidente nesses espectros, facilitando a observação de diferenças mais discretas.

Figura 48- Transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ com intensidade normalizada, para o Smart-MIP após os reconhecimento molecular em sistema aquoso.



Apesar da resolução evidentemente baixa dos espectros, são observados perfis espectrais diferentes entre o MIP e NIP, reproduzíveis para todas as amostras analisadas em triplicata, realizando espectros de emissão resolvidos no tempo. Também foram realizadas medidas do tempo de vida para o NIP e para o MIP como discutido anteriormente, mas com a pequena quantidade de amostra recuperada e utilizada, a relação sinal/ruído foi muito baixa para medidas comparativas, conforme mostrado no Apêndice H.

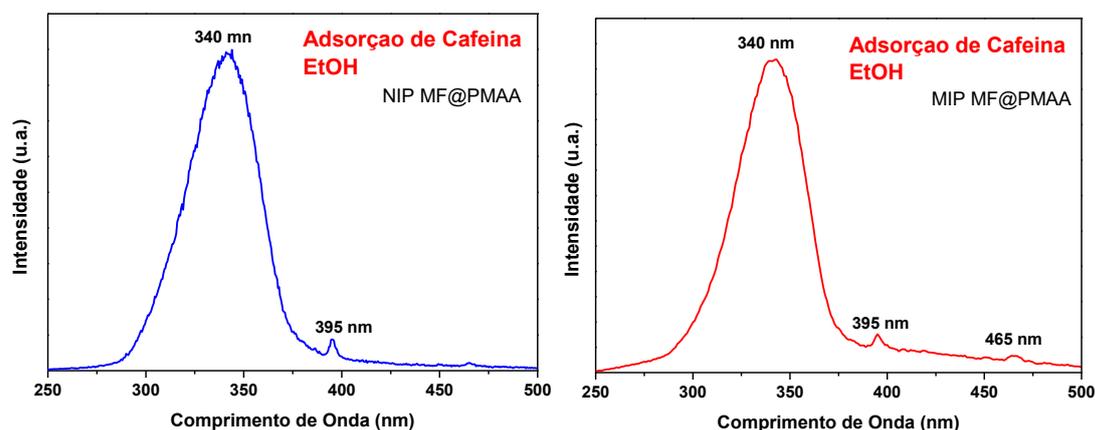
Visando a identificação dos perfis espectrais em outros meios, para avaliar sua influência, o reconhecimento molecular foi realizado também em etanol, controlando-se os mesmos parâmetros.

6.4 RECONHECIMENTO MOLECULAR DE CAFEÍNA EM ETANOL

Os experimentos de reconhecimento molecular em etanol foram analisados por espectroscopia UV-vis e por luminescência. A seguir são mostrados os resultados obtidos por luminescência, visando a identificação do comportamento dos materiais em função da mudança do fluido de reconhecimento, avaliando assim a cavidade ocupada e sensibilidade obtida.

Na Figura 49 são mostrados os espectros de excitação, observando-se o mesmo comportamento já apresentado anteriormente na Figura 45, indicando o mecanismo de excitação direta no marcador fotônico, com uma banda máxima de excitação em 340 nm.

Figura 49- Espectros de excitação do Smart-MIP, monitorando-se a emissão em 613 nm depois do reconhecimento molecular em etanol.



Na Figura 50 são mostrados os espectros de emissão obtidos sob excitação em 340 nm, como identificado na Figura 49. Nos espectros obtidos, são observados perfis diferenciados para o reconhecimento molecular da cafeína, como discutido anteriormente, mostrando a possibilidade de uso do material mesmo alterando-se o fluido que contém a molécula-alvo.

São observadas todas as transições eletrônicas $f-f$ esperadas, mostrando novamente que o processo de reconhecimento não afeta estruturalmente o marcador fotônico. Na Figura 50c é mostrada apenas a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, com intensidade normalizada para observação com detalhe as alterações do desdobramento Stark associadas à presença da cafeína nas cavidades, tendo como referência o polímero não impresso. Todos os espectros de emissão foram resolvidos no tempo e em triplicatas, confirmando assim o comportamento próprio do material.

Figura 50- Espectros de emissão excitando em 340 nm do Smart-MIP após o processo de reconhecimento molecular em etanol. (a) MIP MF@PMAA, (b) NIP MF@PMAA e (c) transição $5D_0 \rightarrow 7F_2$ com intensidade normalizada.

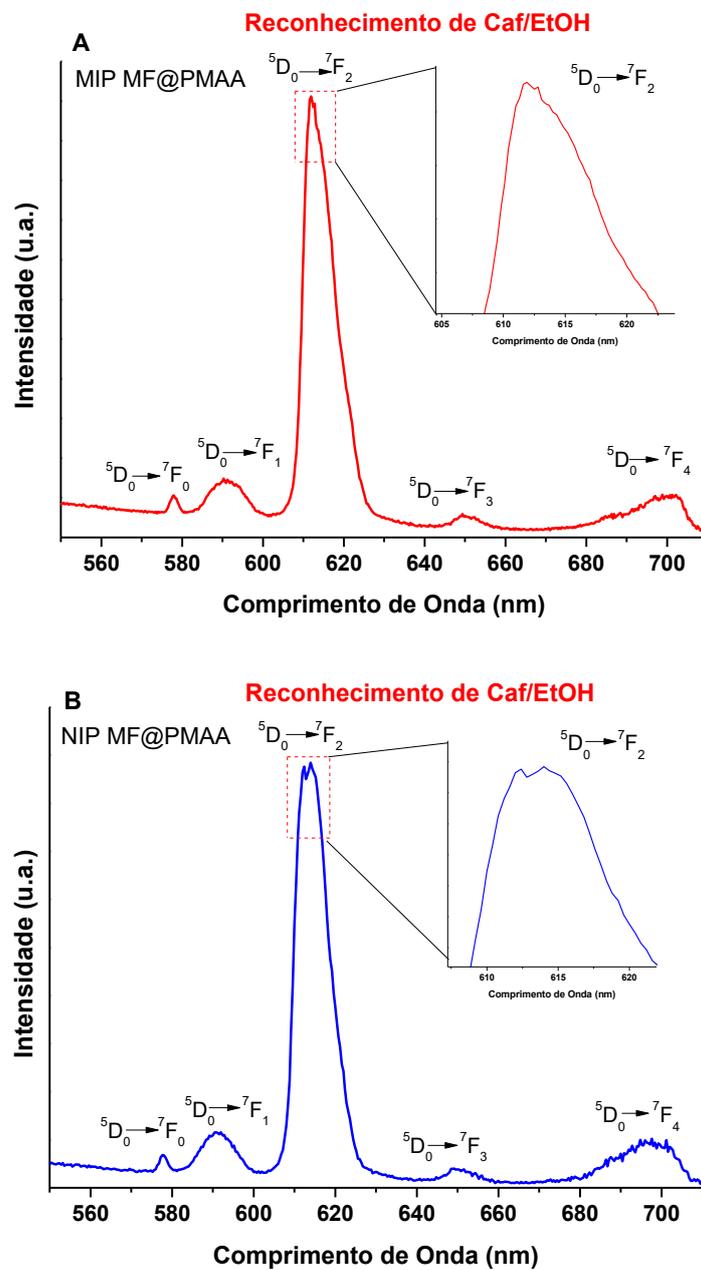
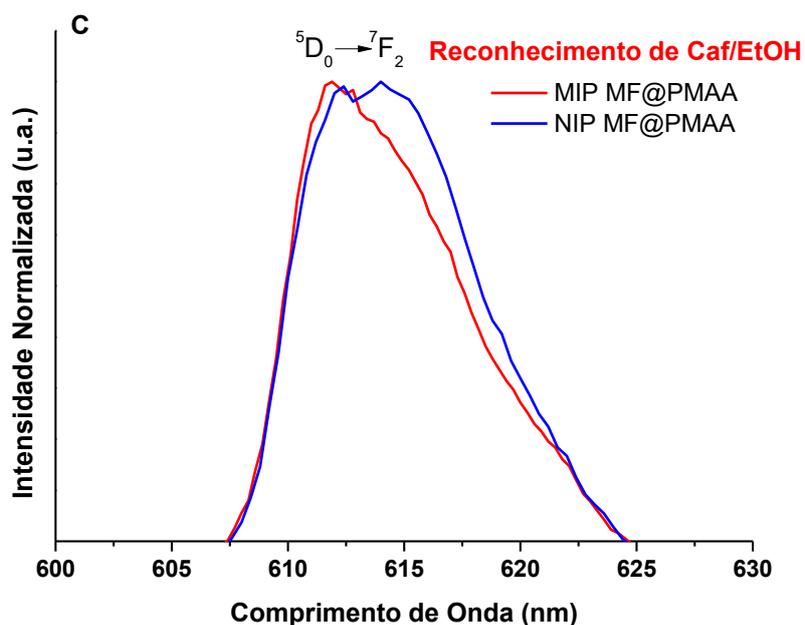


Figura 50c- Continuação.



Tanto em sistema aquoso quanto em sistema etanólico, apesar das diferenças espectrais nos desdobramentos serem discretas, conseguiu-se reprodutibilidade nas medidas realizadas e concordância entre os resultados discutidos. Aliando-se essas diferenças nos desdobramentos Stark às variações nas intensidades relativas integradas na banda, tem-se um ponto de partida para futura otimização do sistema, a partir desta prova de conceito.

Com a inclusão do marcador fotônico no *Smart*-MIP resultando na reprodutibilidade das alterações espectrais, aliada às cavidades formadas dentro da rede polimérica caracterizadas pelos testes de reconhecimento e os parâmetros físico-químicos calculados, foram realizados os testes de deposição do *Smart*-MIP em substrato de celulose e de vidro usando a impressora de materiais DoD possibilitando a deposição camada por camada para assim conseguir a luminescência do material depositado, e estudando a estabilidade de diferentes fluidos em função da qualidade de deposição do material.

6.5 TESTES DE IMPRESSÃO DO MIP MF@PMAA NA IMPRESSORA DoD.

Como aplicação final do *Smart-MIP* sintetizado e caracterizado foram realizados testes de impressão usando a impressora de materiais via jato de tinta, *Dimatix Materials Printer 2831*. A qual utiliza cartuchos descartáveis com atuadores piezoelétricos associados a sistemas mecânicos micro elétrico (MEMS) para o jateamento de materiais fluidos sem danos causados pelo uso de atuadores térmicos. Foram utilizados cartuchos de 10 pL com um diâmetro de bico de impressão de 21 μm , cada cartucho possui 16 bicos de impressão, uma capacidade máxima de 1,5 mL de fluido, e a variedade de amplitude de 0 a 40 V.

Foram testados diferentes fluidos de transporte, tais como a mistura de dimetil sulfóxio (DMSO)/etanol, etanol/monoetileno glicol e por último foi testado acetato de amila, comercialmente conhecido como óleo de banana. Para escolher o fluido de transporte se tomou como parâmetro a qualidade das impressões realizadas e da gota formada.

Na Figura 51 são mostradas a qualidade da gota formada (Figura 51a) e a qualidade dos materiais impressos (Figura 51b) utilizando-se um fluido com a composição de 5 mg de MF@PMAA + 5 mL de acetato de amila, devido a maior estabilidade, qualidade de dispersão e qualidade do sólido depositado foi escolhido o acetato de amila como fluido transporte do *Smart-MIP*.

Figura 51- (a) Gotas formadas usando-se óleo de banana como fluido de transporte para impressão do MIP MF@PMAA, (b) qualidade do material impresso, 4 camadas depositadas, antes de secagem total do solvente.

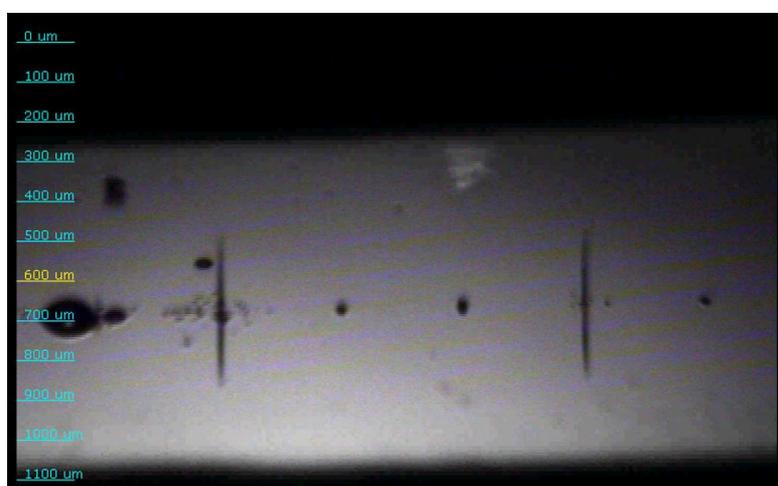
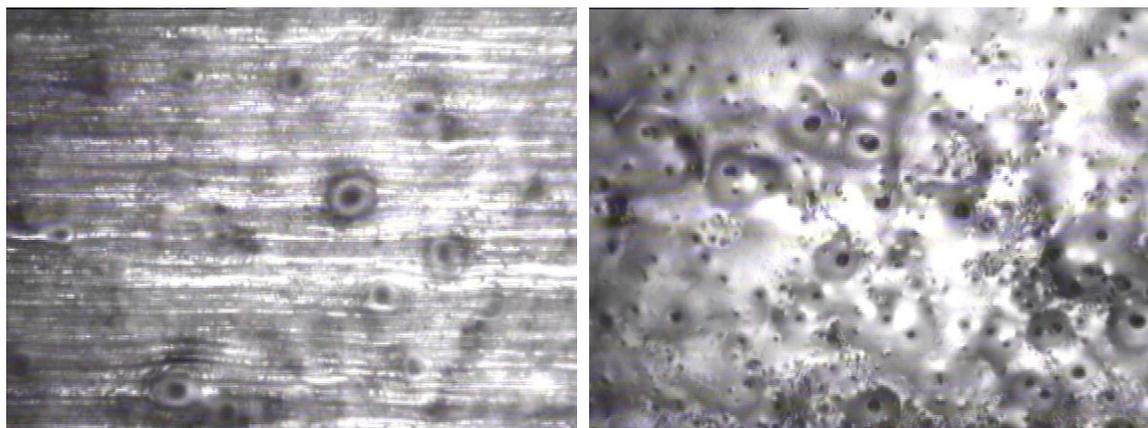


Figura 51b- Continuação.



Na Figura acima, é observada a deposição do MIP MF@PMAA sobre substrato de celulose, demonstrando a viabilidade de impressão camada por camada (*layer by layer*), dos materiais poliméricos obtidos, resultando no uso da impressora de materiais para o uso dos materiais sintetizados nesta pesquisa.

Nesse contexto, se pretende otimizar a formulação dos fluidos, a partir de parâmetros definidos pela dinâmica dos fluidos, como os números de Reynolds (Re), Weber (We), e Ohnesorge (Oh), que estão relacionados a densidade, a viscosidade dinâmica, e a tensão superficial, intrínsecos do fluido, além da velocidade média da gota e o diâmetro da gota, intrínsecos da impressora e do cartucho usado.

Em relação a deposição camada por camada, é necessário maior número de camadas para conseguir a luminescência do material Smart-MIP. Como mostrado acima com 4 camadas depositadas não foi observada a luminescência característica, mas pretende-se que aumentando o número de camadas depositadas se conseguira observar a luminescência do material.

7 CONCLUSÕES

Na presente tese foi sintetizado um novo compósito híbrido nanoestruturado, contendo nanopartículas de prata, complexos de lantanídeos e nanotubos de carbono utilizados como nanosubstrato. O compósito híbrido nanoestruturado apresentou-se eficiente a ser utilizado como sonda fotônica, por apresentar melhoras significativas na luminescência do íon európio através da interação e sinergia dos componentes, principalmente pelo aumento do campo local do lantanídeo com o acoplamento plasmônico-fotônico entre plásmos de nanopartículas metálicas e elétrons $4f$ dos lantanídeos, numa estrutura núcleo casca decorando os nanotubos usados como nanosubstrato.

O compósito híbrido foi caracterizados por diversas técnicas demonstrando o potencial na área da fotônica, devido ao aumento de 30% da eficiência da luminescência do íon európio em relação ao complexo de európio dissolvido em etanol, e do aumento do tempo de vida, 1.43 ms para o compósito híbrido e 0.40 ms para o complexo de európio em etanol, monitorando-se a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. A estrutura núcleo-casca formada possibilita a interação plasmonica - fotônica e o posterior uso do compósito na area de sensores com resposta ótica.

O compósito híbrido sintetizado foi incorporado na fabricação de polímeros impressos molecularmente, por meio de uma polimerização *in situ*, obtendo-se uma rede reticulada com propriedades seletivas, características dos MIPs, e com propriedades óticas decorrentes da inclusão do compósito híbrido. A proximidade dessas duas partes ativas foi induzida pela nanoestrutura de carbono usada como nanosubstrato, resultando no que foi chamado de *Smart-MIP*. O nanosubstrato (CNT) foi escolhido pelas interações π - π stacking com a molécula alvo (cafeína).

O *Smart-MIP* obtido foi caracterizado espectroscopicamente, termicamente e estruturalmente, visando no desenvolvimento de dispositivos moleculares para monitoramento ambiental, uma vez que foram criadas cavidades que possuem memória molecular à uma molécula-alvo, aqui representada pela cafeína como molécula-modelo.

Foram realizados testes de reconhecimento molecular da cafeína, em dois meios, e como prova de conceito (PoC) do processo, foram avaliados os espectros de emissão para identificação de perfis espectrais para validação da sonda fotônica sintetizada em função da presença da molécula alvo e da formação da cavidade molecular.

Foram demonstradas as propriedades de reconhecimento molecular através de espectroscopia de luminescência e espectroscopia Uv-vis, calculando-se parâmetros como a quantidade adsorvida $Q_e = 34 \mu\text{mol}$ de cafeína/g de MIP usado para o material com cavidades moleculares, comparada com a $Q_e = 4 \mu\text{mol}$ de cafeína/g de NIP usado para o material sem as cavidades moleculares, demonstrando a eficiência da cavidade e comprovada pelo fator de impressão, (IF, Imprinting Factor) com um valor de 13 para os MIPs e de 7 para os NIPs, cujos valores indicaram a eficiência do sistema molecularmente impresso. O parâmetro de religação (B) também resultou maior para os MIPs (27%) que para os NIPs (5%), confirmando assim a prova de conceito realizada nesta pesquisa.

A resposta para transdução ótica foi obtida pela variação de intensidade relativa de luminescência e pelas mudanças nos desdobramentos Stark no espectro de emissão do íon európio, associados à presença da molécula-alvo na cavidade impressa molecularmente. Foram obtidos diferentes perfis espectrais em função da presença da cafeína e da cavidade molecular formada usando-se diferentes sistemas, aquoso e etanólico, demonstrando o uso potencial do *Smart-MIP* para o desenvolvimento de sensores óticos com aplicações ambientais.

Foram fabricados fluidos funcionais com o *Smart-MIP* visando a deposição do sensor em diferentes substratos, foi usado inicialmente substrato de celulose para a deposição do material por meio da impressora DoD de materiais com a possibilidade de depositar camada por camada e estudando-se a estabilidade do fluido e a qualidade do material depositado. Resultando em uma deposição de qualidade homogênea com 4 camadas de deposição e eficiente estabilidade, não entanto a otimização do sistema de deposição possibilitara o estudo da luminescência do sensor depositado em celulose.

8 PERSPECTIVAS

A prova de conceito realizada e demonstrada pode ainda ser otimizada a partir por exemplo, da variação de quantidade de marcador fotônico incluído na síntese da matriz polimérica e a variação da concentração de cafeína a ser identificada em solução aquosa. A seguir são listadas algumas propostas de otimização a partir da prova de conceito apresentada:

- Realizar medidas de análise composicional (EDX, mapeamento) no compósito híbrido nanoestruturado para concluir as estruturas observadas pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão.
- Avaliar o processo de reconhecimento molecular de cafeína, a partir da cinética de adsorção de cafeína, identificando o tempo mínimo e o tempo máximo de adsorção.
- Avaliar os espectros de luminescência e os desdobramento Stark em função da adsorção de cafeína em soluções de diferentes concentrações.
- Avaliar a seletividade da cavidade molecular formada a partir da adsorção de moléculas análogas mais específicas como teobromina ou teofilina.
- Avaliar a seletividade do *Smart-MIP* a través dos espectros de luminescência do material.
- Avaliar a luminescência do *Smart-MIP* depositado em substrato de celulose.

REFERÊNCIAS

- ADAMSON, A. W.; GAST, A. **Physical Chemistry of Surfaces**. 6. ed. New York: Wiley, 1997.
- AHMAD, I. et al. Synthesis and characterization of molecular imprinted nanomaterials for the removal of heavy metals from water. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 7, n. 3, p. 270–282, 2017.
- ALOTHMAN, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. **Materials**, v. 5, p. 2874–2902, 2012.
- ANDERSSON, L. I.; MANDENIUS, C. F.; MOSBACH, K. Studies on guest selective molecular recognition on an octadecyl silylated silicon surface using ellipsometry. **Tetrahedron Letters**, v. 29, n. 42, p. 5437–5440, 1988.
- APODACA, D. C. et al. Electropolymerized molecularly imprinted polymer film: EIS sensing of bisphenol A. **Macromolecules**, v. 44, n. 17, p. 6669–6682, 2011a.
- APODACA, D. C. et al. Electropolymerized Molecularly Imprinted Polymer Films of a Bis-Terthiophene Dendron: Folic Acid Quartz Crystal Microbalance Sensing. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 3, n. 2, p. 191–203, 2011b.
- ARSHADY, R.; MOSBACH, K. Synthesis of Substrate-selective Polymers by Host-Guest Polymerization. **Makromol. Chem.**, v. 182, p. 687–692, 1981.
- BAHRAMI, M. et al. Modeling caffeine adsorption by multi-walled carbon nanotubes using multiple polynomial regression with interaction effects. **Journal of Water and Health**, v. 15, n. 4, p. 526–535, 2017.
- BALLARD, N. et al. Nitroxide mediated suspension polymerization of methacrylic monomers. **Chemical Engineering Journal**, v. 316, p. 655–662, 2017.
- BETHUNE, D. S. et al. Cobalt-Catalysed growth of Carbon Nanotubes with Single-atomic-layer walls. **Nature**, v. 363, p. 605–607, 1993.
- BHUSHAN, B. **Springer Handbook of Nanotechnology**. 3. ed. New York: Springer-Verlag, 2004.

- BIJU, S. et al. tetrakis(β -diketonate) Dimeric Complex: Photophysical Properties, Structural Elucidation by Sparkle/AM1 Calculations, and Doping into PMMA Films and Nanowires Silvanose Biju. **Inorganic Chemistry**, v. 53, p. 8407–8417, 2014.
- BINNEMANS, K. Interpretation of europium(III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1–45, 2015.
- CHEN, L. et al. Molecular imprinting: Perspectives and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 45, n. 8, p. 2137–2211, 2016.
- CHEN, L.; XU, S.; LI, J. Recent advances in molecular imprinting technology: Current status, challenges and highlighted applications. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n. 5, p. 2922–2942, 2011.
- CIEPLAK, M. et al. Selective electrochemical sensing of human serum albumin by semi-covalent molecular imprinting. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 74, p. 960–966, 2015.
- CORMACK, P. A. G.; ELORZA, A. Z. Molecularly imprinted polymers: Synthesis and characterisation. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 804, p. 173–182, 2004.
- DABROWSKI, M. et al. Hierarchical templating in deposition of semi-covalently imprinted inverse opal polythiophene film for femtomolar determination of human serum albumin. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 94, p. 155–161, 2017.
- DABROWSKI, M. et al. Nanostructured molecularly imprinted polymers for protein chemosensing. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 102, p. 17–26, 2018.
- DE ARAÚJO, C. B. et al. Luminescence enhancement of Pb²⁺ ions in TeO₂-PbO-GeO₂ glasses containing silver nanostructures. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 123522, 2006.
- DE MELLO DONEGÁ, C. et al. Luminescence, Non-Radiative Processes and Quantum Yields in Lanthanide Complexes. **Materials Science Forum**, v. 315–317, p. 204–210, 1999.

DE SÁ, G. . et al. Spectroscopic properties and design of highly luminescent lanthanide coordination complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 196, p. 165–195, 2000.

DE TAEYE, J.; ZEEGERS-HUYSKENS, T. Infrared spectrum of caffeine and its hydrochloride dihydrate. **Spectroscopy Letters**, v. 19, n. 4, p. 299–310, 1986.

DIVYA, V.; REDDY, M. L. P. Visible-light excited red emitting luminescent nanocomposites derived from Eu³⁺-phenanthrene-based fluorinated β -diketonate complexes and multi-walled carbon nanotubes. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, p. 160–170, 2013.

DONOHUE, M. D.; ARANOVICH, G. L. Classification of Gibbs adsorption isotherms. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 76–77, p. 137–152, 1998.

EL GOHARY, N. A. et al. Synthesis and application of a molecularly imprinted polymer for the voltammetric determination of famciclovir. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 65, p. 108–114, 2015.

FAHMI, A. et al. Functional hybrid materials. **Materials Today**, v. 12, n. 5, p. 44–50, 2009.

FAKIROV, S. Composite materials - is the use of proper definitions important. **Materials Today**, v. 18, n. 10, p. 528–529, 2015.

FAN, J.-P. et al. Preparation and characterization of molecular imprinted polymer functionalized with core/shell magnetic particles (Fe₃O₄@SiO₂@MIP) for the simultaneous recognition and enrichment of four taxoids in Taxus×media. **Chemical Engineering Journal**, v. 279, p. 567–577, 2015.

FARRÉ, M.; BARCELÓ, D. Cap 16: Sensor, biosensors and MIP based sensors. In: PICÓ, Y. (Ed.). **Food Toxicants Analysis**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier B.V., 2007. p. 599–636.

FAYAZI, M. et al. Preparation of molecularly imprinted polymer coated magnetic multi-walled carbon nanotubes for selective removal of dibenzothiophene. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 501–507, 2015.

- FIGUEIREDO, E. C.; DIAS, A. C. B.; ARRUDA, M. A. Z. Impressão molecular: uma estratégia promissora na elaboração de matrizes para a liberação controlada de fármacos. **Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 44, n. 3, p. 361–375, 2008.
- GRANADO, V. L. V. et al. Thin-film electrochemical sensor for diphenylamine detection using molecularly imprinted polymers. **Analytica Chimica Acta**, v. 809, p. 141–147, 2014.
- GRUBER, J. B. et al. Energy levels and symmetry assignments for Stark components of $\text{Ho}^{3+}(4f^{10})$ in yttrium gallium garnet ($\text{Y}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$). **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 113110, 2009.
- GUNASEKARAN, S.; SANKARI, G.; PONNUSAMY, S. Vibrational spectral investigation on xanthine and its derivatives - Theophylline, caffeine and theobromine. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 61, p. 117–127, 2005.
- HARRIS, P. J. F. Carbon nanotube composites. **International Materials Reviews**, v. 49, n. 1, p. 31–43, 2004.
- HYNING, D. L. VAN; ZUKOSKI, C. F. Formation Mechanisms and Aggregation Behavior of Borohydride Reduced Silver Particles. **Langmuir**, v. 14, p. 7034–7046, 1998.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56–58, 1991.
- IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-Shell Carbon Nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, p. 603–605, 1993.
- IRSHAD, M. et al. Molecularly Imprinted Nanomaterials for Sensor Applications. **Nanomaterials**, v. 3, p. 615–637, 2013.
- JANARDHANAN, R. et al. Synthesis and surface chemistry of nano silver particles. **Polyhedron**, v. 28, p. 2522–2530, 2009.

- Ji, W. et al. Rapid, low temperature synthesis of molecularly imprinted covalent organic frameworks for the highly selective extraction of cyano pyrethroids from plant samples. **Analytica Chimica Acta**, v. 1001, p. 179–188, 2018.
- Jiu, J. et al. Preparation of Ag nanorods with high yield by polyol process. **Materials Chemistry and Physics**, v. 114, p. 333–338, 2009.
- Judd, B. R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. **Physical Review**, v. 127, n. 3, p. 750–761, 1962.
- Kan, X. et al. A novel electrochemical sensor based on molecularly imprinted polymers for caffeine recognition and detection. **Journal of Solid State Electrochemistry**, v. 16, n. 10, p. 3207–3213, 2012.
- Kobayashi, T. et al. Molecular imprinting of caffeine and its recognition assay by quartz-crystal microbalance. **Analytica Chimica Acta**, v. 435, p. 141–149, 2001.
- Lehn, J. M. Perspectives in supramolecular chemistry - From molecular recognition towards molecular information processing and self-organization. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v. 29, n. 11, p. 1304–1319, 1990.
- Lei, Y. et al. Synthesis of silver nanoparticles on surface-functionalized multi-walled carbon nanotubes by ultraviolet initiated photo-reduction method. **Applied Surface Science**, v. 317, p. 49–55, 2014.
- Li, D.-Y. et al. Novel Hybrid Structure Silica/CdTe/Molecularly Imprinted Polymer: Synthesis, Specific Recognition, and Quantitative Fluorescence Detection of Bovine Hemoglobin. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 23, p. 12609–12616, 2013.
- Li, G. et al. Bifunctional monomer molecularly imprinted sol-gel polymers based on the surface of magnetic halloysite nanotubes as an effective extraction approach for norfloxacin. **Applied Clay Science**, v. 162, p. 409–417, 2018.
- Li, Y. et al. Preparation of imprinted polymers at surface of magnetic nanoparticles for the selective extraction of tadalafil from medicines. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 9, p. 3308–3315, 2011.

LIU, S. et al. Water-compatible molecularly imprinted microspheres in pipette tip solid-phase extraction for simultaneous determination of five fluoroquinolones in eggs. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 61, n. 49, p. 11974–11980, 2013.

LIU, X. et al. Hybrid material for enrofloxacin sensing based on aptamer-functionalized magnetic nanoparticle conjugated with upconversion nanoprobes. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 233, p. 394–401, 2016.

LOFGREEN, J. E.; OZIN, G. A. Controlling morphology and porosity to improve performance of molecularly imprinted sol-gel silica. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 3, p. 911–933, 2014.

LUO, X. et al. Preparation of water-compatible molecularly imprinted polymers for caffeine with a novel ionic liquid as a functional monomer. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 4, p. 2884–2890, 2013.

MA, Y. et al. Luminescent molecularly-imprinted polymer nanocomposites for sensitive detection. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 67, p. 209–216, 2015.

MALTA, O. . Ligand—rare-earth ion energy transfer in coordination compounds. A theoretical approach. **Journal of Luminescence**, v. 71, n. 3, p. 229–236, 1997.

MALTA, O. .; COUTO DOS SANTOS, M. A. Theoretical analysis of the fluorescence yield of rare earth ions in glasses containing small metallic particles. **Chemical Physics Letters**, v. 174, n. 1, p. 13–18, 1990.

MALTA, O. L. et al. Fluorescence Enhancement Induced by the Presence of Small Silver Particles in Eu³⁺Doped Materials. **Journal of Luminescence**, v. 33, n. 3, p. 261–272, 1985.

MISHRA, Y. K. et al. Progress in electronics and photonics with nanomaterials. **Vacuum**, v. 146, p. 304–307, 2017.

MOJICA-SANCHEZ, L. C. **Nanocompósitos Híbridos Luminescentes Formados por Nanotubos de Carbono, Complexos de Lantanídeos e Polivinil Butiral**. Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

PARDESHI, S.; SINGH, S. K. Precipitation polymerization: A versatile tool for preparing molecularly imprinted polymer beads for chromatography applications. **RSC Advances**, v. 6, n. 28, p. 23525–23536, 2016.

PECORARO, É. et al. Estudo espectroscópico de vidros a base de aluminato de cálcio contendo Nd³⁺. **Química Nova**, v. 23, n. 2, p. 161–166, 2000.

RAO, C. N. R. et al. Nanotubes. **Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry**, v. 2, n. 2, p. 78–105, 2001.

RYCENGA, M. et al. Controlling the Synthesis and Assembly of Silver Nanostructures for Plasmonic Applications. **Chem. Rev.**, v. 111, p. 3669–3712, 2011.

SCHMITT, M. **Caracterização do Sistema Poroso de Rochas Selantes combinando-se Adsorção de Nitrogênio e Intrusão de Mercúrio**. Universidade Federal de Santa Catarina, 2009.

SCHOPENHAUER, A. **Sobre a Filosofia e seu método**. 1. ed. São Paulo: Hedra, 2010.

SHARMA, V. K.; YNGARD, R. A.; LIN, Y. Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 145, n. 1–2, p. 83–96, 2009.

SHI, K.; PANG, X.; ZHITOMIRSKY, I. Silver nanoparticle assembly on carbon nanotubes triggered by reductive surfactant coating. **Materials Letters**, v. 178, p. 128–131, 2016.

SILVA, J. **Síntese de nanopartículas anisotrópicas: controle de morfologia, funcionalização e desenvolvimento de um sensor para Troponina I**. Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

SOUSA, M. D.; BARBOSA, C. M. Polímeros com Capacidade de Reconhecimento Molecular no Controlo da Libertação de Fármacos. Parte 1: Síntese e Caracterização. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1609–1619, 2009.

- SOUZA, A. S.; CORTES, G. K. . R. The dependence of the J energy level position with the crystal field. **Chemical Physics Letters**, v. 603, p. 52–56, 2014.
- SPIVAK, D. A. Optimization, evaluation, and characterization of molecularly imprinted polymers. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 57, p. 1779–1794, 2005.
- STEINKEMPER, H. et al. Stark Level Analysis of the Spectral Line Shape of Electronic Transitions in Rare Earth Ions Embedded in Host Crystals. **New Journal of Physics**, v. 15, p. 053033, 2013.
- TAMAYO, F. G.; TURIEL, E.; MARTÍN-ESTEBAN, A. Molecularly Imprinted Polymers for Solid-Phase Extraction and Solid-Phase Microextraction: Recent Developments and Future Trends. **Journal of Chromatography A**, v. 1152, p. 32–40, 2007.
- TARLEY, C. R. T.; SOTOMAYOR, M. D. P. T.; KUBOTA, L. T. Polímeros Biomiméticos em Química Analítica. Parte 1: Preparo e Aplicações de MIP (“Molecularly Imprinted Polymers”) en Técnicas de Extração e Separação. **Química Nova**, v. 28, n. 6, p. 1076–1086, 2005.
- UZUN, L.; TURNER, A. P. F. Molecularly-imprinted polymer sensors: Realising their potential. **Biosensors and Bioelectronics**, v. 76, p. 131–144, 2016.
- WANG, J. et al. Selective Adsorption of Thiocyanate Anions using Straw Supported Ion Imprinted Polymer Prepared by Surface Imprinting Technique Combined with RAFT Polymerization. **Separation and Purification Technology**, v. 177, p. 62–70, 2017.
- WANG, X. et al. Magnetic mesoporous molecularly imprinted polymers based on surface precipitation polymerization for selective enrichment of triclosan and triclocarban. **Journal of Chromatography A**, v. 1537, p. 35–42, 2018.
- WEISSMAN, S. I. Intramolecular Energy Transfer the Fluorescence of Complexes of Europium. **The Journal of Chemical Physics**, v. 10, p. 214–217, 1942.
- WHITCOMBE, M. J. et al. A New Method for the Introduction of Recognition Site Functionality into Polymers Prepared by Molecular Imprinting: Synthesis and Characterization of Polymeric Receptors for Cholesterol. **Journal of the American**

Chemical Society, v. 117, p. 7105–7111, 1995.

WULFF, G.; SARHAN, A. The use of Polymers with Enzyme-Analogous Structures for the Resolution of Racemates. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 11, n. 4, p. 341, 1972.

XU, C. et al. Photoconjugation of molecularly imprinted polymer with magnetic nanoparticles. **ACS Appl Mater Interfaces**, v. 5, p. 5208–5213, 2013.

YAN, M.; RAMSTRÖM, O. **Molecularly Imprinted Materials: Science and Technology**. 1. ed. New York: Marcel Dekker, 2005.

YANG, B. et al. Frontiers in highly sensitive molecularly imprinted electrochemical sensors: Challenges and strategies. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 105, p. 52–67, 2018.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.

ZHANG, J. Z.; NOGUEZ, C. Plasmonic optical properties and applications of metal nanostructures. **Plasmonics**, v. 3, n. 4, p. 127–150, 2008.

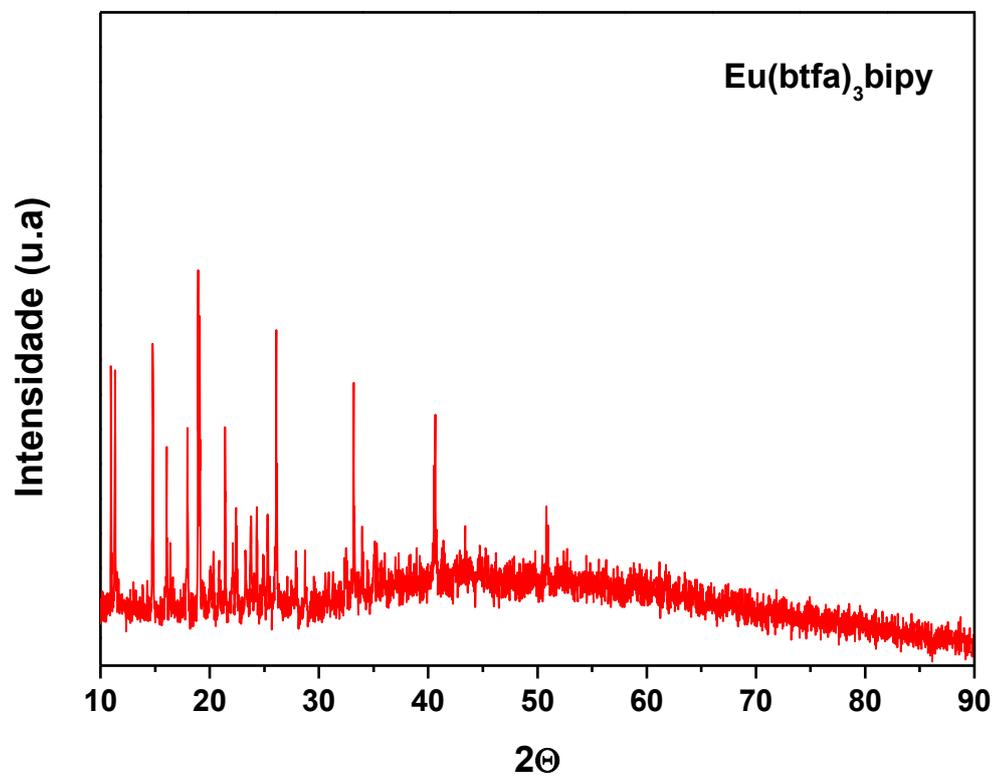
ZHANG, Y.; DING, J.; GONG, S. Preparation of molecularly imprinted polymers for vanillin via reversible addition-fragmentation chain transfer suspension polymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 128, n. 5, p. 2927–2932, 2013.

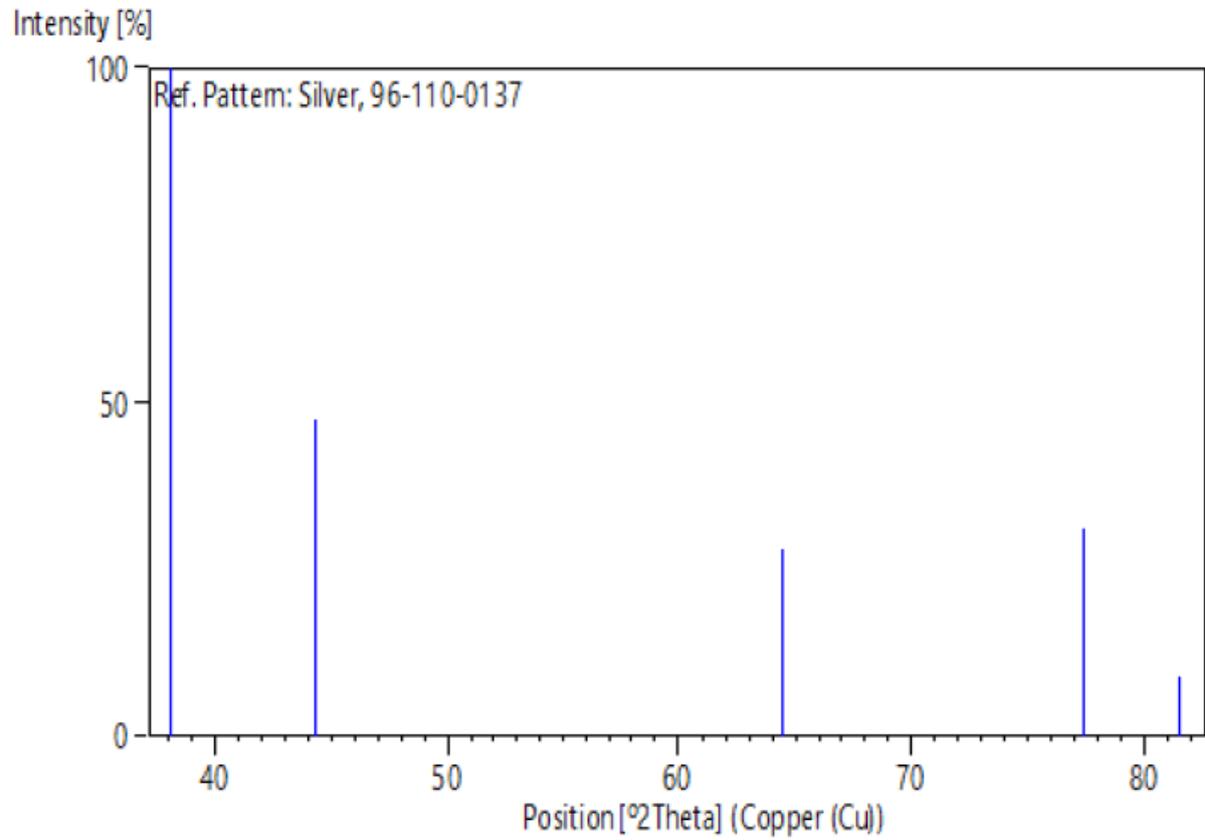
ZHANG, Z. et al. Precipitation Polymerization of Molecularly Imprinted Polymers for Recognition of Melamine Molecule. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 123, p. 962–967, 2012.

ZHANG, Z. et al. Fluorescent and magnetic dual-responsive coreshell imprinting microspheres strategy for recognition and detection of phycocyanin. **RSC Advances**, v. 4, n. 40, p. 20677–20685, 2014.

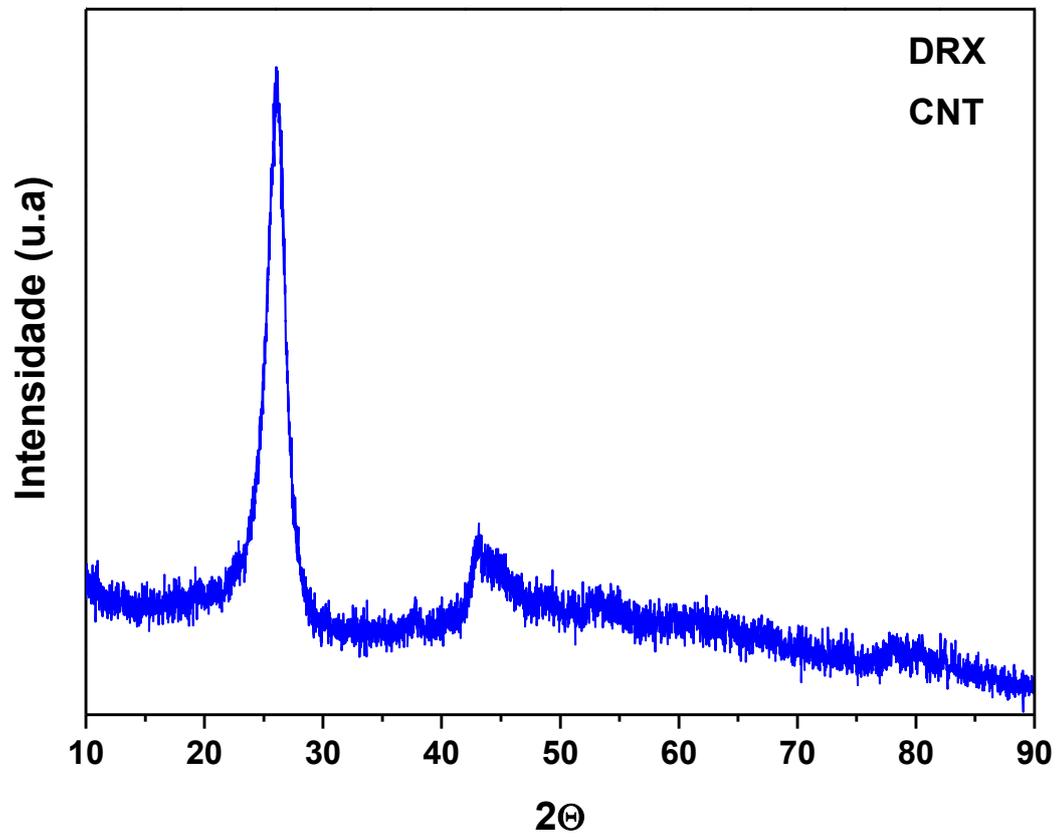
ZHAO, Y. et al. Composite QDs @ MIP Nanospheres for Specific Recognition and Direct Fluorescent Quantification of Pesticides in Aqueous Media. **Analytical Chemistry**, v. 84, p. 386–395, 2012.

APÊNDICE A- DIFRATOGRAMAS DE PÓ DO COMPLEXO
POLICRISTALINO: $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$

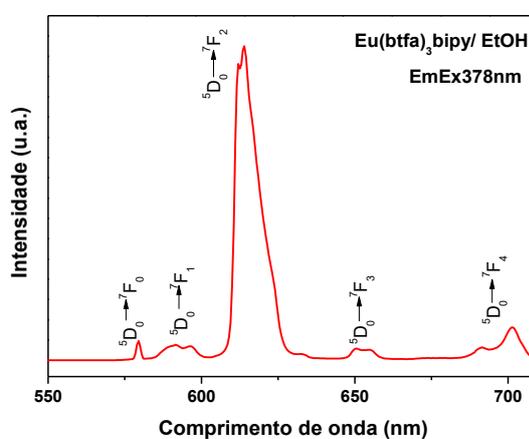
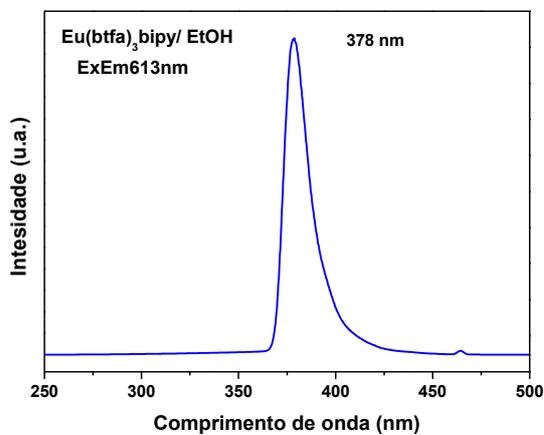
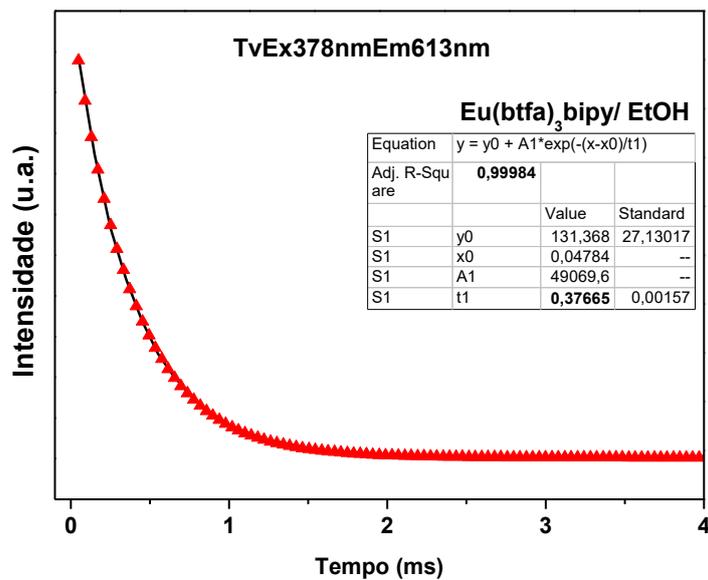


APÊNDICE B - CARTA CRISTALOGRÁFICA DA PRATA METÁLICA**Stick Pattern**

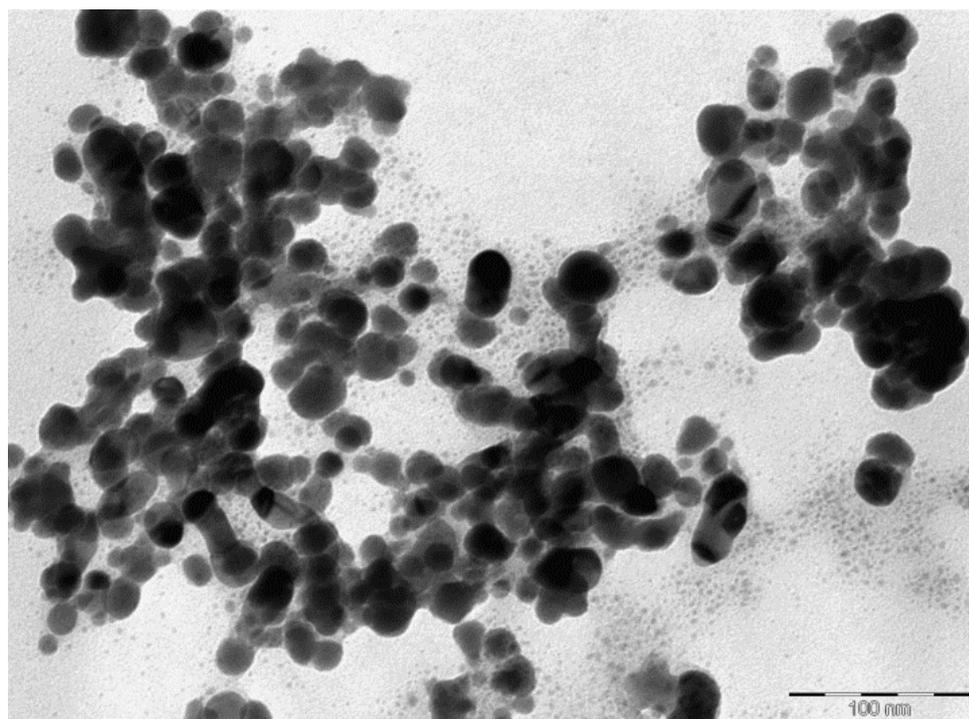
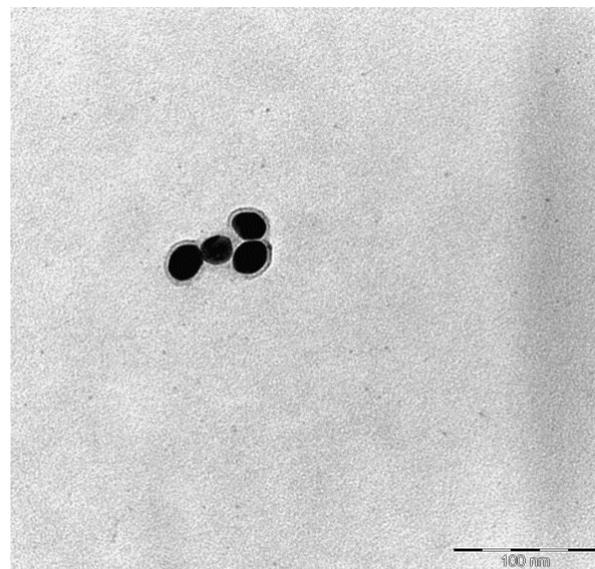
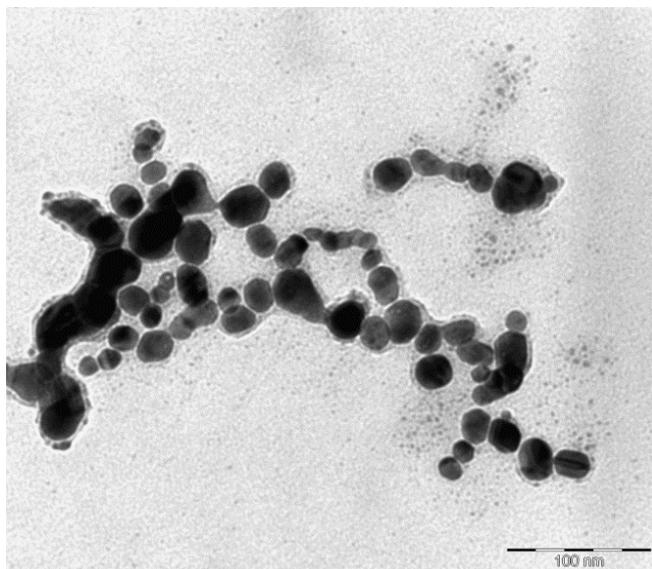
**APÊNDICE C - DIFRATOGRAMAS DOS NANOTUBOS DE CARBONO
UTILIZADOS (MWCNT)**



**APÊNDICE D - ESPECTROSCOPIA DE LUMINESCÊNCIA E CURVA
DE DECAIMENTO DO NÍVEL 5D_0 PARA O COMPLEXO $\text{Eu}(\text{btfa})_3\text{bipy}$
EM SOLUÇÃO**

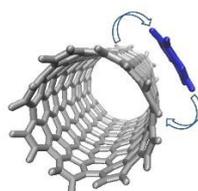


**APÊNDICE E- MICROGRAFIAS TEM PARA AS NANOPARTÍCULAS
DE PRATA OBTIDAS VIA REDUÇÃO QUÍMICA**

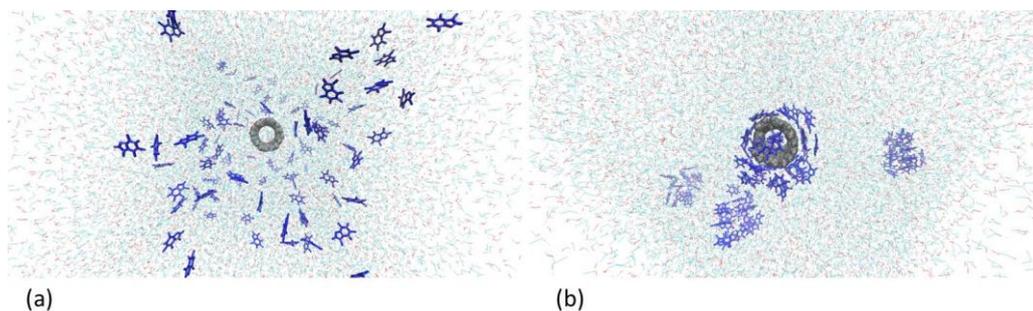


APÊNDICE F- SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

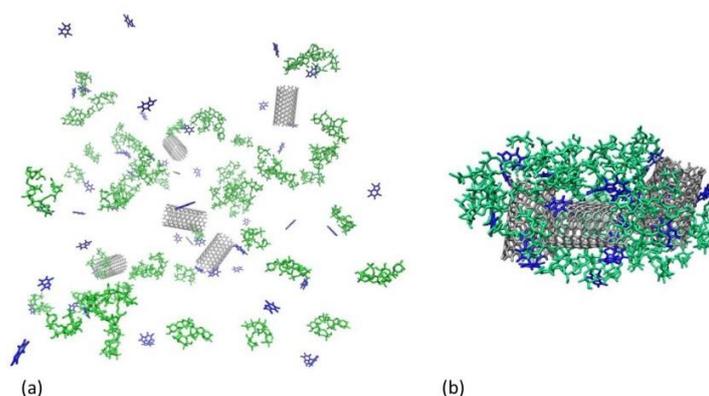
Colaborações com Daniela Nadvorny, durante realização de estágio pós-doutoral no Grupo. Interações π - π stacking entre molécula de Cafeína e Nanotubo de Carbono, com demonstração de existência de atração não covalente entre os anéis aromáticos das duas espécies.



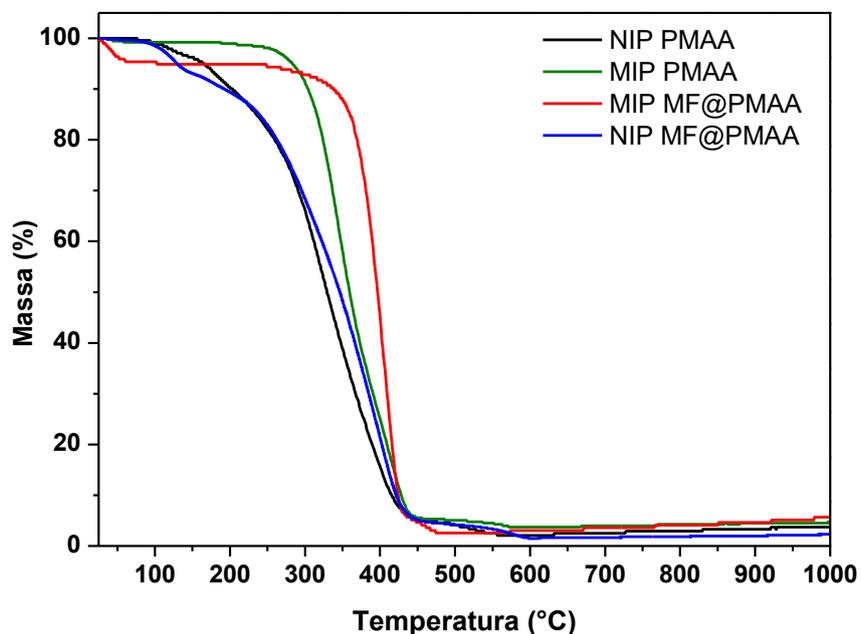
Simulação computacional do sistema NTC-Cafeína em solução aquosa, no início (a) e final da simulação (b), através de dinâmica molecular com o pacote GROMACS 53A6. A dinâmica molecular foi realizada em uma caixa cúbica de 1000 nm^3 a 298 K e 1 bar durante 100 ns .



Dinâmica molecular do sistema PMAA-NTC-Cafeína, no início (a) e final da simulação (b), da simulação, com mudanças na interação após inclusão do polímero.

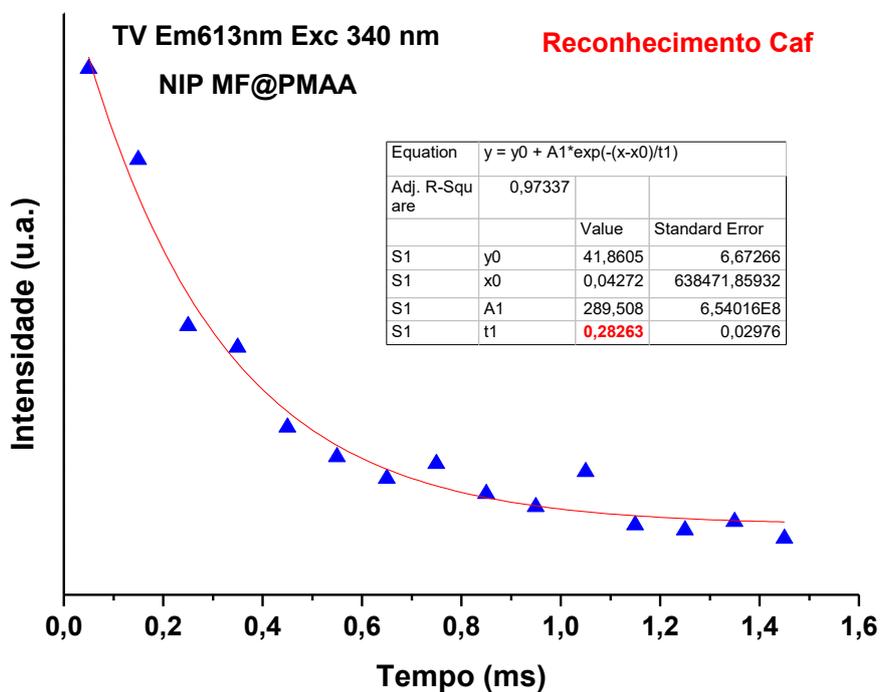
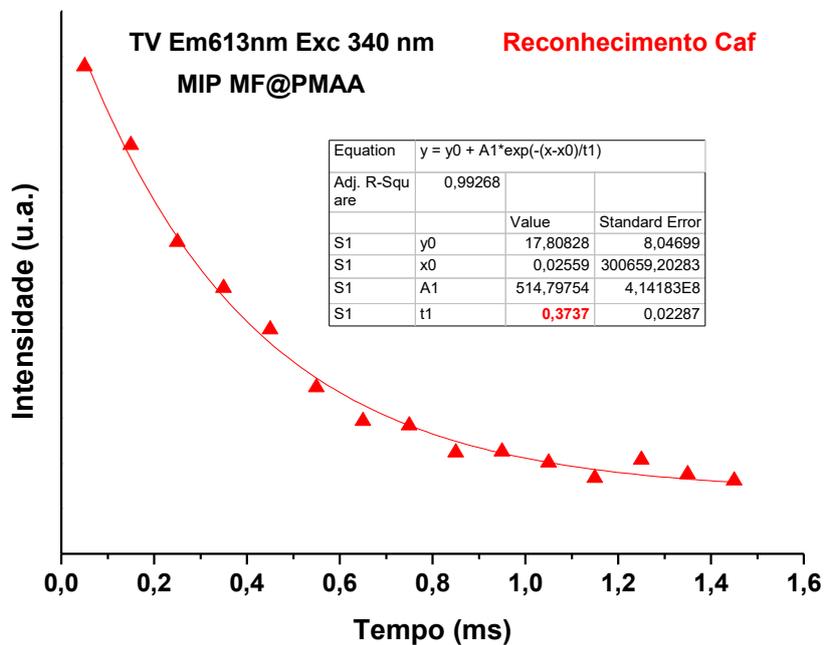


APÊNDICE G - TERMOGRAMAS TGA PARA O CONJUNTO DE AMOSTRAS NIP/MIP PMAA E *SMART-MIP*



Na Figura acima é demonstrada a alta estabilidade para as amostras com as cavidades moleculares (MIP) e é ainda maior para o *Smart-MIP*. Esse aumento na estabilidade térmica está associado a dois efeitos principais, o primeiro a formação de uma rede reticulada tridimensional com ligações inter cruzadas entre as cadeias poliméricas e o segundo efeito é a inclusão de materiais tais como nanopartículas de prata e nanotubos de carbono. Para todas as amostras são observados os mesmos perfis de decomposição, ressaltando apenas a alta estabilidade conseguida para o material estudado.

APÊNDICE H - DECAIMENTO DO ESTADO 5D_0 MONITORANDO-SE A TRANSIÇÃO $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ EM 613 nm SOB EXCITAÇÃO EM 340 nm, PARA OS TESTES DE RECONHECIMENTO MOLECULAR EM ÁGUA



APÊNDICE I – PRODUÇÕES ACADÊMICAS

Participações e Apresentações em congressos

1. **Apresentação Oral: XIV Latin American Symposium on Polymers and XII Ibero American Congress on Polymers** - Porto de Galinhas, PE – Brasil, Outubro 12 a 16 em 2014.
2. **Apresentação Pôster: 6º Encontro Nacional Sobre Terras Raras** – Recife, PE – Brasil, Setembro 1 a 4 em 2014.
3. **Apresentação Oral: "XIV Brazil MRS Meeting (SBPMat)"** – Rio de Janeiro, RJ – Brasil, Setembro 27 a Outubro 1 em 2015.
4. **Apresentação Pôster: 10th International Conference on Nanophotonics** – Recife, PE – Brasil, Julho 2 a 5 em 2017.
5. **Apresentação Oral: 18th International Conference on Luminescence** – João Pessoa, PB – Brasil, Agosto 27 a Setembro 1 em 2017.
6. **Apresentação Oral: XVI Brazil MRS Meeting (SBPMat)** – Gramado, RS – Brasil, Setembro 10 a 14 em 2017.

Prêmios

1. **Bernhard Gross Award**, Best Oral Contribution of the Symposium J: Nanocomposites for Photonics and Plasmonic, **XVI Brazil MRS Meeting (SBPMat)** – Gramado, RS – Brasil, Setembro 10 a 14 em 2017.

Publicações e Patentes

1. **Submitted:** CNT as active guiding nanosubstrate decorated by a core-shell nanoplasmonic-photonic structure for smart MIPs, Revista: **ACS Applied Nano Materials**.

2. **Em preparação:** Synthesis of lanthanide-based smart molecularly imprinted polymer: joining the selectivity to a photonic probe for Caffeine sensing.

3. **Patente:** Dispositivo Polimérico para Monitoramento Ambiental Acoplado Sensor Fotônico Nanoestruturado a Reconhecimento Molecular e Respetivo Processo de Obtenção. **PI Number: BR-10201801428360307**.