

FUNCIONALIZAÇÃO DE NANOTUBOS DE CARBONO DE PAREDES SIMPLES COM 6-AMINOFLUORESCINA¹

FUNCTIONALIZATION OF SINGLE-WALLED CARBON NANOTUBE WITH 6-AMINOFLUORESCIN

Camila Luna de Camargo², Josimar Vargas³, Claudir Gabriel Kaufmann Júnior⁴, Solange Binotto Fagan⁵, Cristiano Rodrigo Bohn Rhoden⁶ e Sergio Roberto Mortari⁷

RESUMO

Desde a sua descoberta em 1991, os nanotubos de carbono (NTC) têm atraído a atenção da comunidade científica devido às suas excelentes propriedades. A funcionalização dos NTC, por meio do ancoramento de grupos funcionais às superfícies, tem sido uma estratégia vista como forma de explorar o potencial destes na nanotecnologia. Neste trabalho, teve-se como objetivo funcionalizar nanotubos de carbono de paredes simples (NTCPS) com grupo amino (6-aminofluoresceína), visando tornar o nanomaterial fluorescente. A metodologia empregada para a obtenção dos NTCPS com o grupo amino seguiu três rotas químicas: carboxilação, obtenção do cloreto ácido e conjugação ao grupo amino. Os produtos obtidos foram caracterizados por FT-IR e Raman. Em geral, nos espectros Raman dos NTCPS, pode-se observar as regiões características de NTC. No FT-IR para os NTCPS carboxilados e para os funcionalizados com o grupo amino, evidenciou-se a presença de bandas características. Por meio dos resultados obtidos, pode-se concluir que ocorreu a conjugação dos nanotubos de paredes simples ao grupo amino.

Palavras-chave: nanotecnologia, nanomateriais de carbono, aminação.

ABSTRACT

Since their discovery in 1991, carbon nanotubes (CNT) have attracted the attention of the scientific community due to their excellent properties. The functionalization of the CNT by means of anchoring functional groups to surfaces has been a strategy seen as a way of exploring the potential of carbon nanotubes in nanotechnology. This study aimed to functionalize single walled carbon nanotubes (SWCNT) with the amino (6-aminofluorescein) group in order to make the nanomaterial fluorescent. The methodology used to obtain the SWCNT with the amino group followed three chemical routes: carboxylation, obtaining the acid chloride and conjugation to the amino group. The resulting products were characterized by FT-IR and Raman. In general, it may be observed the characteristic regions of CNT in the Raman spectra of SWCNT. It was observed the presence of characteristic bands in the FT-IR for the carboxylated SWCNT and the functionalized with amino group. The conclusion shows that there was the combination of single-walled carbon nanotube to the amino group.

Keywords: nanotechnology, carbon nanomaterials, amination.

¹Trabalho de Iniciação Científica.

²Acadêmica do Curso de Engenharia Biomédica - Centro Universitário Franciscano. E-mail: camila_luna_camargo@hotmail.com

³Colaborador - Departamento de Química - Universidade Federal de Santa Maria.

⁴Colaborador - Programa de Pós-graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais - Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

⁵Colaborador - Curso de Física Médica - Centro Universitário Franciscano.

⁶Coautor - Curso de Engenharia Química - Centro Universitário Franciscano.

⁷Orientador - Curso de Química - Centro Universitário Franciscano. E-mail: mortari@unifra.br

INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a nanotecnologia impulsionou inúmeros pesquisadores a novas descobertas. Um dos frutos, em meio a tantas pesquisas, foram os nanotubos de carbono (NTC) descobertos em 1991 por Sumio Iijima (IJIMA, 1991), durante os estudos das superfícies dos eletrodos de grafite utilizados para síntese de fulerenos (KROTO et al., 1985). Logo após sua descoberta, na forma de múltiplas paredes (NTCPM), os nanotubos de paredes simples foram observados por Iijima e colaboradores e identificados em sua estrutura tubular (IJIMA; ICHIHASHI, 1993).

Os NTC têm ganhado destaque frente a outros nanomateriais por possuírem alto potencial de aplicação e versatilidade (XIAO-TANG et al., 2014). Entre suas aplicações mais utilizadas têm-se, sensores, sistemas de armazenamento de hidrogênio, dispositivos eletrônicos e moleculares (GOCLON et al., 2014), compósitos, química medicinal (NIYOGI et al., 2002) e na nanotecnologia.

No entanto suas aplicações limitam-se por ser um material insolúvel em muitos líquidos. Para tornar mais fácil e uniforme a dispersão de NTC em líquidos e na fabricação de materiais compósitos, faz-se necessário anexar grupos funcionais ou moléculas através de suas paredes ou pontas (SOUZA FILHO; FAGAN, 2007). Este processo é chamado de funcionalização. Existem dois métodos de funcionalização: a não covalente (BASSIOUK et al., 2013) e a covalente (ZHONGPING et al., 2013). A funcionalização covalente, processo utilizado neste trabalho, trata-se da modificação das propriedades químicas e eletrônicas dos nanotubos de carbono por meio de reações químicas. Conhecendo os possíveis meios de funcionalização, este trabalho teve como objetivo funcionalizar nanotubos de carbono de paredes simples, por meio de interações covalentes com o grupo 6-aminofluoresceína, visando tornar o material fluorescente. Para atingir este objetivo, reações anteriores a aminação foram necessárias (carboxilação e proteção com cloreto ácido).

MATERIAL E MÉTODOS

Os nanotubos de parede simples utilizados foram adquiridos comercialmente (China). A síntese foi realizada em três etapas: carboxilação, obtenção do cloreto ácido e conjugação, com o grupo amino, descritas a seguir e apresentadas na figura 1, em forma de esquema.

CARBOXILAÇÃO

Para 100 mg de NTCPS foram adicionados 8,0 mL de ácido nítrico (HNO_3 - Vetec, PA) 2,6 mol L^{-1} em balão de fundo redondo, submetido à agitação e aquecimento (125°C) por 48 horas. O produto obtido foi lavado repetidas vezes com água destilada até pH neutro e seco em bomba de alto vácuo.

OBTENÇÃO DO CLORETO ÁCIDO

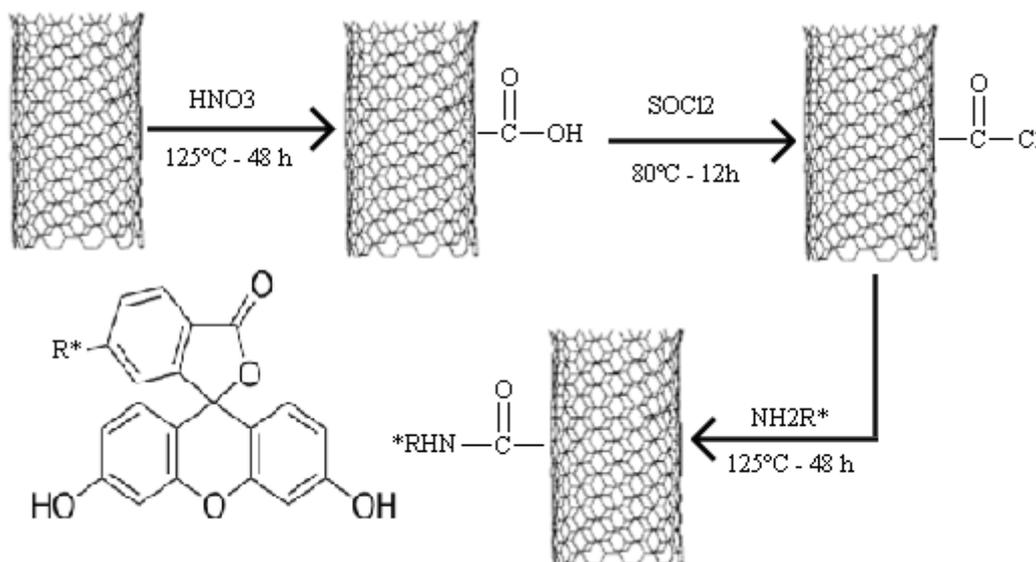
Em um balão de duas bocas, sob atmosfera inerte (Argônio), foram adicionados 100 mg de NTCPS-COOH a 15,0 ml de cloreto de tionila (previamente destilado) e aquecido a 80°C overnight, com agitação. O solvente foi evaporado e o produto (NTCPS-COCl) foi seco em bomba de vácuo.

CONJUGAÇÃO COM A AMINA

Em um balão de duas bocas (sob atmosfera inerte e com condensador de refluxo), foi colocado o NTCPS-COCl produzido na etapa anterior (cloretos ácidos) e adicionado 1,0 g da amina (6-aminofluoreceína, Sigma) e 15,0 ml de Tetrahidrofurano devidamente seco (THF). Os reagentes foram aquecidos, com agitação, em temperatura de refluxo por 48 horas. Após, filtrou-se em membrana de PVDF (Durapore, 0,22µm, 47mm) utilizando THF, seguido de diclorometano. Os nanotubos filtrados foram dispersos em água destilada e filtrados em membrana de PVDF (Durapore, 0,22µm, 47mm). Lavados com água em abundância. Secou-se os NTCPS funcionalizados obtidos em bomba de vácuo e encaminhados para caracterização.

Figura 1 - Rota sintética utilizada para a funcionalização de NTCPS com 6-aminofluoreceína.

Em três etapas: carboxilação, obtenção do cloreto ácido e conjugação com a amina.



ESPECTROSCOPIA RAMAN

A Espectroscopia Raman é uma das principais técnicas utilizadas para caracterização de nanotubos de carbono, principalmente por se tratar de um método não destrutivo e eficiente para se determinar as propriedades estruturais e eletrônicas. Além disso, todas as formas alotrópicas de carbono são ativas na Espectroscopia Raman, permitindo uma distinção entre NTC, fulerenos, diamantes, grafite e carbono amorfo.

As medidas em Espectroscopia Raman foram obtidas pelo equipamento Renishaw inVia Spectrometer System, com Laser disponíveis em 532 nm e 785 nm. A esta técnica de caracterização estão associados picos característicos nos NTC. Segundo Jauris et al. (2011), o espectro Raman de nanotubos de carbono exibe um perfil característico com pico de baixa frequência ($< 250 \text{ cm}^{-1}$) dos modos radiais de respiração (RBM - *radial breathing mode*, característico de NTCPS), cuja frequência depende essencialmente do diâmetro do tubo, um outro pico (largo) em torno de 1340 cm^{-1} , atribuído às estruturas gráficas desordenadas (chamada banda D) e um pico de alta frequência entre 1500 e 1600 cm^{-1} (chamado de banda G).

ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A Espectroscopia de Infravermelho é uma ferramenta muito importante, pois fornece evidências da presença de grupos funcionais na estrutura orgânica. O Infravermelho médio compreende comprimentos de onda entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$, região de maior utilidade para caracterizar as estruturas de carbono.

As amostras sintetizadas foram caracterizadas por FTIR *Spectro One, Perkin-Elmer*, após a confecção de pastilha, tendo KBr como suporte. O espectro aparece, em forma de bandas, resultante das vibrações das moléculas ao absorverem a radiação infravermelha. Abaixo, segue a frequência de absorção de alguns grupos funcionais:

- (i) Carbonilas entre $1850 - 1630 \text{ cm}^{-1}$;
- (ii) Ácidos carboxílicos apresentam-se entre $3650 - 3200 \text{ cm}^{-1}$, com bandas fortes e abertas;
- (iii) Amina primária, apresenta duas bandas médias aproximadamente em $3400 - 3350 \text{ cm}^{-1}$.

RESULTADOS

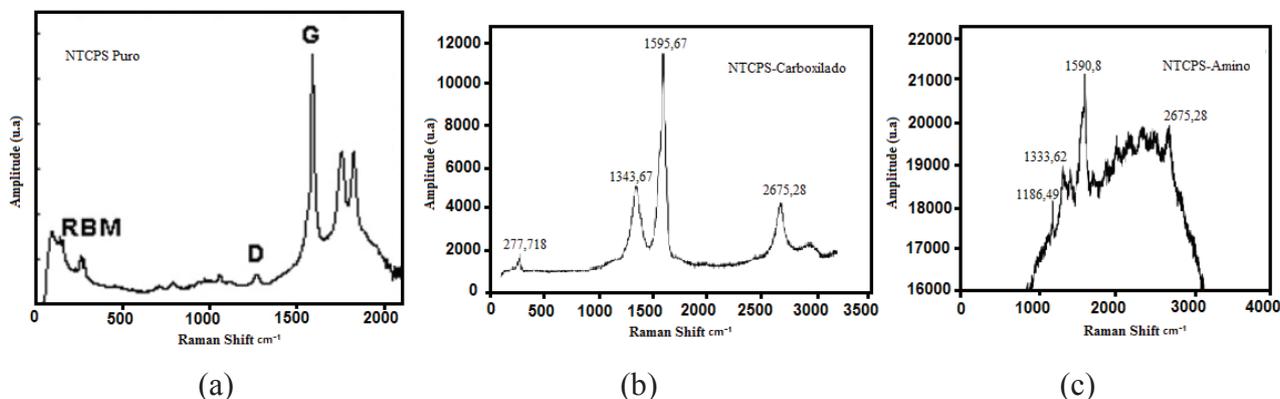
Após a etapa de síntese o nanomaterial foi caracterizado por Espectroscopia Raman, com o objetivo de se ter uma análise comparativa dos resultados obtidos nos nanotubos de carbono puro, os carboxilados e os funcionalizados com o grupo amino.

Em geral, no espectro Raman de NTCPS puro da figura 2(a) tem-se as regiões vibracionais características, tais como RBM com modo radial abaixo de 300 cm^{-1} , Banda D aproximadamente em 1350 cm^{-1} e a Banda G com modo radial aproximado de 1600 cm^{-1} . No espectro da figura 2(b), ainda se pode observar o pico referente à banda RBM com modo radial de $277,718 \text{ cm}^{-1}$, um pico centrado em $1343,67 \text{ cm}^{-1}$ referente a banda D, a banda G em $1595,67 \text{ cm}^{-1}$ e a banda G' com modo radial em $2675,28 \text{ cm}^{-1}$. Já no espectro da figura 2(c), onde se tem os nanotubos de paredes simples conjugados ao grupo amino, é perceptível as bandas D em $1333,67 \text{ cm}^{-1}$, a banda G com modo radial em $1590,8$

cm^{-1} e a banda G' centrada em $1675,28 \text{ cm}^{-1}$ sem alterações. Ainda neste espectro pode-se observar uma mudança na forma de onda e está relacionado com a fluorescência do nanomaterial.

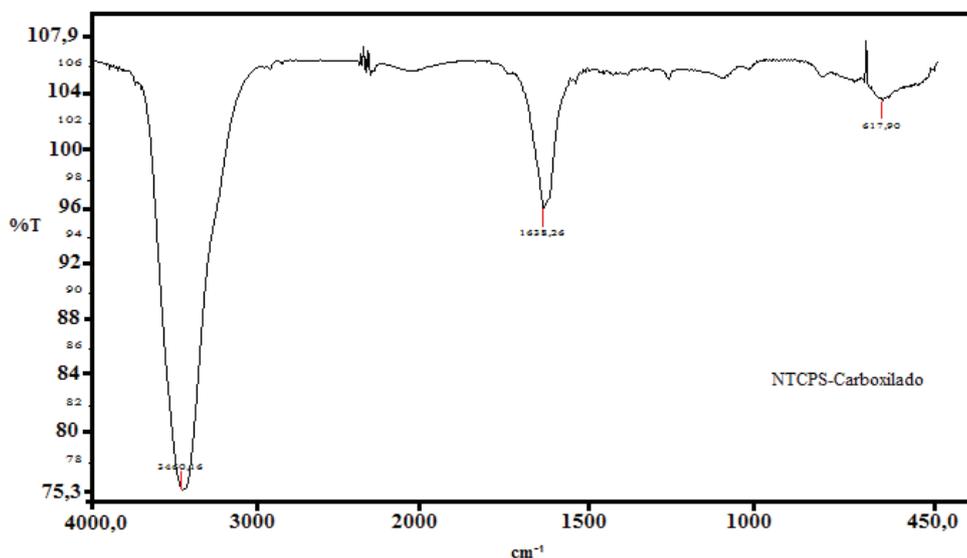
Figura 2 - Resultados obtidos por Espectroscopia Raman, Laser 532 nm.

- (a) Imagem demonstrando as bandas dos nanotubos de carbono de paredes simples em sua forma pura;
 (b) NTCPS carboxilado; (c) NTCPS conjugado com o grupo amino.



As figuras 3 e 4 mostram os resultados obtidos de FTIR para os NTCPS carboxilados e os funcionalizados com o grupo amino. Na figura 3, uma banda forte em $3460,16 \text{ cm}^{-1}$, refere-se a absorção da deformação axial do grupo hidroxila, indicando a presença do grupo $-\text{OH}$ nas superfícies do nanomaterial.

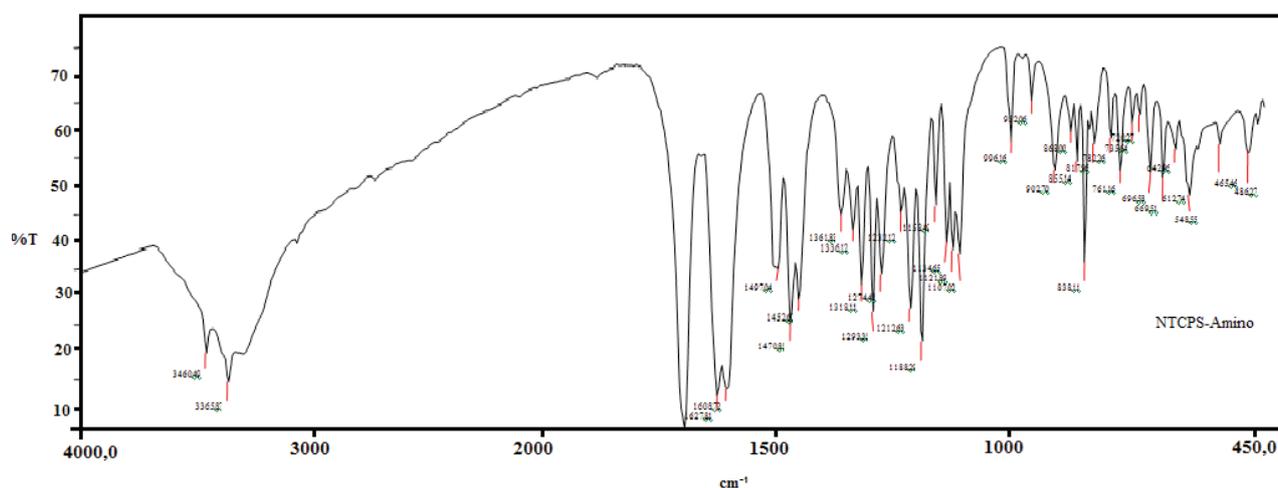
Figura 3 - Espectro na região do Infravermelho de NTCPS carboxilado.



A frequência de estiramento da ligação dupla carbono-oxigênio ($\text{R}_2\text{C}=\text{O}$) apresenta um pico em $1625,26$ indicando a presença dos ácidos carboxílicos. Na figura 4, tem-se o aparecimento de duas bandas originadas pelas vibrações de estiramento $\text{N}-\text{H}$ livres do grupo 6-aminofluoresceína, pronunciados na região de 3460 e $3365,8 \text{ cm}^{-1}$, referentes as aminas primárias. O deslocamento do comprimento de onda para ondas maiores é atribuído às ligações de hidrogênio presentes no composto. As bandas entre $1497,04 - 1452,60 \text{ cm}^{-1}$ se devem ao estiramento ou deformação axial das ligações

C=C do tubo. Os picos entre 1226,12 até 1107,02 cm^{-1} estão relacionados com as bandas de absorção da ligação C–N não conjugadas a amina primária. Os outros picos se remetem a deformações angulares no plano da ligação–CH (entre 1361,83 à 996,16 cm^{-1}) e a deformações angulares fora do plano (de 838,11 até 612,74 cm^{-1}). Resultados semelhantes para funcionalizações de nanotubos de paredes simples com os grupos carboxílicos e amino foram relatados na literatura (RAMANATHAN et al., 2005).

Figura 4 - Espectro na região do Infravermelho de NTCPS funcionalizado com grupo amino.



CONCLUSÃO

Mediante os resultados obtidos por Espectroscopia Raman e FTIR, pode-se concluir que a conjugação ocorreu dos nanotubos de paredes simples ao grupo amino, ou seja, a rota sintética proposta foi adequada para a produção de NTCPS-fluorescente.

REFERÊNCIAS

- BASSIOUK, M. et al. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes with porphyrins. **Applied Surface Science**, v. 275, p. 158-167, 2013.
- GOCLON, J. et al. Noncovalent functionalization of single-walled carbon nanotubes by aromatic disocyanate molecules: A computational study. **Chem. Phys. Lett.**, v. 598, p. 10-16, 2014.
- IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, p. 603, 1993.
- IJIMA, S. Helical Microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- JAURIS, I. et al. Produção de Nanotubos de Carbono via Técnica de Deposição Química de Vapor. **Disc. Scientia. Série: Ciências Naturais e Tecnológicas**, v. 12, n. 1, p. 119-132, 2011.

KROTO, H. W. et al. C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v. 318, p. 162, 1985.

NIYOGI, S. et al. Chemistry of single-walled carbon nanotubes, **Accounts of Chemical Research**, v. 35, 1105-1113, 2002.

RAMANATHAN, T. et al. Amino-Functionalized Carbon Nanotubes for Binding to Polymers and Biological Systems. **Chem. Mater**, v. 17, p. 1290-1295, 2005.

SOUZA FILHO, G.; FAGAN, S. B. Funcionalização de Nanotubos de Carbono. **Quim. Nova**, v. 30, n. 7, p. 1695-1703, 2007.

XIAO-TANG, J. et al. Azide-functionalization of carbon nanotubes by electrochemical oxidation of N₃—in situ. **Chinese Chem. Letters**, v. 25, p. 292-294, 2014.

ZHONGPING, H. et al. Covalent functionalization of multi-walled carbon nanotubes with quaternary ammonium groups and its application in ion chromatography. **Carbon**, v. 62, p. 127-134, 2013.

