



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) **BR 102016018436-3 A2**

(22) **Data do Depósito:** 10/08/2016

(43) **Data da Publicação:** 10/04/2018



(54) Título: DISPOSITIVO
NANOESTRUTURADO CONVERSOR DE LUZ
COM ANTENA NANOESTRUTURADA E
RESPECTIVO PROCESSO DE OBTENÇÃO

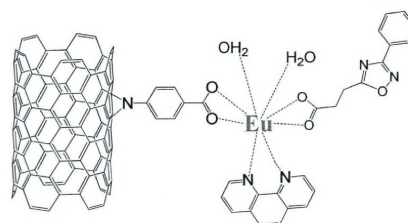
(51) Int. Cl.: C09K 11/08; C01B 32/168; C01B
32/174; B82Y 40/00

(52) CPC: C09K 11/0822, C01B 32/168, C01B
32/174, B82Y 40/00

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DE
PERNAMBUCO - UFPE

(72) Inventor(es): PETRUS D' AMORIM SANTA
CRUZ OLIVEIRA; ELAINE CAVALCANTI
RODRIGUES VAZ

(57) Resumo: DISPOSITIVO
NANOESTRUTURADO CONVERSOR DE LUZ
COM ANTENA NANOESTRUTURADA E
RESPECTIVO PROCESSO DE OBTENÇÃO.
Refere-se a presente invenção a um Dispositivo
Molecular Conversor de Luz (DMCL)
nanoestruturado, denominado aqui Dispositivo
Nanoestruturado Conversor de Luz (DNCL),
caracterizado por possuir uma antena
nanoestruturada, denominada aqui NANTENA,
constituída por uma nanoestrutura
supramolecular híbrida utilizando nanotecnologia
do carbono, tipicamente nanotubos de carbono
(NTC), ou mesmo fulerenos, carbon dots (C-
dots) ou grafeno, funcionalizados com ligantes.
A NANTENA é ligada um íon central, tipicamente
um lantanídeo, cuja luminescência é reforçada
devido à transferência de energia pelo Efeito
Antena, convertendo tipicamente radiação
ultravioleta (UV) em visível de forma mais
eficiente, ou simplesmente conferindo
propriedades luminescentes às nanoestruturas
de carbono, que podem atuar como marcadores
luminescentes nanoestruturados. Os
nanodispositivos apresentados pertencem ao
setor técnico de dispositivos fotônicos e/ou
marcadores luminescentes, podendo ser
utilizados por exemplo nas áreas de saúde,
monitoramento ambiental, (...)



DISPOSITIVO NANOESTRUTURADO CONVERSOR DE LUZ COM ANTENA NANOESTRUTURADA E RESPECTIVO PROCESSO DE OBTENÇÃO

01. Refere-se a presente invenção a um Dispositivo Molecular Conversor de Luz (DMCL) nanoestruturado, denominado aqui Dispositivo Nanoestruturado Conversor de Luz (DNCL), caracterizado por possuir uma antena nanoestruturada, denominada aqui NANTENA, constituída por uma nanoestrutura supramolecular híbrida utilizando nanotecnologia do carbono, tipicamente nanotubos de carbono (NTC), ou mesmo fulerenos, carbon dots (C-dots) ou grafeno, funcionalizados com ligantes. A figura 1 mostra esquema com exemplo de DNCL utilizando NANTENA de NTC.

02. A característica mais importante do dispositivo refere-se ao tipo de antena utilizada no mecanismo de conversão de energia, em que o Efeito Antena, utilizado para aumentar a eficiência do processo de conversão, em geral do ultravioleta (UV) à faixa visível do espectro eletromagnético, ou infravermelho (IV) em visível se o processo for de soma de fótons por conversão ascendente. Na presente invenção, esta antena tem a particularidade de ser nanoestruturada, usando nanotecnologia do carbono, dando origem a dispositivos mais eficientes quando comparados a dispositivos constituídos com antenas convencionais.

03. Denominada NANTENA, esta antena é preparada pela funcionalização da nanoestrutura de carbono e ligada um íon central, tipicamente um lantanídeo, dando origem a um dispositivo conversor de luz mais eficiente, podendo ser utilizados por exemplo nas áreas de saúde, monitoramento ambiental, ou segurança, ou simplesmente conferindo propriedades luminescentes às nanoestruturas de carbono, que podem atuar como marcadores luminescentes nanoestruturados. Em biossensores, pode ser versátil pela sua aplicabilidade tanto com tradução ótica como eletroquímica, com a possibilidade de obtenção de sensor eletro-óptico. O dispositivo apresenta destaque para tais aplicações por apresentar além de propriedades luminescentes, estabilidade e elevada área superficial decorrente da nanoestrutura.

04. O efeito antena, descrito pelo pesquisador francês ganhador do Prêmio Nobel em química Jean-Marie Lehn, é estudado há quase trinta anos, e seu mecanismo

envolve a absorção de energia (em geral na faixa UV do espectro) pela antena convencional, formada unicamente por ligantes orgânicos que se coordenam com um íon central, e transferência desta energia para o íon, que emite luz em comprimento de onda determinado pelos seus níveis de energia, excitados por interação com a antena. A NANTENA caracteriza-se pela sintonia com os níveis de energia do íon central, tornando o processo de transferência de energia mais eficiente, com taxas de emissão radiativa mais altas que com antenas convencionais.

05. O estado da arte da síntese de dispositivos moleculares conversores de luz convencionais inclui diferentes metodologias, inclusive com a utilização de micro-ondas e ultrassom na complexação. As metodologias para obtenção de dispositivos convencionais podem ser aplicadas para obtenção do dispositivo descrito na presente invenção.

06. A obtenção da NANTENA envolve a funcionalização covalente ou não covalente da nanoestrutura de carbono com ligantes. O dispositivo ao qual se refere a presente invenção pode ser obtido tanto substituindo ligantes em dispositivos convencionais pela NANTENA, quanto pela complexação *in situ*, em que o complexo é sintetizado em meio reacional que contém a NANTENA. Em geral, a obtenção *in situ* proporciona maior qualidade e reprodutibilidade ao dispositivo.

07. O estado da arte para funcionalização de nanoestruturas envolve muitas etapas, e para funcionalização de nanoestruturas de carbono, em geral, alguma etapa envolve a utilização de ácidos. Quando a parte nanoestruturada da antena é constituída de nanotubos de carbono, o dispositivo proposto na presente invenção apresenta melhores resultados quando a NANTENA é preparada por um processo utilizando uma rota não-ácida específica, descrita a seguir.

08. A importância da utilização de um processo não-ácido para funcionalizar nanotubos está relacionada à ruptura dos nanotubos quando submetidos a tratamentos ácidos para purificação ou funcionalização, e eventualmente ao ataque de substratos que sofrem degradação ou mudam suas propriedades em pH baixo, quando o dispositivo for imobilizado em substratos desta natureza.

09. O processo alternativo proposto para a etapa da funcionalização na preparação da NANTENA em meio não-ácido envolve a utilização de reação de cicloadição ativada fotoquimicamente para funcionalizar nanotubos com moléculas orgânicas. Neste caso, as moléculas orgânicas utilizadas na funcionalização dos nanotubos devem conter ao menos um grupamento azida.

10. O processo requer a mistura de nanotubos a uma solução com a molécula orgânica contendo o grupo azida, que se deseja se acoplar ao NTC. Esta solução pode ser preparada em qualquer solvente em que a azida seja solúvel. Preferencialmente utilizam-se solventes que apresentem maior molhabilidade em NTC, como etanol, por exemplo. O etanol possui baixa tensão superficial ($22,3 \text{ mJ/m}^2$) em comparação, por exemplo, com o Tolueno ($29,0 \text{ mJ/m}^2$). Os nanotubos de carbono podem ser preenchidos com substâncias que possuem baixa tensão superficial como sulfuros, selênio e césio, cuja tensão superficial é inferior a 200 mJ/m^2 .

11. Para o processo utilizando NTC na NANTENA do dispositivo proposto na presente patente, a proporção em massa de nanotubo/azida pode variar de 0,010 a 0,10 enquanto que a solução contendo os nanotubos pode ser preparada dissolvendo a azida no solvente desejado, com volume suficiente para que a azida seja completamente dissolvida. A solução de azida misturada aos nanotubos de carbono é colocada em recipiente preferencialmente feito de quartzo e submetida à irradiação. A faixa da radiação eletromagnética utilizada pode variar. No exemplo da utilização de NTC, preferencialmente é utilizada radiação UV-B, em dose que pode variar de 1 J/cm^2 a 100 J/cm^2 ou mais, dependendo da quantidade a ser preparada.

12. Após a irradiação, os nanotubos são submetidos à filtração, que pode ser realizada em papel filtro comum, em membranas com poros de diâmetro determinado, ou em funil sinterizado, por exemplo. Os nanotubos filtrados são lavados diversas vezes para remover qualquer matéria orgânica não associada aos mesmos. A lavagem pode ser feita com água deionizada, etanol, álcool isopropílico, ou com outro solvente, de forma que este não apresente interação com os grupos ligados aos nanotubos após o tratamento fotoquímico. Utilizando os mesmos princípios da lavagem, o material pode ser

centrifugado (tipicamente em torno de 3000 rpm) por um período de alguns minutos (tipicamente de 5 a 10 min).

13. Este processo, descrito para funcionalização de NTC por rota não-ácida para uso na NANTENA do dispositivo proposto, possibilita a reação de cicloadição entre o grupo N_3 e os nanotubos, de modo que, ao final obtém-se nanotubos funcionalizados com a cadeia alquílica ou aromática presentes na azida utilizada, que ficam livres para reações de interesse específico, em função da aplicação escolhida para o DNCL.

14. Os nanotubos funcionalizados por este processo estão prontos para serem ligados com uma molécula de interesse específico para a NANTENA do DNCL para a aplicação escolhida. A complexação da NANTENA com o íon central pode ser obtida de forma convencional ou in situ, com o íon central e moléculas em função do interesse. Como um exemplo para síntese in situ de um DNCL para ser usado para marcação fotônica de NTC, escolheu-se aqui o Európio como íon central, e o BTFA para formar a NANTENA como CNT. Para este exemplo, $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,125 mmol) foi dissolvido em 10 mL de etanol e sonificado com 20 mg de CNTS por 10 min. Foi dissolvido 0,375 mmol de 4,4,4-trifluoro-1-fenil-1,3-butanodiona (BTFA) em 30 mL de água e o pH foi ajustado entre 6-7 utilizando trietilamina como base. Esta solução foi adicionada ao sistema com nanotubos, mantido em ultrassom por 30 min. Depois o material foi lavado diversas vezes com solução etanol/água e seco em estufa, resultando em um DNCL caracterizado pela luminescência vermelha do európio quando excitado por radiação UV-A, com eficiência quântica de emissão maior do que a do dispositivo sem a NANTENA. Através de micrografia obtida por microscopia eletrônica, com magnificação de 150.000 vezes, a figura 2 mostra a morfologia de um DNCL típico, utilizando NANTENA com NTC na parte nanoestruturada.

REIVINDICAÇÕES

1. DISPOSITIVO NANOESTRUTURADO CONVERSOR DE LUZ COM ANTENA NANOESTRUTURADA E RESPECTIVO PROCESSO DE OBTENÇÃO, caracterizado por apresentar uma antena nanoestruturada para atuar, através do Efeito Antena, na transferência de energia para um íon central luminescente, compondo um dispositivo molecular, conversor de luz, nanoestruturado.
2. DISPOSITIVO NANOESTRUTURADO CONVERSOR DE LUZ COM ANTENA NANOESTRUTURADA E RESPECTIVO PROCESSO DE OBTENÇÃO, caracterizado por utilizar, como processo, a complexação entre uma antena nanoestruturada e o íon central luminescente, para preparação de nanodispositivos, através de rotas covalentes ou não-covalentes, podendo utilizar complexação *in situ* e processo de funcionalização por rota “não-ácida”.
3. DISPOSITIVO NANOESTRUTURADO CONVERSOR DE LUZ COM ANTENA NANOESTRUTURADA E RESPECTIVO PROCESSO DE OBTENÇÃO, de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por utilizar nanotecnologia do carbono nas antenas nanoestruturadas, compostas de nanotubos de carbono, fulerenos, *carbon dots* ou grafeno, funcionalizados.
4. DISPOSITIVO NANOESTRUTURADO CONVERSOR DE LUZ COM ANTENA NANOESTRUTURADA E RESPECTIVO PROCESSO DE OBTENÇÃO, de acordo com a Reivindicação 2, caracterizado por utilizar reação de cicloadição, ativada fotoquimicamente, para funcionalizar nanotubos com moléculas orgânicas, contendo grupamento azida, no processo de funcionalização por rota “não-ácida”.

5. DISPOSITIVO NANOESTRUTURADO CONVERSOR DE LUZ COM ANTENA NANOESTRUTURADA E RESPECTIVO PROCESSO DE OBTENÇÃO, de acordo com as Reivindicações 1 e 2, caracterizado por utilizar íon central luminescente, para marcação fotônica de nanoestruturas de carbono, por processo de funcionalização.

6. DISPOSITIVO NANOESTRUTURADO CONVERSOR DE LUZ COM ANTENA NANOESTRUTURADA E RESPECTIVO PROCESSO DE OBTENÇÃO, de acordo com as Reivindicações 1 e 2, caracterizado por permitir a escolha dos ligantes para funcionalização, em função do tipo de aplicação do dispositivo conversor de luz.

7. DISPOSITIVO NANOESTRUTURADO CONVERSOR DE LUZ COM ANTENA NANOESTRUTURADA E RESPECTIVO PROCESSO DE OBTENÇÃO, de acordo com as Reivindicações 1 e 2, caracterizado por permitir conversões de radiação UV em visível, ou de radiação infravermelha em visível, quando a nanoantena atuar como sensibilizador, em processo de conversão ascendente de energia.

Fig. 1

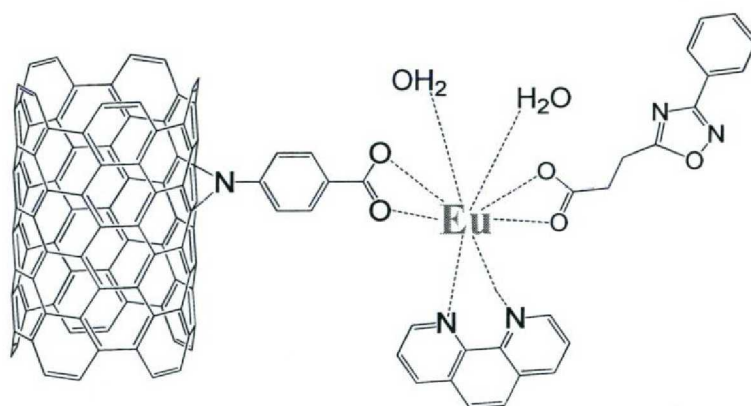
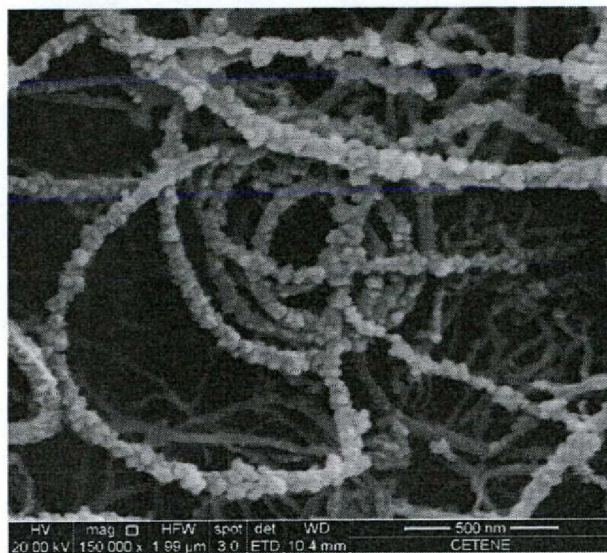


Fig. 2



RESUMO

DISPOSITIVO NANOESTRUTURADO CONVERSOR DE LUZ COM ANTENA NANOESTRUTURADA E RESPECTIVO PROCESSO DE OBTENÇÃO.

Refere-se a presente invenção a um Dispositivo Molecular Conversor de Luz (DMCL) nanoestruturado, denominado aqui Dispositivo Nanoestruturado Conversor de Luz (DNCL), caracterizado por possuir uma antena nanoestruturada, denominada aqui NANTENA, constituída por uma nanoestrutura supramolecular híbrida utilizando nanotecnologia do carbono, tipicamente nanotubos de carbono (NTC), ou mesmo fulerenos, carbon dots (C-dots) ou grafeno, funcionalizados com ligantes. A NANTENA é ligada um íon central, tipicamente um lantanídeo, cuja luminescência é reforçada devido à transferência de energia pelo Efeito Antena, convertendo tipicamente radiação ultravioleta (UV) em visível de forma mais eficiente, ou simplesmente conferindo propriedades luminescentes às nanoestruturas de carbono, que podem atuar como marcadores luminescentes nanoestruturados. Os nanodispositivos apresentados pertencem ao setor técnico de dispositivos fotônicos e/ou marcadores luminescentes, podendo ser utilizados por exemplo nas áreas de saúde, monitoramento ambiental, ou segurança. Para a produção do dispositivo, a NANTENA é submetida a processo para complexação com um íon central. Este processo pode ser covalente ou não-covalente, podendo ser caracterizado por formação do complexo in situ. Um processo para funcionalização de nanoestruturas de carbono com moléculas orgânicas sem utilização de rota ácida é descrito, envolvendo a utilização de reação de cicloadição ativada fotoquimicamente, e neste acaso as moléculas orgânicas utilizadas devem conter ao menos um grupamento azida. A reação entre a nanoestrutura de carbono e o grupo azida permite a ligação de cadeias alquílicas ou aromáticas sem utilizar catalisadores, solventes tóxicos, micro-ondas ou temperaturas elevadas.