

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

ENZO DE OLIVEIRA BORAZO

**OBTENÇÃO DE UM HÍBRIDO LUMINESCENTE DERIVADO DE NANOTUBOS DE
TITANATO E EURÓPIO COM PROMISSORA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA**

Dissertação

**CURITIBA
2024**

ENZO DE OLIVEIRA BORAZO

**OBTENÇÃO DE UM HÍBRIDO LUMINESCENTE DERIVADO DE NANOTUBOS DE
TITANATO E EURÓPIO COM PROMISSORA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA**

**Obtaining a luminescent hybrid derived from titanate nanotubes and europium
with promising antibacterial activity**

Dissertação apresentada como requisito para
obtenção do grau de Mestre em Química, do Programa
de Pós-Graduação em Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – *Campus*
Curitiba. Área de concentração: Química Orgânica.
Orientador(a): Prof^a. Dr^a. Renata Danielle Adati
Coorientador(a): Prof^a. Dr^a. Cristiane Pilissão.

CURITIBA

2024



[4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/)

Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Curitiba



ENZO DE OLIVEIRA BORAZO

**OBTENÇÃO DE UM HÍBRIDO LUMINESCENTE DERIVADO DE NANOTUBOS DE TITANATO E EURÓPIO
COM PROMISSORA ATIVIDADE ANTIBACTERIANA**

Trabalho de pesquisa de mestrado apresentado como
requisito para obtenção do título de Mestre Em Química da
Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Área
de concentração: Química Orgânica.

Data de aprovação: 02 de Abril de 2024

Dra. Renata Danielle Adati, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Cristiane Pilissao, Doutorado - Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Dra. Daniela Zambelli Mezalira, Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina (Ufsc)

Dr. Odinei Hess Goncalves, Doutorado - Universidade Federal de Santa Catarina (Ufsc)

Documento gerado pelo Sistema Acadêmico da UTFPR a partir dos dados da Ata de Defesa em 03/04/2024.

A todos meus amigos e familiares,
Pela força e apoio.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente gostaria de agradecer a minha família Edilson José Borazo, Miram Gomes de Oliveira Borazo e Murillo de Oliveira Borazo, por todo o apoio e carinho ao longo da minha jornada, estando sempre presente nos momentos felizes e tristes. Muito obrigado!

As minhas orientadoras Cristiane Pilissão e Renata Danielle Adati, pela oportunidade incrível de participar de um projeto de mestrado, ao qual foi possível desfrutar de momentos de aprendizagem e aperfeiçoamento profissional. E por todo apoio e paciência durante a minha evolução como mestrando.

A Sirianaara Mendes, pela paciência e compreensão.

Aos meus amigos de longa data e aos quais conheci ao longo do curso, meus sinceros agradecimentos pelos momentos enriquecedores de troca de aprendizagem e conhecimento.

Aos professores Daniela Zambelli Mezallira e Odinei Hess Gonçalves pelas valiosas considerações realizadas na avaliação desse trabalho.

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) e ao Programa de Pós-graduação em Química (PPGQ) pela oportunidade de desenvolver este trabalho, bem como, todos os professores e técnicos da universidade que auxiliaram na conclusão deste trabalho.

A Rubia Camila Ronqui Bottini e ao Laboratório de Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) da UTFPR pela ajuda nas análises no UV-Vis.

Ao técnico Alexandre José Gonçalves, prof. Dr. Emilson Ribeiro Viana Junior e ao Centro Multiusuário de Caracterização de Materiais (CMCM) da UTFPR por realizar as análises de Microscopia Confocal, DRX, MEV/EDS.

A Universidade Federal do Paraná (UFPR) pelo auxílio com as análises de FTIR e MET no Laboratório de Absorção no Infravermelho e ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME-UTFPR), respectivamente.

Ao Instituto de Química do Campus da Araraquara da Universidade Estadual Paulista (IQ-UNESP) pelas análises de fotoluminescência.

A Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) e ao Laboratório de Análises Térmicas por realizarem análises de TGA.

E por fim, ao CNPq (Conselho Científico e Tecnológico) e a todos os órgãos de fomento, possibilitando a realização do projeto.

RESUMO

Considerando o papel de agentes de inibição do desenvolvimento de bactérias, é necessário desenvolver materiais com propriedades antibacterianas, uma vez que cepas de bactérias tem se mostrado resistentes aos antibióticos, representando uma ameaça real ao sucesso dos tratamentos nos hospitais, e infecções causadas por bactérias gram-positivas e gram-negativas. Neste contexto, sistemas nanohíbridos, que são materiais formados por combinações de materiais na escala nanométrica, podem ser considerados como potentes materiais antibacterianos. Dentre estes pode-se citar os derivados dos óxidos metálicos, como por exemplo os nanotubos de titanato (NtsTi), um semiconductor de baixo custo, oxidante, quimicamente estável e não tóxico. Embora este material exiba absorção na região do UV, ainda podem ser vislumbradas outras aplicações ao se considerar modificações que ampliem a absorção na região do visível, assim, a incorporação com lantanídeos, tais como o íon európio, pode ser uma estratégia interessante, especialmente quando NtsTi e cromóforos absorvedores estão coordenados/adsorvidos ao centro metálico, garantindo maior aproveitamento na absorção do espectro eletromagnético e diminuindo desta forma a recombinação elétron-lacuna. Deve-se considerar ainda o aumento do tempo de vida dos portadores de carga, e a formação de espécies reativas de oxigênio, resultado que confere a oxidação das membranas das bactérias. Diante destas considerações, este trabalho visou à síntese de nanohíbridos fotoluminescentes derivados de: (i) nanotubos de titanato obtido via método hidrotérmico alcalino, (ii) íon európio e (iii) os ligantes tenoiltrifluoracetona (tta) e 1-10-fenantrolina (phen) para estudo de potenciais propriedades antibacterianas. Os NtsTi sintetizados exibiram estrutura nanotubular com diâmetros de 10 nm e fórmula molecular $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, por técnicas espectroscópicas identificamos absorções nas regiões de 200 a 313 nm, band gap de 3,22 eV, e deformações $\nu\text{Ti-O}$ e $\nu\text{O-H}$ em 460 e 3360 cm^{-1} , respectivamente. Os nanohíbridos NtsTiEu, sintetizado a partir da funcionalização dos NtsTi por meio do Dodecil Sulfato de Sódio (SDS), exibe morfologia em formato de tubos, porém aglomerados, em relação a propriedade óptica, identifica-se que o híbrido exibe emissão na região do vermelho, característica que indica adequado mecanismo de absorção/emissão para o íon európio (Eu^{3+}). As técnicas espectroscópicas confirmam ampliação da faixa de absorção para regiões entre 200 até 400 nm, e band gap de 3,07 eV, bem como o desaparecimento da

deformação $\nu_{\text{Ti-O-Na}}$ em 896 cm^{-1} . Os nanohíbridos luminescente (NtsTi[Eu(tta)₃phen]) obtido pela adição dos ligantes tenoiltrifluoracetona (tta) e 1-10-fenantrolina (phen) aos NtsTiEu. O material apresentou morfologia tubular com uma camada adicional ao redor dos NtsTi pela incorporação dos ligantes (tta e phen). Por técnicas espectroscópicas identifica-se a presença dos cromóforos tta e do phen em 1624 e 1601 cm^{-1} , respectivamente. As absorções mantiveram-se entre 200 a 400 nm , com aumento do band gap para $3,30\text{ eV}$. Por microscopia confocal e espectroscopia de fotoluminescência, evidenciou-se a presença do íon európio (Eu^{3+}) nos nanohíbridos, uma vez que há emissão na região do vermelho do espectro eletromagnético. Potencial atividade antibacteriana foi observada para o nanohíbrido luminescente (NtsTi[Eu(tta)₃phen]) nas concentrações de $12,5\text{ mg L}^{-1}$, frente às bactérias *S. aureus* e *E. coli*, identificou-se halos de inibição de 25 e 31 mm , respectivamente.

Palavras-chaves: Nanotubos de Titanato; Nanohíbridos luminescentes; Atividade antibacteriana.

ABSTRACT

Considering the role of agents in inhibiting the development of bacteria, it is necessary to develop materials with antibacterial properties, since strains of bacteria have proved resistant to antibiotics, representing a real threat to the success of treatments in hospitals, and infections caused by gram-positive and gram-negative bacteria. In this context, nanohybrid systems, which are materials made up of combinations of materials on the nanometric scale, can be considered as powerful antibacterial materials. These include metal oxide derivatives, such as titanate nanotubes (NtsTi), a low-cost, oxidizing, chemically stable and non-toxic semiconductor. Although this material exhibits absorption in the UV region, other applications can still be envisioned when considering modifications that increase absorption in the visible region. Thus, incorporation with lanthanides, such as the europium ion, could be an interesting strategy, especially when NtsTi and absorbing chromophores are coordinated/adsorbed to the metal center, ensuring greater absorption of the electromagnetic spectrum and thus reducing electron-lacuna recombination. Also to be considered is the increase in the lifetime of the charge carriers and the formation of reactive oxygen species, which results in the oxidation of bacterial membranes. In view of these considerations, this work aimed to synthesize photoluminescent nanohybrids derived from: (i) titanate nanotubes obtained via the alkaline hydrothermal method, (ii) europium ion and (iii) the ligands tenyltrifluoroacetone (tta) and 1-10-phenanthroline (phen) to study their potential antibacterial properties. The NtsTi synthesized had a nanotube structure with a diameter of 10 nm and the molecular formula $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Spectroscopic techniques identified absorption in the 200 to 313 nm region, a band gap of 3.22 eV, and deformations $\nu\text{Ti-O}$ and $\nu\text{O-H}$ at 460 and 3360 cm^{-1} , respectively. The NtsTiEu nanohybrids, synthesized from the functionalization of NtsTi using sodium dodecyl sulphate (SDS), show a tube-shaped morphology, but are agglomerated. In terms of optical properties, the hybrid shows emission in the red region, a characteristic that indicates a suitable absorption/emission mechanism for the europium ion (Eu^{3+}). The spectroscopic techniques confirm a widening of the absorption band to regions between 200 and 400 nm, and a band gap of 3.07 eV, as well as the disappearance of the $\nu\text{Ti-O-Na}$ deformation at 896 cm^{-1} . The luminescent nanohybrids (NtsTi[Eu(tta)₃phen]) were obtained by adding the ligands tenyltrifluoroacetone (tta) and 1-10-phenanthroline (phen) to NtsTiEu. The material had a tubular morphology with an additional layer around the NtsTi due to the incorporation of the ligands (tta and phen). Spectroscopic techniques identified the presence of the tta and phen chromophores at 1624 and 1601 cm^{-1} , respectively. The absorptions remained between 200 and 400 nm, with an increase in the band gap to 3.30 eV. Confocal microscopy and photoluminescence spectroscopy showed the presence of europium ion (Eu^{3+}) in the nanohybrids, since there was emission in the red region of the electromagnetic spectrum. Potential antibacterial activity was observed for the luminescent nanohybrid (NtsTi[Eu(tta)₃phen]) at concentrations of 12.5 mg L^{-1} , against the bacteria *S. aureus* and *E. coli*, identifying inhibition halos of 25 and 31 mm, respectively.

Keywords: Titanate Nanotube; Luminescent Nanohybrids; Antibacterial Activity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas cristalinas de polimorfos de TiO_2	19
Figura 2: Representação esquemática do mecanismo de crescimento dos nanotubos de titanato via método hidrotermal alcalino.	21
Figura 3: Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia de um ligante orgânico para o íon Eu^{3+} . Onde a CI = Conversão intersistemas, TE = transferência de energia e (1) = Estado emissor do íon.....	23
Figura 4: Estruturas dos ligantes em potencial para a formação de compostos de coordenação com íon európio. (A) óxido de trifenilfosfina, (B) 2,2'2''-terpiridina, (C) Tenoiltrifluoracetona, (D) 1-10-fenantrolina, (E) ácido dipicolínico.	23
Figura 5: Estrutura das bactérias gram-negativas.....	25
Figura 6: Estrutura das bactérias gram-positivas.	26
Figura 7: Síntese do Complexo de Európio $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$	31
Figura 8: Nanotubos de titanato (NtsTi) obtidos pelo método hidrotérmico.	36
Figura 9: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (A, B) e de Transmissão (MET) (C, D) para os nanotubos de titanato (NtsTi) sintetizados através da síntese hidrotermal alcalina.	36
Figura 10: Difratoograma de raios-X dos nanotubos de titanato (NtsTi) obtidos via método hidrotermal.....	37
Figura 11: Espectro de FTIR dos nanotubos de titanato (NtsTi).....	38
Figura 12: Espectro de absorção na região do UV-Vis dos NtsTi.....	39
Figura 13: Valores de Band Gap dos nanotubos de titanato (NtsTi).	40
Figura 14: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (A) nanotubos de titanato incorporado com íon európio (Eu^{3+}) e (b) nanotubos de titanato. ...	41
Figura 15: Espectros FTIR dos NtsTi (linha preta) e NtsTi incorporado com európio (linha azul).	42
Figura 16: Espectros na região do UV-Vis de NtsTiEu (linha azul) e de NtsTi (linha preta).	43
Figura 17: Valor de Band Gap do material NtsTiEu.....	44
Figura 18: Imagens de Microscopia confocal dos nanotubos incorporados com európio NtsTiEu. Imagens de campo claro do NtsTiEu (A, B), imagens com emissão do NtsTiEu (A.1, B.1).....	45
Figura 19: Espectro de excitação dos NtsTiEu, monitorado em $\lambda = 615 \text{ nm}$	46
Figura 20: Comparação entre os espectros de emissão do NtsTiEu em diferentes comprimentos de onda de excitação.	47
Figura 21: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (A,B, C) e de Transmissão (MET) (D) para os nanotubos de titanatos (A), complexo de európio (B) e nanohíbrido luminescente $\text{NtsTi}[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ (C,D).....	48
Figura 22: Difratoogramas de raios-X do nanohíbrido $\text{NtsTi}[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ (linha verde) e NtsTi (linha preta).	50
Figura 23: Espectros de FTIR dos NtsTi (linha preta), NtsTiEu (linha azul), $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ (linha vermelha), e do nanohíbrido $\text{NtsTi}[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ (linha verde).	51
Figura 24: Espectro de TGA do híbrido $\text{NtsTi}[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ (linha verde) e DSC (linha violeta).	53
Figura 25: Espectros de absorção na região do UV-Vis do nanohíbrido $\text{NtsTi}[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ (linha verde), $\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}$ (linha vermelha), NtsTi (linha preta) e NtsTiEu (linha azul).	54

Figura 26: Band Gap do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta) ₃ phen].....	55
Figura 27: Espectro de excitação do NtsTi[Eu(tta) ₃ phen] monitorado em $\lambda_{em.} = 615$ nm.....	55
Figura 28: Espectros de emissão do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta) ₃ phen] monitorados em diferentes comprimentos de onda de excitação.....	56
Figura 29: Imagens de microscopia confocal do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta) ₃ phen] (A, A.1) e complexo de Európio [Eu(tta) ₃ phen] (B, B.1).	57
Figura 30: Teste de atividade antibacteriana frente as bactérias (A) Escherichia coli e (B) Staphylococcus aureus usando o material NtsTi.....	58
Figura 31: Atividade antibacteriana do [Eu(tta) ₃ phen] frente as bactérias (A) Escherichia coli e (B) Staphylococcus aureus.....	59
Figura 32: Atividade antibacteriana com os NtsTiEu frente as bactérias (A) Escherichia coli e (B) Staphylococcus aureus.....	60
Figura 33: Atividade antibacteriana dos NtsTi[Eu(tta) ₃ phen] frente as bactérias (A) Escherichia coli e (B) Staphylococcus aureus.....	61
Figura 34: Teste de atividade antibacteriana dos NtsTi[Eu(tta) ₃ phen] frente as bactérias (A) Staphylococcus aureus e (B) Escherichia coli.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Técnicas utilizadas para as análises dos materiais sintetizados.....	31
Tabela 2: Concentração dos NtsTi, nanohíbridos e complexo de európio para os testes antibacterianos.....	35
Tabela 3: Tentativas de atribuições das absorções <i>por FTIR para NtsTi</i>	38
Tabela 4: Tentativas de atribuições <i>das absorções por FTIR para o nanohíbrido NtsTiEu</i>	42
Tabela 5: Análise elementar das <i>espécies</i> presentes nos NtsTi e NtsTi[Eu(tta) ₃ phen].....	49
Tabela 6: Tentativas de atribuições das vibrações <i>por FTIR do NtsTi[Eu(tta)₃phen]</i>	52
Tabela 7: Halo de Inibição dos materiais frente as bactérias Staphylococcus aureus e Escherichia coli.	60
Tabela 8: Halo de Inibição do NtsTi[Eu(tta) ₃ phen] frente as bactérias Staphylococcus aureus e Escherichia coli.	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

%C: Grau de Cristalinidade

DRX: Difração de raios-X

DSC: Calorimetria exploratório Diferencial.

E. coli: Escherichia coli

EDS: Espectroscopia de Energia Dispersiva

Eg: band gap

FTIR: Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier.

H₂Ti₃O₇: Trititanato de dihidrogênio

MET: Microscopia Eletrônica de Transmissão

MEV: Microscopia Eletrônica de Varredura

Na₂Ti₃O₇: Trititanato de sódio

NtsTi: Nanotubos de titanato

phen: 1-10-fenantrolina

POAs: Processos de Oxidação Avançados

ROS: Espécies Oxidativas Reativas

S. aureus: Staphylococcus aureus,

SDS: Dodecil Sulfato de Sódio

TGA: Análise Termogravimétrica

TiO₂: Dióxido de titânio

tta: Tenoiltrifluoracetona

UV: Ultravioleta

UV-Vis: Espectroscopia Eletrônica de Absorção no Ultravioleta e Visível

Z: Número atômico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 OBJETIVOS.....	18
2.1 Objetivo Geral	18
2.2 Objetivos Específicos	18
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1 Dióxido de titânio	19
3.2 Método hidrotermal alcalino.....	20
3.3 Propriedades fotoluminescentes e atividade antibacteriana	21
3.4 Bactérias e ação antibacteriana	25
4 MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 Síntese dos nanotubos de titanato (NtsTi).....	28
4.2 Solução de nitrato de európio [Eu(NO ₃) ₃].....	28
4.3 Síntese do nanotubo de titanato incorporado com európio (NtsTiEu)	28
4.4 Síntese dos nanohíbridos NtsTi[Eu(tta) ₃ phen]	29
4.5 Síntese do complexo de európio [Eu(tta) ₃ phen].....	30
4.6 Caracterizações dos materiais sintetizados	31
4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	32
4.6.2 Difração de raios-X (DRX)	32
4.6.3 Espectroscopia eletrônica de absorção na região no ultravioleta e visível (UV-Vis) e determinação dos valores de band gap	33
4.6.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	34
4.6.5 Microscopia confocal	34
4.6.6 Espectroscopia de fotoluminescência.....	34
4.6.7 Análise termogravimétrica (TGA).....	34
4.6.8 Atividade antibacteriana.....	35
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
5.1 Síntese e caracterização dos nanotubos de titanato (NtsTi) obtido via método hidrotérmico alcalino	36
5.2 Síntese e caracterização dos nanotubos de titanato incorporado com európio (NtsTiEu)	40

5.3	Síntese e caracterização do nanohíbrido luminescente a base de nanotubo de titanato e complexo de európio NtsTi[Eu(tta) ₃ phen].....	47
5.4	Atividade Antibacteriana	58
6	CONCLUSÃO	64
7	ETAPAS FUTURAS.....	65
	REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

Infeções bacterianas são causas de preocupações constantes, uma vez que prejudicam causam danos à saúde humana, e ainda pode levar a morte do indivíduo. Não somente a vida, mas também afetam as indústrias têxteis, medicina, alimentos e embalagens. Por mais que haja pesquisas na área, a busca pelo desenvolvimento de novos materiais está relacionada com o aumento da resistência das bactérias por diversos agentes antibacterianos, o que causa infecções difíceis de tratar e aumentam o risco de mortalidade e morbidade (CONAN, 2021).

Tem sido registrado crescente número de medicamentos antibacterianos e outros patógenos, fator que representa ameaça real ao sucesso do tratamento nos hospitais e infecções adquiridas na comunidade causadas por bactérias gram-positivas e gram-negativas (VIJAYAN, *et al.*, 2022; WANG *et al.*, 2016; KHADE *et al.*, 2017; MADEIRA *et al.*, 2022). Assim, a busca por materiais que possam inibir o desenvolvimento de microorganismos faz-se necessário, neste sentido o uso de nanohíbridos antibacterianos está em destaque (PASCUAL, 2020).

Os nanohíbridos representam classes de materiais compostos pela combinação de pelo menos dois componentes distintos, onde ao menos um deles possui uma dimensão na escala nanométrica. Esses materiais podem ser compostos por uma variedade de elementos, como nanopartículas metálicas, óxidos, polímeros, entre outros. A combinação de diferentes componentes pode resultar em propriedades únicas e interessantes, os quais têm ampla aplicação, incluindo a área de eletrônica, medicina e catálise, devido às suas propriedades ajustáveis e à capacidade de combinar características desejáveis de diferentes materiais em uma única estrutura (JABER *et al.*, 2023; LIOU, 2012).

Dentre estes materiais, os óxidos metálicos como o TiO_2 têm-se destacado devido as suas propriedades de um semicondutor que exhibe band gap de 3,2 eV, apresenta baixo custo e toxicidade, forte poder oxidante, quimicamente estável, e ainda apresenta absorção na região do UV (JABER *et al.*, 2023; CHEN, 2024).

Para viabilizar novas aplicações é possível ampliar a absorção na região do visível do espectro eletromagnético, através da incorporação e impregnação com íons

lantanídeos, tais como o íon európio (Eu^{3+}), onde o material híbrido resultante passa a exibir propriedades ópticas (LIOU, 2012; GNANAM *et al.*, 2021; CHIANG 2024).

A combinação do íon európio (Eu^{3+}) com metais de transição, a exemplo do titânio, ainda promove a inibição de bactérias gram-negativas como a *Escherichia coli* e bactérias gram-positivas como a *Staphylococcus aureus*, permitindo ao material reter elétrons gerados e aumentar a quantidade de espécies reativas de oxigênio (GIANNAKOUDAKIS *et al.*, 2023; WU *et al.*, 2022; COTA *et al.*, 2019; KHADE *et al.*, 2017; MADEIRA *et al.*, 2022).

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Sintetizar nanohíbridos luminescentes obtidos a partir de nanotubos de titanato (NtsTi), íon európio (Eu^{3+}), tenoiltrifluoracetona (tta) e 1-10-fenantrolina (phen), e estudar características estruturais, propriedades ópticas para avaliar potencial de atividade antibacteriana.

2.2 Objetivos Específicos

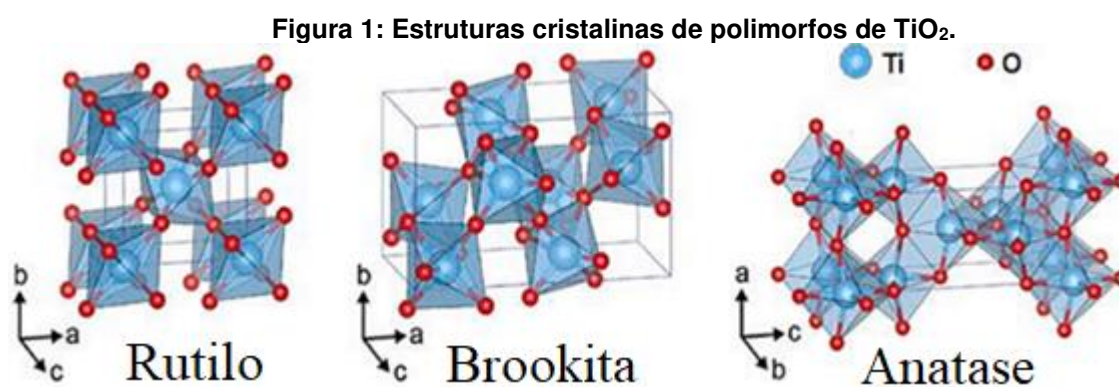
1. Sintetizar os nanotubos de titanato (NtsTi) pelo método hidrotérmico alcalino a partir do dióxido de titânio anatase;
2. Funcionalizar os nanotubos de titanato (NtsTi) por meio do surfactante Dodecil Sulfato de Sódio (SDS);
3. Sintetizar os nanotubos de titanato incorporados com íon európio (Eu^{3+}) (NtsTiEu);
4. Sintetizar o híbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] por meio da coordenação dos ligantes tenoiltrifluoracetona (tta) e 1-10-fenantrolina (phen) aos NtsTiEu;
5. Caracterizar os materiais sintetizados por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia confocal, difração de raios-X (DRX), análise termogravimétrica (TGA), espectroscopias de fotoluminescência, infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), energia dispersiva (EDS); espectroscopia de absorção eletrônica na região ultravioleta e visível (UV-Vis), determinação dos valores de band gap.
6. Avaliar a atividade antibacteriana dos NtsTi, NtsTiEu e do NtsTi[Eu(tta)₃phen] em diferentes concentrações, frente as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Dióxido de titânio

O átomo de titânio ($Z=22$), pertencente ao quarto grupo (IVB) da Tabela Periódica, classificado como o segundo elemento de transição mais abundante na Terra, apresenta estados de oxidação que variam entre (2+, 3+ e 4+), sendo que o mais estável se encontra na forma de Ti^{4+} . Em geral, o titânio é oriundo do óxido de titânio (TiO_2) ou do tetracloreto de titânio ($TiCl_4$) (LYU *et al.*, 2017).

A partir do dióxido de titânio, o material pode existir em três diferentes polimorfos, sendo descritos como cadeias de octaedros de TiO_6 , que se apresentam nas fases anatase e rutilo, com uma geometria tetragonal, enquanto a forma brookita apresenta geometria ortorrômica (WANG *et al.*, 2022) (Figura 1).



O TiO_2 em fase anatase tem sido bastante explorada em processos oxidativos avançados, pois é considerado um semicondutor que apresenta um band gap de aproximadamente 3,2 eV, também é bastante utilizado em terapia fotodinâmica, catálise, atividade antibacteriana e eletrônica, devido a sua abundância, baixa toxicidade e custo, forte poder oxidante, resistente a corrosão, sendo quimicamente estável (CHEN, 2024; KHADE *et al.*, 2017; RAJEEV *et al.*, 2023).

Nanoestruturas unidimensionais de titanato, como nanotubos, nanofios e nanofitas, têm atraído a atenção de pesquisadores devido as suas interessantes propriedades químicas e físicas, como alta área superficial, estabilidade química e não toxicidade. Os nanotubos de titanato (NtsTi), com estrutura cilíndrica única contendo parede de camadas múltiplas formadas por octaedros de TiO_6 são muito interessantes devido à sua natureza semicondutora e excelente capacidade de troca iônica com

diferentes metais de transição. Sua baixa dimensionalidade, alta abundância, não toxicidade e baixo custo, proporcionando aspecto que trazem mudanças favoráveis nas propriedades físicas e químicas, como elevada área superficial em comparação com o material “bulk” tornando-o um material promissor para aplicações envolvendo fotocatalise heterogênea, sensores, atividades antibacterianas, entre outras (OU *et al.*, 2007; MARQUES *et al.*, 2015; HUANG *et al.*, 2018).

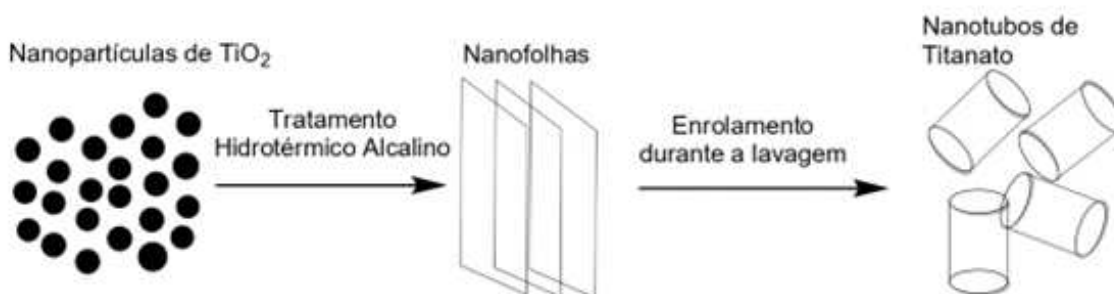
Na literatura encontram-se várias metodologias para a obtenção de nanomateriais derivados do TiO_2 , mais especificamente os nanotubos, dentre estes métodos, pode-se citar a deposição em templates; método Pechini (DOS SANTOS 2019); método sol-gel (SEIXAS *et al.*, 2018); reação de precipitação, deposição química de vapor (CHEN; MAO, 2007); eletrodeposição (HE *et al.*, 2020); e o método hidrotérmico (HAO *et al.*, 2017).

A síntese hidrotérmica alcalina para a obtenção dos nanotubos de titanato (NtTi) ainda é considerada uma das melhores escolhas não só pela natureza simplista e econômica, mas também pelo fato de que a morfologia do produto poder ser controlada por vários parâmetros da síntese (CHO *et al.*, 2016; MANIQUE, *et al.*, 2017).

3.2 Método hidrotérmico alcalino

O método hidrotérmico alcalino, para a síntese dos nanotubos de titanato, é relatado como uma rota simples, onde o TiO_2 é tratado com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH) de alta concentração, em condição de síntese de elevada temperatura em um reator de teflon (KASUGA *et al.*, 1998). Neste processo, a conversão do material para nanotubos ou nanofibras é obtida quando submetido a lavagem com ácido clorídrico (HCl) e água (BAVYKIN, 2006). Conforme representado na Figura 2 alguns pesquisadores propuseram um mecanismo de formação dos nanotubos através do método hidrotérmico (ZHANG *et al.*, 2003).

Figura 2: Representação esquemática do mecanismo de crescimento dos nanotubos de titanato via método hidrotermal alcalino.



Fonte: Autoria Própria (2024).

Inicialmente, o TiO_2 reage com uma solução de NaOH e produz uma fase desordenada, a qual recristaliza em camadas, onde se obtém as nanofolhas de titanato com composições variadas de trititanato de dihidrogênio ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) ou trititanato de sódio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$). Por meio das lavagens com HCl e água ocorre o contato das nanofolhas com o grupo hidroxila (OH) e íons sódio (Na^+), levando a formação de água pela interação com os íons H^+ na estrutura dos titanatos, e esta interação de íons é a responsável pela assimetria que leva ao dobramento da camada formando os nanotubos (CHEN e MAO, 2007; MANIQUE, 2018; ZHANG, *et al.*, 2003). No entanto, ainda não existe um consenso na comunidade científica sobre o mecanismo de síntese, bem como, a estrutura final dos nanotubos formados, mas a grande maioria dos trabalhos concorda que as nanofolhas são intermediárias na formação dos nanotubos de titanato (BAVYKIN, 2004).

O método hidrotermal alcalino fornece nanotubos de titanato de paredes múltiplas tipicamente exibindo diâmetros na faixa de 10-200 nm, além disso, a superfície dos NtsTi é caracterizada por exibir propriedades hidrofílicas, devido ao elevado momento dipolar com alta concentração de grupos hidroxila (OH), servindo como uma plataforma versátil para várias modificações, que permitem novas aplicações (BENEŠ *et al.*, 2018).

3.3 Propriedades fotoluminescentes e atividade antibacteriana

Para eliminar bactérias nocivas alguns métodos vêm sendo adotados, como por exemplo, os processos de oxidação avançados (POAs) (ISMAIL, 2022). POAs são métodos onde espécies oxidativas reativas (ROS), como o radical hidroxila ($\text{OH}^\bullet$), ânion superóxido ($\text{O}_2^\bullet$) e oxigênio singleto ($^1\text{O}_2^\bullet$), são geradas *in-situ*, e são agentes ativos na degradação das bactérias (RUI-JIE, *et al.*, 2016).

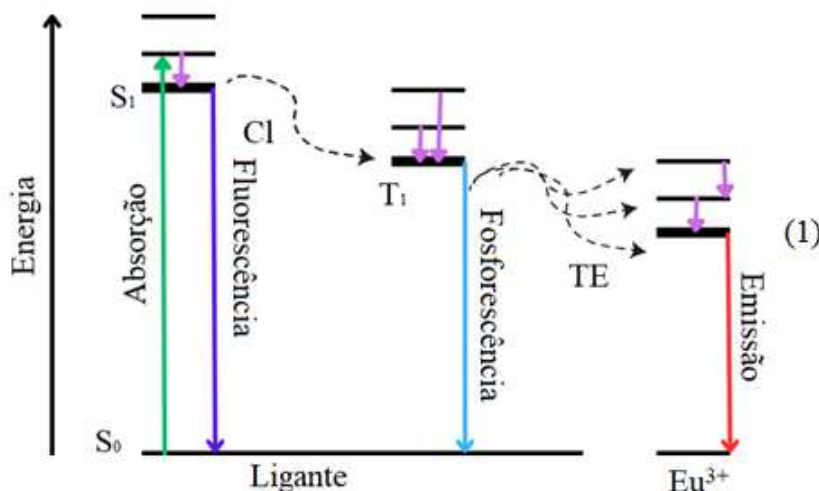
A eficiência no processo de absorção da luz solar do TiO_2 é limitada, sendo uma questão crítica para o desenvolvimento de um agente antibacteriano (SUN *et al.*, 2015). Considerando sua rápida combinação de elétron-lacuna, reações inversas inevitáveis, e má absorção de fótons (CHEN, 2024); os materiais constituídos da fase anatase absorvem na região do ultravioleta (ZHANG; LI, 2020; CAIXETA, 2014). Portanto, esforços têm sido feitos no desenvolvimento de materiais ativos à luz visível, com uma abrangência maior na faixa de absorção (De ALMEIDA, 2016).

Para ampliar a faixa de aplicação dos TiO_2 e seus derivados nanoestruturados algumas estratégias podem ser adotadas, entre elas a introdução de um dopante, ao qual se adere por adsorção as paredes externas dos nanotubos, introduzindo centros de recombinação de carga na estrutura cristalina, reduzindo a probabilidade de portadores de carga fotogerados migrarem para a superfície para participar na atividade antibacteriana (CERRATO *et al.*, 2022).

Dentre os dopantes pode-se citar os lantanídeos, como por exemplo o íon európio (Eu^{3+}) que além de aumentar o tempo de vida dos portadores de carga, elimina a recombinação dos pares elétron-lacuna e conferem ao material híbrido propriedades fotoluminescentes (KHADE *et al.*, 2017). O fenômeno de fotoluminescência em compostos contendo íon európio (Eu^{3+}) é conhecido por um mecanismo de absorção-emissão denominado efeito antena, que consiste na absorção de energia por parte dos ligantes, seguida da transferência de estados excitados dos ligantes para o nível emissor do metal (MARTINS, 2005). Os ligantes que promovem a transferência de energia para o íon európio são denominados de cromóforos. Assim, também são necessários ligantes que exibem elevada absorvidade molar (LAPAEV *et al.*, 2018; SOUZA, 2012; FWENÁNDEZ, 2014).

Como representado no esquema da Figura 3, os ligantes cromóforos absorvem radiação na região do ultravioleta e transferem energia do nível excitado para o íon európio, o processo desejável resulta na emissão espontânea decaimento dos fótons a partir do nível emissor íon lantanídeo (BELTRÁN-LEIVA *et al.*, 2017; WU, 2018; FANG, 2020).

Figura 3: Representação esquemática do mecanismo de transferência de energia de um ligante orgânico para o íon Eu^{3+} . Onde a CI = Conversão intersistemas, TE = transferência de energia e (1) = Estado emissor do íon.

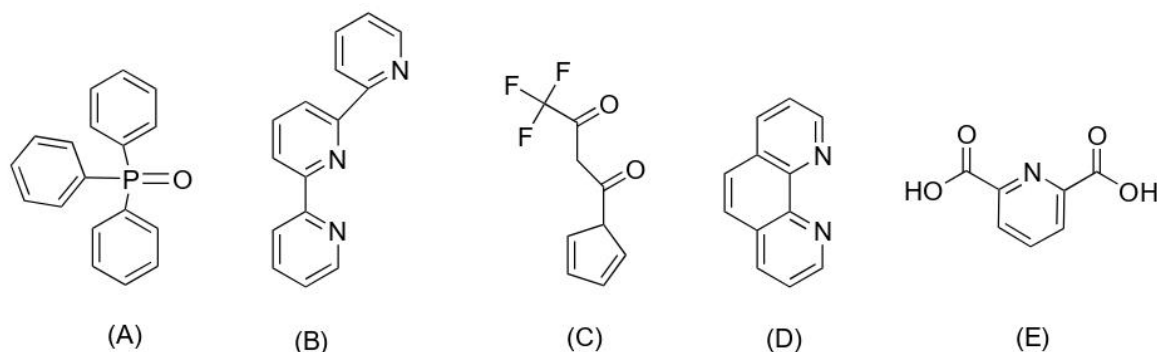


Fonte: Autoria Própria (2024).

É conhecido que o íon európio (Eu^{3+}) é classificado como um ácido duro tem preferência na formação de ligação de caráter com sítios básicos (duros), a exemplo dos que contém átomos mais eletronegativos (LIN *et al.*, 2021), assim, ligantes contendo oxigênio ou nitrogênio são escolhas adequadas (SADHU, 2019).

Dentre os ligantes que formam complexos com o európio pode-se citar, os monodentados, no caso, o óxido de trifenilfosfina (A), os bidentados como o tenoiltrifluoracetona (tta) (B) e 1-10-fenantrolina (phen) (C), e os multidentados tais como o 2,2'2''- terpiridina (tpy) (D), e ácido dipicolínico (E) (Figura 4) (MIYATA, 2009; CHAPMAN, 1984; MORTENSEN, 2023; DANDEKAR, 2018).

Figura 4: Estruturas dos ligantes em potencial para a formação de compostos de coordenação com íon európio. (A) óxido de trifenilfosfina, (B) 2,2'2''- terpiridina, (C) Tenoiltrifluoracetona, (D) 1-10-fenantrolina, (E) ácido dipicolínico.



Fonte: Autoria Própria (2024).

A coordenação de ligantes ao íon európio (Eu^{3+}) tem sido investigada para a formação de complexos com a finalidade de se explorar propriedades ópticas (ZHANG, 2023). Assim, cromóforos multidentados conferem estabilidade aos compostos de coordenação por fatores entrópicos, e quando o ligante apresenta nível de tripleto adequado absorve e transfere energia para o íon emissor adequadamente (RAJAMOULI *et al.*, 2017; BINNEMANS, 2015).

Dentre os complexos bastante explorados na literatura, pode-se citar o $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$. O complexo beta-dicetonato tem sido estudado para diferentes aplicações, tais como: tintas sensíveis à temperatura (TSP) (SONG, 2022); encapsulamento (MENG, 2019); auxiliar a impressão digital, (ZHANG, 2023); imagens biológicas (LI, 2018); aplicações ópticas (DI LORENZO, 2013); diodos orgânicos emissores de luz (OLED) (KALYANI, 2012); curativos inteligentes com ação antibacteriana (WANG, 2020); bem como fotocatalisadores na degradação de corantes (WANG, 2021).

Unindo as propriedades do íon európio com o nanomaterial de TiO_2 pode-se conduzir a formação de espécies reativas de oxigênio, melhorando a eficiência antibacteriana de bactérias gram-negativas e gram-positivas, ampliar a região de absorção para o visível (425 nm) (XU *et al.*, 2005; ZHANG *et al.*, 2003; KHADE *et al.*, 2017). Estas modificações conferem novas propriedades geradas pelo sinergismo do nanomaterial e íon emissor.

A incorporação do íon európio (Eu^{3+}) aos nanotubos de titanato contribui para a conversão do Ti^{4+} em Ti^{3+} , pela compensação de cargas, onde o Ti^{3+} resulta em uma armadilha, aumentando a taxa de adsorção e reduzindo a recombinação de lacunas fotogeradas, permitindo os elétrons chegarem à superfície antes de entrar no processo de recombinação. Além disso, a incorporação leva à criação de impurezas e níveis de energia adicionais, reduzindo as lacunas energéticas e, portanto, a absorção e separação de cargas é melhorada devido ao subnível 4f da configuração eletrônica do európio protegidas pelos subníveis 5s, 5p e 6s. (AL-SHOMAR, 2021; JUNG, 2022; RAJESWARI, 2019; SCAPOLAN *et al.*, 2021).

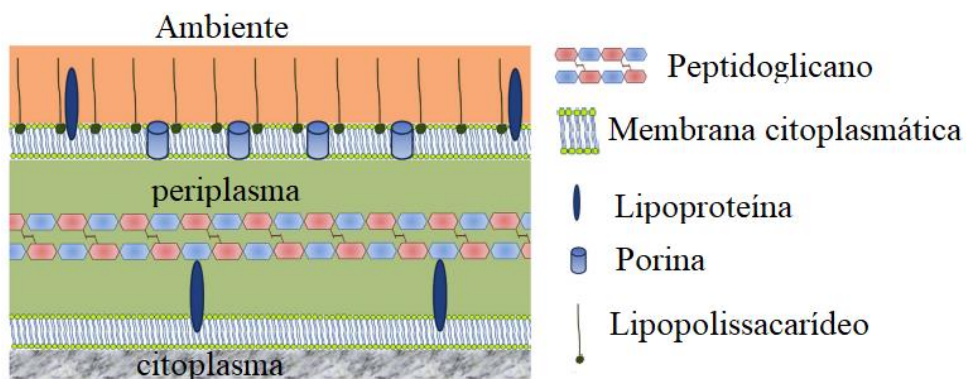
3.4 Bactérias e ação antibacteriana

Devido as propriedades físicas e químicas únicas dos NtsTi, tais como o tamanho reduzido e alta densidade de sítios em sua superfície, estes têm facilidade de acesso às membranas celulares das bactérias, aumentando a interação, e pela sua ação antibacteriana, podem auxiliar a descontaminação de matéria e controle de infecções (LIAO, *et al.*, 2019).

A biocompatibilidade e a baixa toxicidade dos NtsTi favorecem a adesão e proliferação de osteoblastos, tornando o material um carregador de drogas de múltiplas funções, onde o corpo não apresenta uma resposta imunológica forte contra os nanotubos. Viabilizando as aplicações em implantes ortopédicos com propriedades antibacterianas (YUEHONG, 2021). Todavia, como a ação de matar as bactérias ocorre por meio das espécies reativas de oxigênio, por meio da fotocatalise, os NtsTi tornam-se dependentes de luz (YUEHONG, 2021; PASCUAL, 2020).

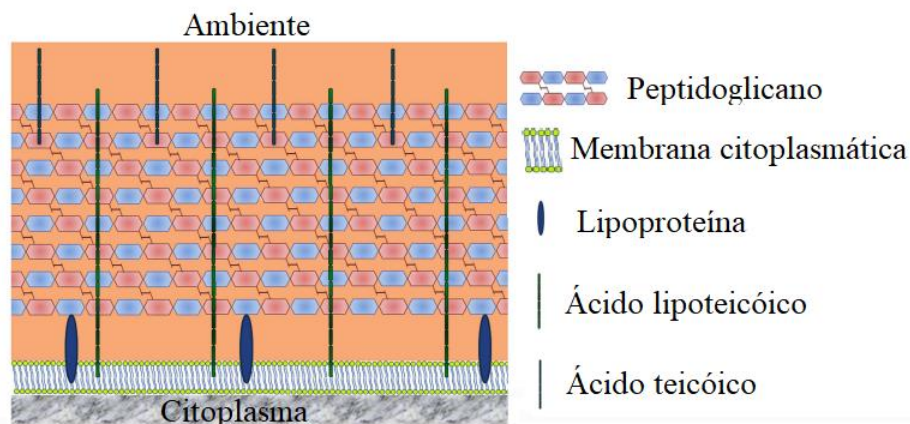
As bactérias são divididas em gram-positivas e gram-negativas (Figuras 5 e 6). A variação da inibição bacteriana dos NtsTi está relacionada com as diferentes estruturas das bactérias (FAKHRUTDINOVA, 2020). As bactérias gram-positivas são construídas por ácido teicóico, e uma camada fina de peptidoglicano de 20 a 80 nm. Enquanto a parede da gram-negativa é mais complexa, pois possuem uma membrana externa construída por fosfolípídios, proteínas e lipopolissacarídeos cobrindo a camada fina de peptidoglicano (MADINGAN *et al.*, 2016).

Figura 5: Estrutura das bactérias gram-negativas.



Fonte: Adaptado de Rohde (2019).

Figura 6: Estrutura das bactérias gram-positivas.



Fonte: Adaptado de Rohde (2019).

As camadas das bactérias gram-positivas servem como agentes quelantes com polissacarídeos, onde seriam mais resistentes aos efeitos dos NtsTi quando comparados com as bactérias gram-negativas. Todavia, quando às bactérias positivas são expostas aos nanotubos por meio das espécies reativas de oxigênio, a membrana citoplasmática é destruída ocorrendo o vazamento de diversas biomoléculas citoplasmáticas. (KASSEM *et al.*, 2024). As bactérias gram-negativas são mais sensíveis à presença de luz, devido às formas radicalares geradas pela fotocatalise dos NtsTi, desta forma, causando peroxidação dos componentes lipídicos na parede celular (MADEIRA *et al.*, 2022).

Considerando as aplicações antibacterianas dos NtsTi, a concentração mínima para inibição das bactérias *E coli* e *S. aureus* são de 125 mg L⁻¹. Partindo desses valores, a bactéria *E coli* uma bactéria forte ao ser exposta ao NtsTi, passa a ser fraca, enquanto a *S. aures* que é moderado, passa a ser fraca (ABDULAZEEM *et al.*, 2019).

Todavia, existem formas de melhorar as atividades antibacterianas dos NtsTi, por meio da sua incorporação com lantanídeos, como por exemplo, a adição do európio ao meio, que intensifica a inibição bacteriana pela capacidade de adsorção e a formação de espécies reativas de oxigênio, obtendo uma maior eficiência em fotodegradação e consequente na atividade antibacteriana (ZHAO, 2020; MARTINS *et al.*, 2007).

Dependendo da concentração do európio no meio, bem como o formato do nanomaterial utilizado, a incorporação em nanomateriais aprimora as propriedades antibacterianas. Por exemplo, em bactérias gram-positivas, como *S. aureus* passa a

ser mais sensível quando exposta ao európio, obtendo uma maior inibição, ao contrário da gram-negativa, *E. coli* que demonstra ser mais resistente ao európio (ICONARU 2013).

Em biofilmes de nanomateriais de TiO_2 incorporados com európio como inibidor da bactéria *Enterococcus faecalis*, a concentração de $0,186 \text{ mg L}^{-1}$ do biofilme incorporado apresenta inibição de 24%, enquanto para o biofilme não incorporado observa-se redução de 4% na eficiência de inibição (DWORNICZEK *et al.*, 2016). Para os biofilmes de TiO_2 incorporados com európio e prata, o titânio comercial exposto à bactéria *P. aeruginosa* foram observadas inibições 3 vezes menores do que o biofilme de TiO_2 incorporados com európio e prata (RAMYA *et al.*, 2013).

Em trabalho reportado por Alfi *et al.*, (2017), e Pontes *et al.*, (2024), a ação antibacteriana do európio e dos complexos contendo európio passam a apresentar uma concentração mínima de inibição de $0,256 \text{ mg L}^{-1}$ para as bactérias *S. aureus* e *E.coli* com um halo de inibição de 9,31 mm e 7,36 mm, respectivamente. Em concentrações acima de 2 mg L^{-1} de materiais contendo európio, as gram-negativas são mortas, sendo fundamental avaliar a concentração do íon európio (Eu^{3+}). Todavia, as bactérias *S. aureus* mostram ser mais resistentes, considerando as suas pequenas mudanças morfológicas, devido ao seu caráter estrutural, e como suas membranas apresentam uma parede celular mais espessa, demonstram uma maior proteção, quando comparado com a fina membrana das gram-negativas. Frente ao exposto, é fundamental o desenvolvimento de materiais híbridos que exibem propriedades antibacterianas.

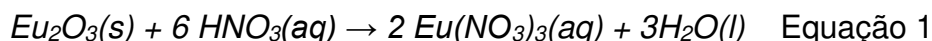
4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese dos nanotubos de titanato (NtsTi)

Os nanotubos de titanato (NtsTi) foram obtidos pelo método hidrotérmico alcalino, seguindo a metodologia descrita por Kosciuk (2019). Inicialmente foram adicionados 0,5 g do dióxido de titânio anatase-rutilo (TiO₂ P25 Degussa, ≥ 99,5%) em um reator de teflon com 100 mL de NaOH (10 mol L⁻¹). O reator foi mantido em estufa a 120 °C por 24 horas. Ao término, o excesso da solução básica foi removido e o sólido branco remanescente foi lavado com uma solução ácida (HCl - 0,1 mol L⁻¹) até pH próximo de 2, seguido de lavagem com água destilada até pH neutro (7,0). O pó branco precipitado foi seco em estufa a 60 °C overnight. O composto branco obtido foi caracterizado por técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e energia dispersiva (EDS); microscopia eletrônica de transmissão (MET), técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de fourier (FTIR); espectroscopia eletrônica de absorção no ultravioleta e visível (UV-Vis); bem como a difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA).

4.2 Solução de nitrato de európio [Eu(NO₃)₃]

Em um béquer de 100 mL, adicionou 0,220 g de óxido de európio (Eu₂O₃, Sigma-Aldrich, 99,9%), 5,0 mL de água ultrapura. Em seguida foram adicionados lentamente 0,27 mL de ácido nítrico concentrado (≥65%, densidade 1,39 g.cm⁻³). Essa mistura foi agitada sob aquecimento entre 80 e 90° C para atingir o pH entre 5,5 e 6,0, o pH da mistura foi controlado com a adição de uma solução de NaOH (0,10 mol L⁻¹). Posteriormente, o volume foi aferido para 25 mL com adição de água ultrapura para completar uma solução de concentração 50 mmol em 25 mL, conforme descrito pela equação 1 (Adaptado de SOUZA OLIVEIRA, 2016).



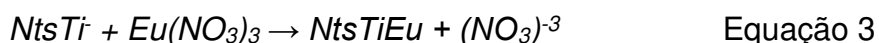
4.3 Síntese do nanotubo de titanato incorporado com európio (NtsTiEu)

Em um béquer de 100 mL foram adicionados 100 mg do nanotubo de titanato sintetizado na etapa 4.1 e dispersos em 30 mL de uma solução 1% de Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em etanol (95%). Posteriormente, esta mistura foi deixada em

ultrassom por 3 horas e o excesso do sobrenadante removido, conforme a Equação 2.



Posteriormente foram adicionados 10 mL de etanol e 10 mL da solução de nitrato de európio $Eu(NO_3)_3$ (0,5 mmol), preparado na etapa 4.2. Em um béquer de 25 mL, os nanotubos precipitados e funcionalizados por SDS ($NtsTiO^-$) foram misturados com etanol e $Eu(NO_3)_3$ (0,5 mmol) e mantidos no ultrassom por 1h, conforme Equação 3.



O sólido obtido na coloração branca ($NtsTiEu$) foi lavado repetidamente (6 vezes) utilizando água e etanol, e então seco em estufa a 60 °C overnight. O sólido ($NtsTiEu$) foi caracterizado através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV); confocal, técnicas de espectroscopias no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR); fotoluminescência; ultravioleta e visível (UV-Vis).

4.4 Síntese dos nanohíbridos $NtsTi[Eu(tta)_3phen]$

Para a síntese dos nanohíbridos luminescentes $NtsTi[Eu(tta)_3phen]$ a metodologia foi adaptada de Hui-Xia Wu *et al.*, (2008), com uma proporção de 1:3:1 de Európio (Eu, 10 mL, 0,5 mmol, Sigma-Aldrich, 99,9%): tenoiltrifluoracetona (tta, 1,5 mmol, 333,30 mg, Sigma-Aldrich, 99%): 1-10-fenantrolina (phen, 0,5 mmol, 90,10 mg, Sigma-Aldrich, 99%). Em um béquer de 100 mL, foram adicionados 100 mg do nanotubo de titanato sintetizado na etapa 4.1 ($NtsTi$), e dispersos em 30 mL de uma solução 1% de Dodecil Sulfato de Sódio (SDS) em etanol, 95%. Posteriormente, esta mistura foi deixada em ultrassom por 3 horas, e o excesso do sobrenadante foi removido, conforme Equação 2.

Em seguida, foram adicionados 10 mL de etanol e 10 mL da solução de nitrato de európio $Eu(NO_3)_3$ (0,5 mmol), preparado na etapa 4.2, em um béquer de 25 mL. Os nanotubos ($NtsTi$) precipitados, funcionalizados por SDS ($NtsTiO^-$) foram misturados com etanol e $Eu(NO_3)_3$ (0,5 mmol) e mantidos no ultrassom por 1h.

Simultaneamente, em outro béquer, foram adicionados 30 mL de etanol, 330 mg de tta e 90,10 mg de phen. Posteriormente, o pH foi ajustado entre 6,5 e 7,0 com uma solução aquosa de NaOH (0,1 mol L⁻¹) para a desprotonação dos pré-ligantes. Após a obtenção dos nanotubos com európio (NtsTiEu), sob agitação rigorosa, adicionou os ligantes gota a gota, posteriormente a mistura reacional foi mantida em ultrassom por 40 min, a solução final foi mantida em repouso por 12 h à temperatura ambiente, conforme Equação 4.



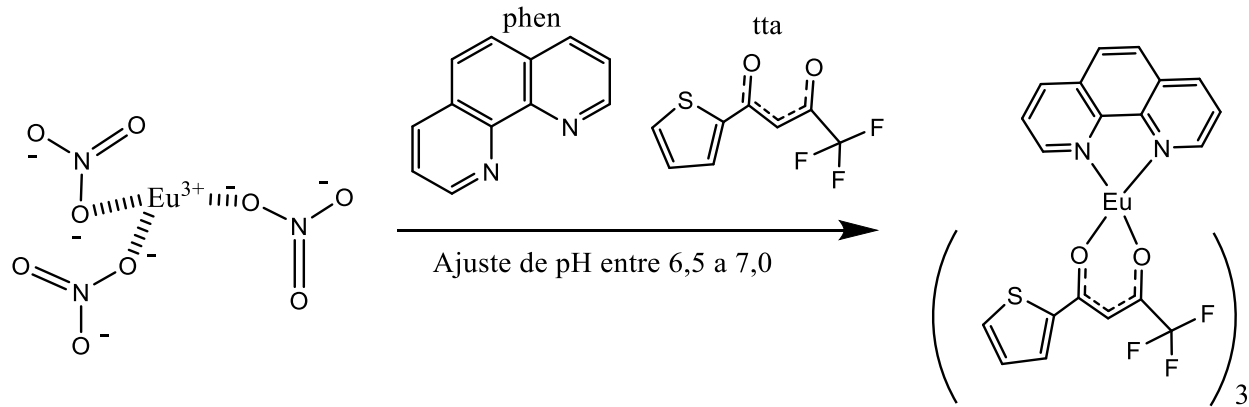
O sólido na coloração branca avermelhado (NtsTi[Eu(tta)₃phen]) obtido foi lavado repetidamente (6 vezes) utilizando água e etanol, e então seco em estufa a 60 °C overnight. O sólido (NtsTi[Eu(tta)₃phen]) foi caracterizado através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV); transmissão (MET), confocal, técnicas de espectroscopias no infravermelho com transformada de fourier (FTIR); fotoluminescência; ultravioleta e visível (UV-Vis); energia dispersiva (EDS); difração de raios-X (DRX) e análise termogravimétrica (TGA).

4.5 Síntese do complexo de európio [Eu(tta)₃phen].

Com um viés comparativo com os nanohíbridos sintetizados, o complexo de európio [Eu(tta)₃phen] foram preparados para identificar eventuais alterações na estrutura do híbrido contendo os mesmos ligantes cromóforos. Assim, as características estudadas foram a sua morfologia, excitação e emissão, e atividade antibacteriana. Para a síntese do complexo de európio [Eu(tta)₃phen] a metodologia foi adaptada de Hui-Xia e Wu *et al.*, (2008), com uma proporção de 1:3:1 de Európio (Eu, 10 mL, 0,5 mmol): tenoiltrifluoracetona (tta, 1,5 mmol, 333,30 mg): 1-10-fenantrolina (phen, 0,5 mmol, 90,10 mg).

Em um béquer de 100 mL foram adicionados 40 mL de etanol e 10 mL da solução de nitrato de európio Eu(NO₃)₃ (0,5 mmol), 330 mg de (tta) e 90,10 mg de (phen). Posteriormente, o pH foi ajustado entre 6,5 e 7,0 com uma solução aquosa de NaOH (0,1 mol L⁻¹) até a precipitação do complexo. A solução foi mantida em repouso por 12h, e posteriormente foram realizadas sucessivas lavagens do material com água e etanol (6 vezes), e seco em estufa a 60 °C overnight, obtendo um sólido na coloração branca, conforme Figura 7.

Figura 7: Síntese do Complexo de Európio [Eu(tta)₃phen].



Fonte: Autoria Própria (2024).

4.6 Caracterizações dos materiais sintetizados

Conforme a Tabela 1, têm-se a relação das técnicas utilizadas para cada um dos materiais sintetizados. Como bastante descrito pela literatura os materiais NtsTi e NtsTiEu. O trabalho foram mais específicos para os NtsTi[Eu(tta)₃phen], uma vez que está correlacionado como a nova rota de síntese do híbrido, e utilização dos ligantes cromóforos.

Tabela 1: Técnicas utilizadas para as análises dos materiais sintetizados.

Técnicas	Materiais			
	NtsTi	NtsTiEu	NtsTi[Eu(tta) ₃ phen]	[Eu(tta) ₃ phen]
MEV/EDS	X	X	X	X
MET	X		X	
DRX	X		X	
UV-Vis	X	X	X	X
Band gap	X	X	X	
FTIR	X	X	X	X
Confocal		X	X	X
Fotoluminescência		X	X	
TGA			X	
Teste	X	X	X	X
Antibacteriano				

Fonte: Autoria Própria (2024).

4.6.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) acoplado a espectroscopia por energia dispersiva (EDS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET)

A análise da superfície e morfologia dos nanotubos de titanato (NtsTi), NtsTiEu e formação do nanohíbrido (NtsTi[Eu(tta)₃phen]) foram realizadas por MEV e MET, bem como, os elementos presentes nos materiais foram identificados através do EDS. As amostras caracterizadas por MEV foram primeiramente metalizadas para posterior obtenção das imagens em um equipamento modelo EVO MA 15 da ZEIS, acoplado com Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) modelo EDS X-Max. As medidas foram realizadas no Centro Multiusuários de caracterização de materiais (CMCM) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Já as amostras caracterizadas por MET, foram submetidas a diluição em etanol em ultrassom, seguido de gotejamento em uma tela de cobre de 300 mesh com filme de formar/carbono. As imagens foram adquiridas em um equipamento modelo JEOL JEM 1200 EX-II, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME), da Universidade Federal do Paraná (UFPR). Para o cálculo de diâmetro dos materiais sintetizados, foi utilizado o programa de domínio público “imagemJ”.

4.6.2 Difração de raios-X (DRX)

Para a determinação do grau de cristalinidade dos materiais e a identificação de fases poliformas, as amostras foram submetidas a difração de dispersão de raios-X (DRX), em um equipamento modelo XRD-7000 da Shimadzu, aplicando uma tensão de 30kV, com corrente de 30 mA. O modo de scan foi contínuo entre a faixa de 5 a 80 com velocidade de 1 grau min⁻¹. O equipamento foi disponibilizado pelo Centro Multiusuários de caracterização de materiais (CMCM) na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Para a identificação do grau de cristalinidade do material (Equação 5), seguimos o método descrito por Salmoria *et al.*, (2008):

$$\%C = \left(\frac{Ac}{Aa+Ac} \right) * 100 \quad \text{Equação 5}$$

Onde, %C é equivalente ao grau de cristalinidade, Ac é área cristalina, e Aa é área amorfa.

4.6.3 Espectroscopia eletrônica de absorção na região no ultravioleta e visível (UV-Vis) e determinação dos valores de band gap

Os espectros de absorção dos compostos foram obtidos em equipamento Carry 50 Conc da Varian, localizado no Laboratório Multiusuário de Análises Químicas (LAMAQ) na Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). As amostras foram preparadas a partir de 5,8 - 6 mg dos compostos solubilizados em 13 mL de etanol. As condições para a aquisição dos espectros foram: scan de 800 nm a 190 nm e taxa de varredura de 600 nm min⁻¹, os espectros foram registrados à temperatura ambiente em cubeta de quartzo. Os resultados obtidos permitiram a determinação dos valores de band gap.

Para determinar os valores de band gap, o método de Tauc e Davis-Mott foi aplicado, o qual se baseia na estimativa de coeficiente de absorção de energia (α), expresso pela Equação 6, onde ν frequência da radiação, h constante de Plank ($96,63 \cdot 10^{-34}$ J.s⁻¹), K constante de energia independente, e E_g energia de band gap. Para o valor de y , irá depender da transição eletrônica, podendo assumir os valores de 2 ou $\frac{1}{2}$, sendo respectivamente para bandas de transição indireta ou diretas. Para o cálculo, utilizamos a transição indireta, devido a melhor visualização do espectro.

Os valores de band gap foram determinados a partir da equação 7b, tem-se que o valor de energia pode ser convertido utilizando o comprimento de onda (equação 7a), onde λ comprimento de onda, h constante de Plank, $96,63 \cdot 10^{-34}$ J.s⁻¹, c constante com valor aproximado de $2,998 \cdot 10^8$ (m/s), e E_g energia de band gap (TAUC, 1966; DAVIS, 1970).

$$(ah\nu)^{\frac{1}{y}} = K(h\nu - E_g) \quad \text{Equação 6}$$

$$E_g = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Equação 7a}$$

$$E_g = \frac{1240}{\lambda} \text{ eV} \quad \text{Equação 7b}$$

4.6.4 Espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR foram obtidos para avaliar a incorporação do íon európio aos nanotubos de titanato, empregou-se um espectrofotômetro FTS 3500GX modelo Alpha II da Bruker, disponível no Laboratório de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho (multiusuários do DQUI/UFPR), pela Universidade Federal do Paraná (UFPR), as medidas foram realizadas no intervalo de 400 a 4000 cm^{-1} , empregando pastilhas de KBr.

4.6.5 Microscopia confocal

Para avaliar a fluorescência dos nanotubos de titanato incorporados com íon európio e ao nanohíbrido, foram realizadas medidas de microscopia confocal, as imagens foram adquiridas pelo equipamento modelo FV 1200 da Olympus, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). As imagens foram adquiridas utilizando um laser de irradiação em 405 nm 62%, filtro de SDM 490 + Mirror 560-620(CH_1), com lentes entre 20 a 60x (tubo isolado), 1024p, 1:1.

4.6.6 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de excitação e emissão dos nanotubos de titanato incorporados com íon európio, nanohíbrido ($\text{NtsTi}[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$) e complexo de európio $[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$ foram obtidos em um espectrofotômetro Fluorolog Horiba Jobin Yvon, modelo FL3-222 com fonte de excitação de lâmpada de xenônio de 450 W. As medidas foram realizadas em temperaturas ambientes (298 K) no Instituto de Química da Unesp (IQ-UNESP).

4.6.7 Análise termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica do nanohíbrido ($\text{NtsTi}[\text{Eu}(\text{tta})_3\text{phen}]$) foi determinada empregando um equipamento Shimadzu TGA-50, alocado no Departamento de Química da UFSC (Laboratório de análises Térmicas). As condições para aquisição da curva foram: atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 50 mL min^{-1} e aquecimento de 10°C min^{-1} .

4.6.8 Atividade antibacteriana

Os testes para avaliação de atividade antibacteriana foram realizados empregando o método de difusão em disco, descrito por Rabanal *et al.*, (2002). Este método utiliza placas de Petri contendo Ágar Mueller Hinton, como meio de cultura. As bactérias de interesse foram a gram-positiva *Staphylococcus aureus* e a gram-negativa *Escherichia coli.*, cedidas pelo Laboratório de Pesquisa Relacionado à Biomassa e Bioenergia (LAPREBB) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná. As bactérias depositadas com auxílio de “swabs” estéreis nas respectivas placas. Foram feitos buracos com 6 mm de diâmetro contendo as amostras para visualizar a inibição, em regiões pré-definidas nas placas (MENDONÇA, 2016).

Posteriormente, as placas foram incubadas por 24 horas, e o resultado do teste foi descrito com base na ausência ou presença de halo de inibição ao redor dos discos, medidos conforme o seu tamanho em milímetros (mm) (GAMA, 2022).

Neste estudo foram realizados dois testes (teste A e B). No teste A foram utilizados 4 discos, sendo respectivamente um branco (água deionizada) e três concentrações distintas (11,25, 22,5 e 45,00 mg L⁻¹) do NtsTi[Eu(tta)₃phen]. Para o teste B foram utilizados 3 discos, sendo respectivamente um branco (água deionizada) e outros dois de concentrações de 6,25 e 12,5 mg L⁻¹, respectivamente de NtsTi, NtsTiEu, [Eu(tta)₃phen] e NtsTi[Eu(tta)₃phen] conforme representado na Tabela 2.

Tabela 2: Concentração dos NtsTi, nanohíbridos e complexo de európio para os testes antibacterianos.

	Teste A			Teste B	
Concentração (mg L ⁻¹)	11,25	22,5	45	6,25	12,5
NtsTi				X	X
NtsTiEu				X	X
Eu(tta) ₃ phen				X	X
NtsTi[Eu(tta) ₃ phen]	X	X	X	X	X

Fonte: Autoria Própria (2024).

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Síntese e caracterização dos nanotubos de titanato (NtsTi) obtido via método hidrotérmico alcalino

Os nanotubos de titanato sintetizados pelo método hidrotérmico alcalino foram obtidos na forma de um pó branco com aspecto de grãos finos (Figura 8).

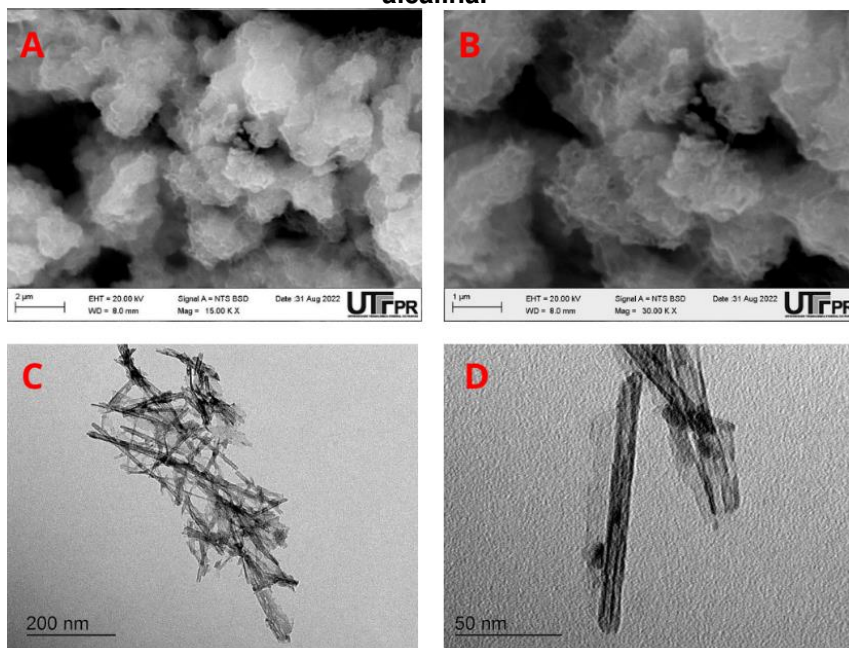
Figura 8: Nanotubos de titanato (NtsTi) obtidos pelo método hidrotérmico.



Fonte: Autoria Própria (2024).

Inicialmente, a morfologia dos NtsTi foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e transmissão (MET). As micrografias estão apresentadas na Figura 9.

Figura 9: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (A, B) e de Transmissão (MET) (C, D) para os nanotubos de titanato (NtsTi) sintetizados através da síntese hidrotermal alcalina.

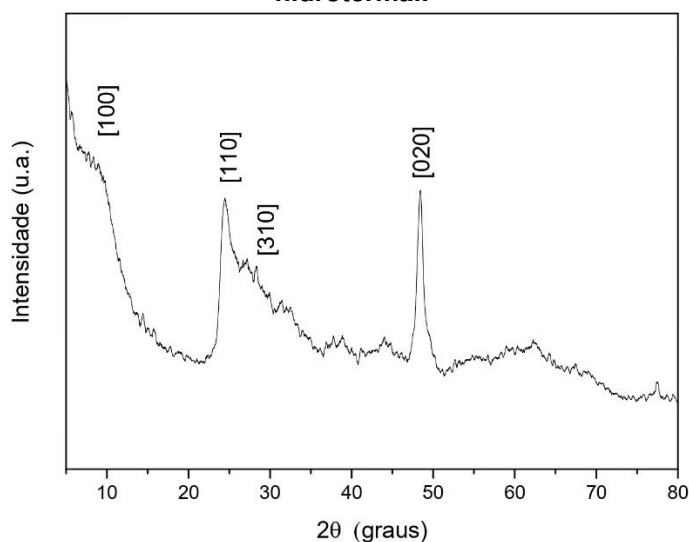


Fonte: Autoria própria (2024).

A partir das micrografias obtidas por MEV (Figura 9 A, B), observou-se a formação de emaranhados de fios em escala nanométrica, porém, não é possível identificar com clareza a morfologia e tamanho do material formado. Entretanto, a partir das micrografias de MET (Figura 9 C e D), observou-se nanotubos de titanato (NtsTi) com múltiplas camadas, morfologia tubular com formato regular contendo arestas e bordas com médias de diâmetros de aproximadamente 10,83 nm de extremidades abertas. Os resultados obtidos neste trabalho são condizentes aos reportados na literatura, Mourão *et al.*, (2009), obtiveram TiO_2 com morfologia de estruturas tubulares com diâmetros entre 8-10 nm, quando empregaram altas concentrações de NaOH em condições de elevadas temperaturas de síntese.

O difratograma dos nanotubos de titanato apresentado na Figura 10 exibe o perfil das fases cristalinas esperadas. Observam-se picos característicos dos nanotubos de titanato em (2θ) igual a 10° , 24° , 28° e 48° , atribuídos aos planos cristalográficos (100), (110), (310) e (020), respectivamente. Esses picos são condizentes aos dados obtidos por Camposeco *et al.*, (2015), e indicam a transformação do dióxido de titânio, fases anatase e rutilo, em camadas de titanatos.

Figura 10: Difratograma de raios-X dos nanotubos de titanato (NtsTi) obtidos via método hidrotermal.



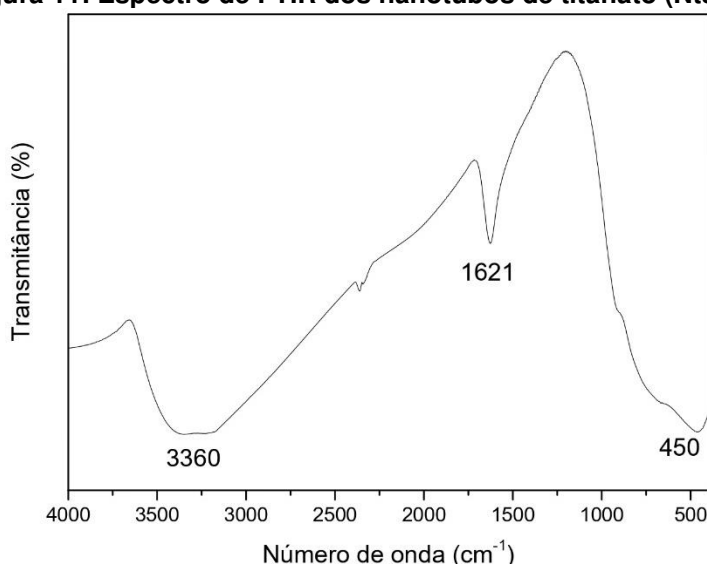
Fonte: Autoria Própria (2024).

De acordo com Kasuga *et al.*, (2006), o pico da reflexão em 10° identificada pelo índice (100) está correlacionado com o pH do meio reacional, ou seja, os valores elevados de pH conferem a troca da fase anatase para titanato, concordando com o resultado aqui apresentado.

Conforme descrito por Benes *et al.*, (2018) observa-se a presença de um halo amorfo na região de 35° a 40°. Nas regiões de 55° a 70° estes picos estão relacionados à fase rutilo presente no material. A determinação do grau de cristalinidade (%C) dos NtsTi de 25% foi estimada utilizando a Equação 5 (4.6.2, pág. 17).

Por espectroscopia vibracional de absorção no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) pode-se confirmar os grupos funcionais presentes na estrutura dos NtsTi. A atribuição das bandas observadas no espectro vibracional está apresentada na Figura 11 e Tabela 3.

Figura 11: Espectro de FTIR dos nanotubos de titanato (NtsTi).



Fonte: Autoria Própria (2024).

Tabela 3: Tentativas de atribuições das absorções *por* FTIR *para* NtsTi.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referência
3360	nO-H	PONTÓN <i>et al.</i> , 2014
1621	nH-O-H	KOSCTIUK, 2024
460	nO-Ti-O	KOSCTIUK, 2024

Fonte: Autoria Própria (2024).

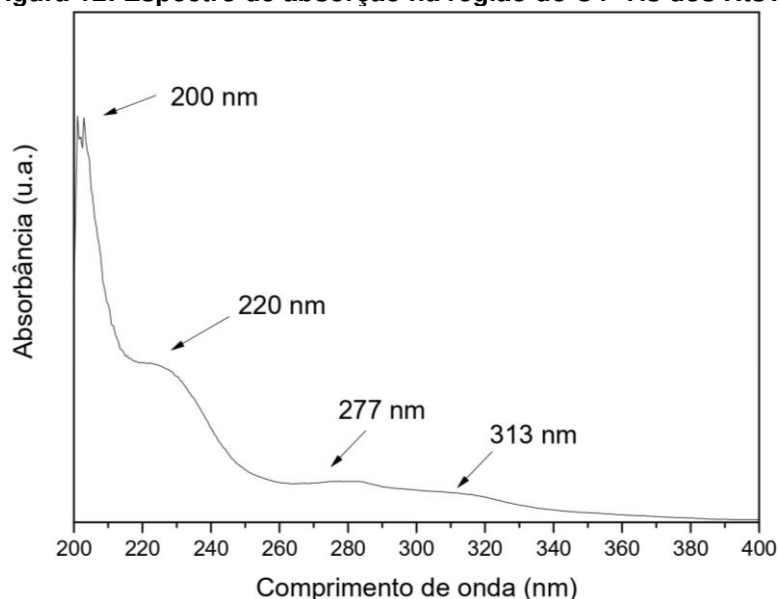
O espectro FTIR dos nanotubos de titanatos (NtsTi) apresentou bandas características, sendo uma banda larga em 3360 cm⁻¹ referente ao estiramento das ligações O-H superficiais provenientes da ligação Ti-OH, uma banda localizada entre 1621 cm⁻¹, referente ao estiramento da ligação da hidroxila de Ti-OH e uma banda

localizada em 450 cm^{-1} atribuída à vibração dos átomos de oxigênio ligados a estrutura Ti-O (PETTIGNANO *et al.*, 2020; PONTÓN *et al.*, 2014; KOSCTIUK, 2024).

Em resumo, por técnicas de Microscopia (MEV e MET), difração de Raios-X (DRX) e FTIR tem-se a evidência da obtenção dos nanotubos de titanato de paredes múltiplas com diâmetros de 10 nm, conforme dados previamente reportados na literatura.

Para a aplicação dos NtsTi como agente antibacteriano, é necessário compreender alguns parâmetros fotofísicos, avaliando a banda de absorção UV-Vis, bem como, a determinação do band gap. Estes dados estão relacionados com as possíveis eficiências de transferência de elétrons. Os espectros de absorção na região do UV-Vis para os NtsTi foram registrados no intervalo de 200-800 nm e estão apresentados na Figura 12.

Figura 12: Espectro de absorção na região do UV-Vis dos NtsTi.



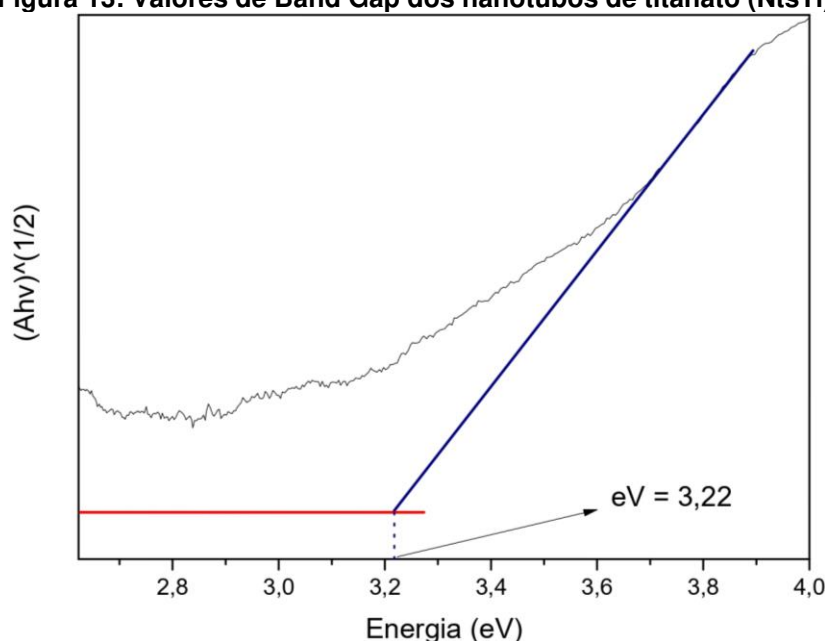
Fonte: Autoria própria (2024).

No espectro identifica-se banda de absorção dos NtsTi (máximo em 200 nm), seguida de uma banda de média absorção na região de 220 nm, e duas bandas de baixa intensidade nas regiões de 277 nm e 313 nm. Segundo Makula *et al.*, (2018), a partir dos máximos de absorção é possível determinar o valor de band gap (E_g) dos NtsTi.

Como apresentado na Figura 13 para a determinação do valor de band gap de NtsTi utilizou o método Tauc, com transição indireta, devido à melhor visualização no

espectro da primeira inclinação de energia. Acoplado ao método da cauda de Urbach, um coeficiente angular da extensão da cauda exponencial, partindo da expansão do gráfico sendo assim, uma medida de desordem do material (EL-MALLAWANY *et al.*, 2008). Os valores de band gap obtido para os NtsTi foram de 3,22 eV, condizente ao trabalho descrito por LIAO *et al.*, 2019. Para Capizzi (1970), a formação dos níveis intermediários na região do gap pode fornecer indícios de defeitos na estrutura, provocados pela vacância de oxigênios, desta forma, estruturas na forma de $[\text{TiO}_5]$ e $[\text{TiO}_6]$ estão presentes.

Figura 13: Valores de Band Gap dos nanotubos de titanato (NtsTi).



Fonte: Autoria própria (2024).

Nota: Cauda de Urbach (linha azul).

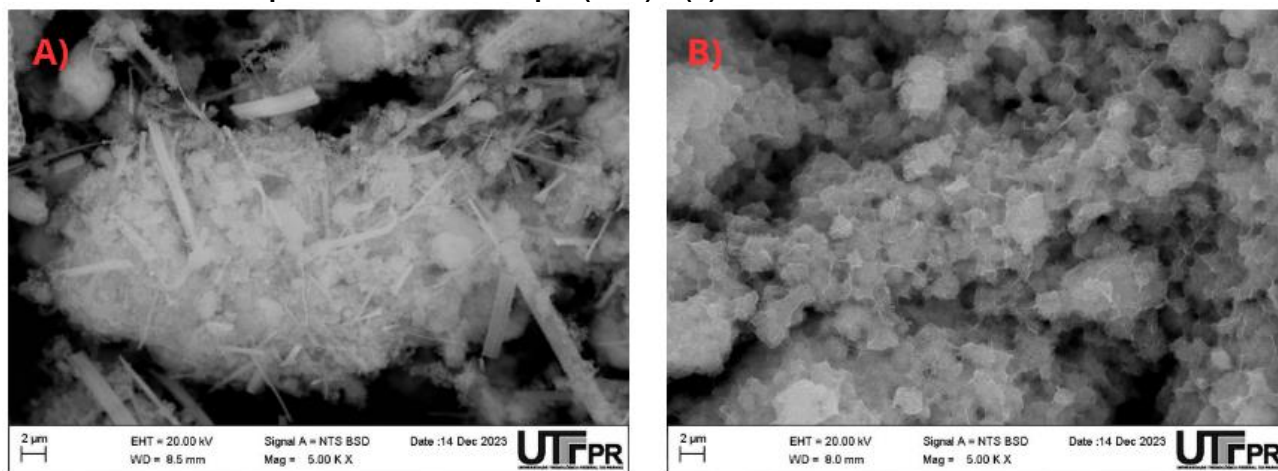
Os NtsTi apresentam potencial para a formação de espécies reativas de oxigênio, no entanto devido a sua alta taxa de recombinação de cargas, bem como a faixa de região do UV limita seu uso em escala industrial (KHALID *et al.*, 2018).

5.2 Síntese e caracterização dos nanotubos de titanato incorporado com európio (NtsTiEu)

Na Figura 14, estão as imagens de micrografias de MEV dos NtsTi incorporados com európio (NtsTiEu). Na Figura 14A identifica-se morfologia não uniforme e densa, com a formação de aglomerados de estruturas tubulares com fios na escala nanométrica. Nas imagens de NtsTi (Figura 14B), observa um material no

formato de emaranhados, com morfologia não definida. Ao comparar ambas as micrografias, verifica-se que há indícios da modificação do material.

Figura 14: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (A) nanotubos de titanato incorporado com íon európio (Eu^{3+}) e (b) nanotubos de titanato.

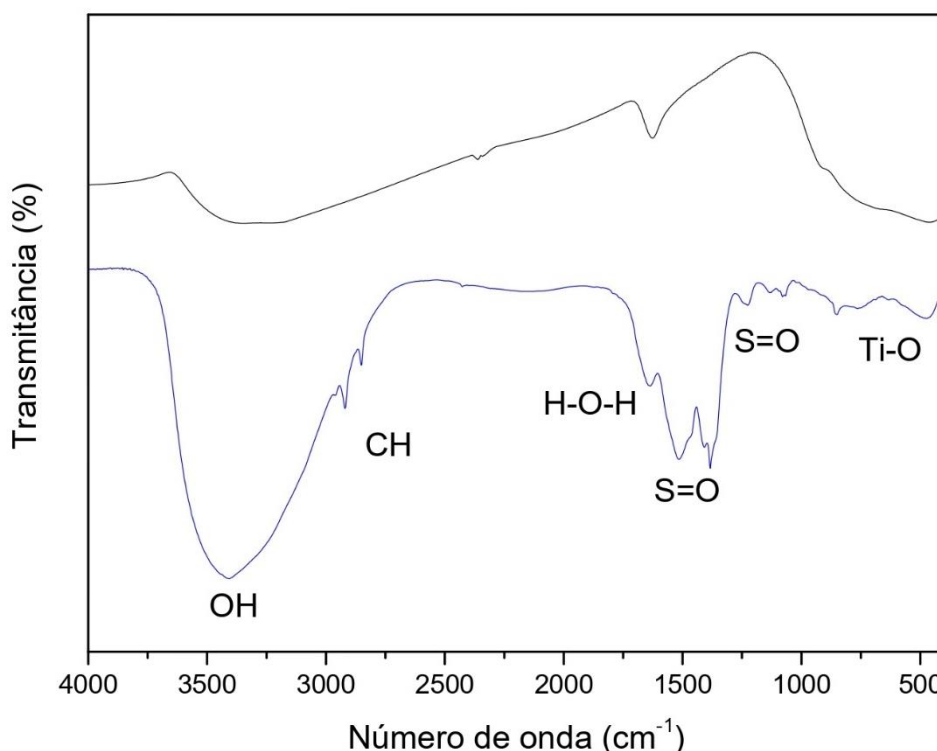


Fonte: Autoria própria (2024).

Como observado neste trabalho, estudos realizados por Kapnisti *et al.*, (2018) identificaram que o tamanho das estruturas dos nanomateriais contendo titânio incorporado com európio exibe morfologia não uniforme de estruturas irregulares, possivelmente atribuídos aos aglomerados partículas, resultando em uma estrutura mais densa.

Comparativamente nos espectros de FTIR dos nanotubos incorporados ao íon európio (NtsTiEu) e NtsTi. (Figura 15) tem-se a identificação dos estiramentos referentes aos grupos funcionais esperados. Observa-se uma banda larga na região de 3360 cm^{-1} , proveniente do estiramento do grupo hidroxila (OH) presente na superfície dos nanotubos na forma de $\nu\text{Ti-OH}$. A presença dos estiramentos de carbono assimétrico (C-H) em 2850 cm^{-1} provenientes da cadeia alifática do Dodecil Sulfato de Sódio (SDS). A banda referente a água presente na superfície dos nanotubos aparece em 1621 cm^{-1} é indicada como $\nu\text{H-O-H}$. Em 1380 cm^{-1} temos o estiramento do SDS na forma de (S=O). A banda do titânio aparece em 450 cm^{-1} na forma de $\nu\text{Ti-O}$ (KOSCTIUK, 2024; PONTON *et al.*, 2014; HOLLER, 1989; DUONG *et al.*, 2018).

Figura 15: Espectros FTIR dos NtsTi (linha preta) e NtsTi incorporado com európio (linha azul).



Fonte: Autoria própria (2024).

A incorporação do íon európio (Eu^{3+}) aos NtsTi, é observada pela troca iônica do Na^+ localizado nas camadas intermediárias dos NtsTi pelo Eu e, é observada pelo desaparecimento da banda $\nu\text{Ti-O-Na}$ em 896 cm^{-1} conforme citado por WU *et al.*, 2018. Além disso, como sugerido por Yin (2009), observa-se o aparecimento de uma banda fraca em 852 cm^{-1} que pode ser atribuída ao alongamento do Ti-O devido à interação do oxigênio com íon európio (Eu^{3+}).

Tem-se ainda que a presença do európio ao material incorporado (NtsTiEu), está associada as bandas 501 a 561 cm^{-1} , todavia, devido à pequena quantidade de európio nos nanotubos de titanato e sobreposições de bandas, não se observa essa respectiva banda com clareza (JUAN *et al.*, 2022). As deformações na região próximas a 1000 cm^{-1} são provenientes dos movimentos da cadeia de CH_2 do Dodecil Sulfato de Sódio (BOTAN *et al.*, 2011). Através dos dados obtidos nesse trabalho em comparação aos dados reportado na literatura pode-se inferir que os NtsTi foram incorporados com o íon európio. A Tabela 4 mostra as principais bandas de estiramento e deformação obtidas para o híbrido NtsTiEu.

Tabela 4: Tentativas de atribuições das absorções por FTIR para o nanohíbrido NtsTiEu.

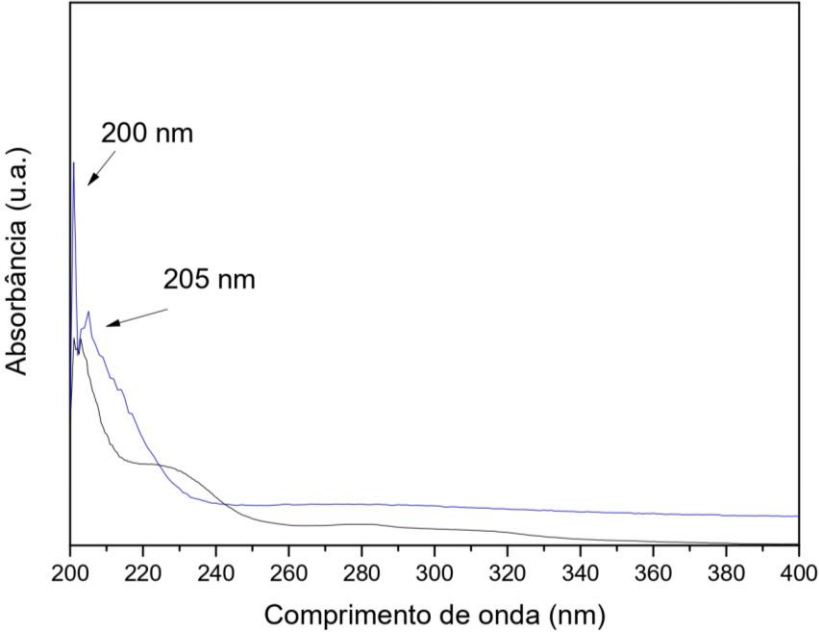
Número de onda (cm^{-1})	Atribuição	Referências
-------------------------------------	------------	-------------

3360	nO-H	PONTÓN <i>et al.</i> , 2014
2850	nC-H	HOLLER, 1989
1621	nH-O-H	KOSCTIUK, 2024
1380 - 1200	nS=O	HOLLER, 1989
1000	nCH ₂	BOTAN <i>et al.</i> , 2011
896	nTi-O-Na	WU <i>et al.</i> , 2018
852	nTi-O (devido ao Eu ³⁺)	JUAN <i>et al.</i> , 2022
501 e 561	nEu-O	JUAN <i>et al.</i> , 2022
450	nTi-O	KOSCTIUK, 2024

Fonte: Autoria própria (2024).

Na Figura 16 estão apresentados os espectros de absorção de NtsTi e do nanohíbrido (NtsTiEu), registrado no intervalo entre 200 a 400 nm. Identifica-se que as absorções de NtsTi incorporados com íon európio (Eu³⁺) ocorrem entre 200-235 nm, com máximo de absorção centrado em 200 nm, seguida de uma banda de média absorção na região de 205 nm.

Figura 16: Espectros na região do UV-Vis de NtsTiEu (linha azul) e de NtsTi (linha preta).

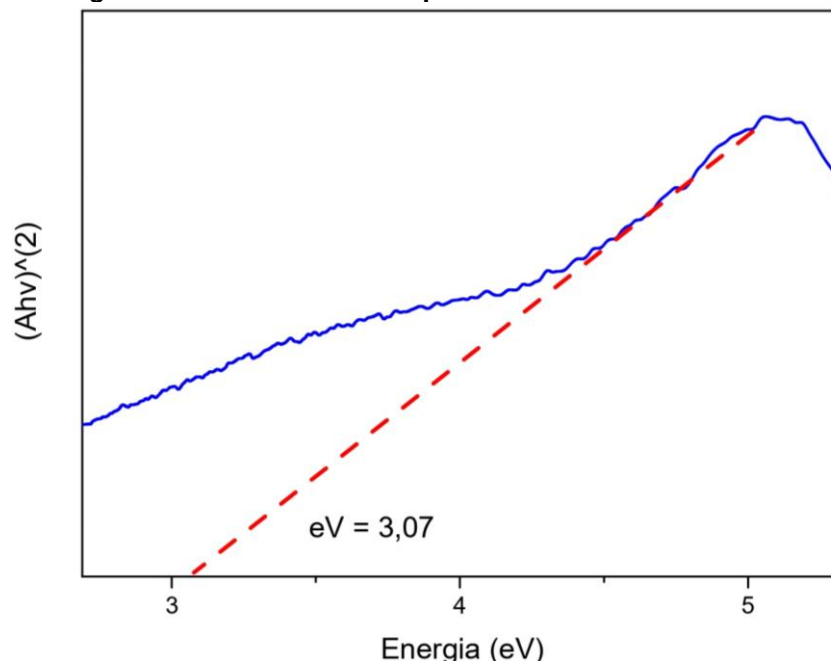


Fonte: Autoria própria (2024).

Quando comparamos os espectros de NtsTi e NTsTiEu observa-se que ambos exibem absorção máxima em 200 nm, com um deslocamento da absorção média de 220 nm (NtsTi) para 205 nm (NtsTiEu). Enquanto ocorre o desaparecimento das

bandas de baixa absorção de 277 nm e 313 nm (NtsTi). Partindo dos dados de absorção o valor de band gap do NtsTiEu foi 3,07 eV (Figura 17).

Figura 17: Valor de Band Gap do material NtsTiEu.



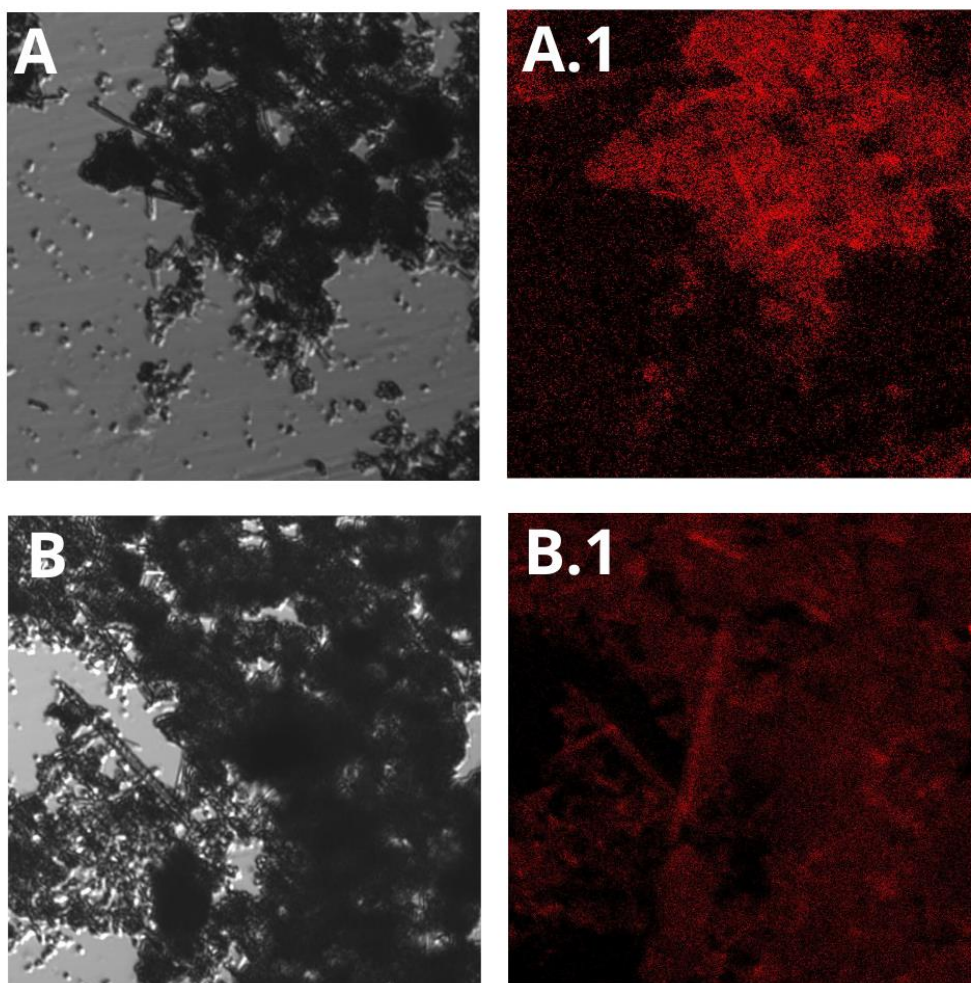
Fonte: Autoria própria (2024).

O valor de band gap obtido para o NtsTiEu é de 3,07 eV, enquanto para o NtsTi é de 3,22 eV, portanto, a incorporação diminuiu a energia de band gap do material, conseqüentemente, deverá ser observado uma melhor interação na formação de espécies reativas de oxigênio. Uma vez que diminuimos a distância entre as bandas de condução e valência dos nanohíbridos (BACCARO, 2018).

Segundo Diamandescu *et al.*, (2008), quando os NtsTi são modificados por meio de incorporação com európio, os valores de band gap ficam na faixa de 2,9 e 3,0 eV; estes valores estão condizentes com os valores obtidos neste trabalho.

Para avaliar propriedades ópticas do material, as imagens de microscopia confocal de NtsTiEu, foram adquiridas empregando um comprimento de onda do laser em 405 nm, utilizando uma tensão na fotomultiplicadora em torno de 900 V, com ganho de 8x. As imagens da Figuras 18 (A, B) foram obtidas na ausência do laser, enquanto imagens das Figuras (18 A.1, B.1) foram registradas sob a incidência da radiação laser. Identifica-se que amostras submetidas ao laser exibem emissão de cor vermelha.

Figura 18: Imagens de Microscopia confocal dos nanotubos incorporados com európio NtsTiEu. Imagens de campo claro do NtsTiEu (A, B), imagens com emissão do NtsTiEu (A.1, B.1).



Fonte: Autoria própria (2024).

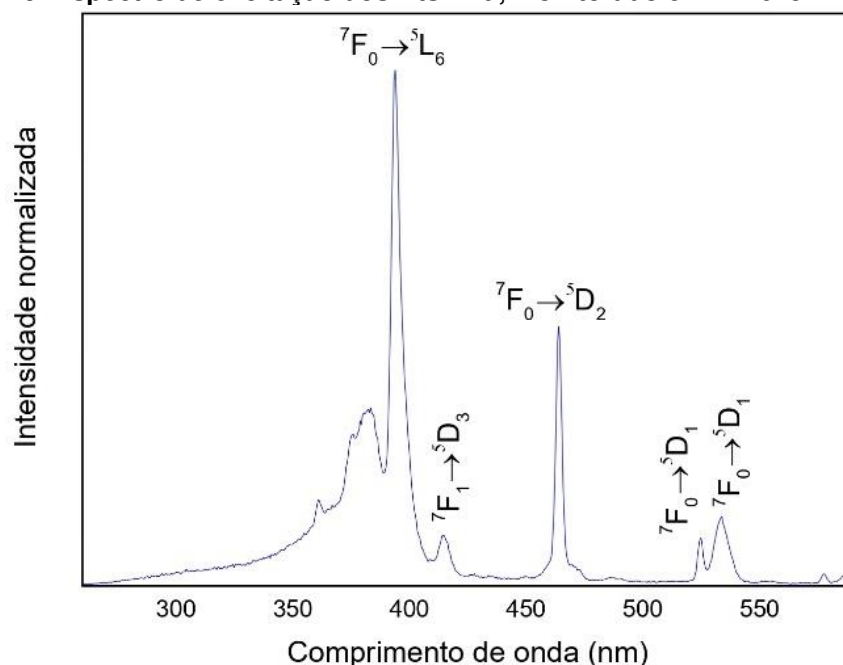
A partir das imagens representadas na Figura 18, há indícios de que a incorporação dos nanotubos de titanato (NtsTi) com o íon európio foi efetiva, uma vez que através das imagens foram identificados a presença de estruturas tubulares luminescentes dos NtsTiEu, com uma aglomeração não uniforme. Os aglomerados são característicos dos nanotubos de titanato (NtsTi) e a luminescência é atribuída ao íon európio, uma vez que os nanotubos sozinhos não apresentam emissão.

Conforme a imagem (Figura 18 B.1), observa-se a emissão ao redor dos NtsTi, indicando que o európio (Eu^{3+}) interagiu com os nanotubos de titanato (NtsTi). Esta interação está relacionada com o európio (Eu^{3+}) atuar como um ácido duro, e ter preferência para formar ligações com bases duras, no caso, ligantes eletronegativos como o oxigênio presente nos NtsTi (ATKINS, 2010; VILLACORTA, 2023).

Os NtsTi incorporados com o íon európio (Eu^{3+}) são capazes de absorver luz na região do UV-Vis. Os espectros de excitação do NtsTiEu foram monitorados no comprimento de onda de emissão de 615 nm, no intervalo de 260 a 590 nm (Figura 19). A partir desses resultados foram identificadas transições intraconfiguracionais do íon európio em 350-400 nm, 475 nm e 520-540 nm, caracterizando a transferência de carga ligante-metal.

Além disso, identifica-se bandas finas características da transição do európio (Eu^{3+}), como as transições ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ e ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$, demonstrando que o Eu^{3+} está localizado em sítios não simétricos. (BINNEMANS, 2015).

Figura 19: Espectro de excitação dos NtsTiEu, monitorado em $\lambda = 615$ nm.

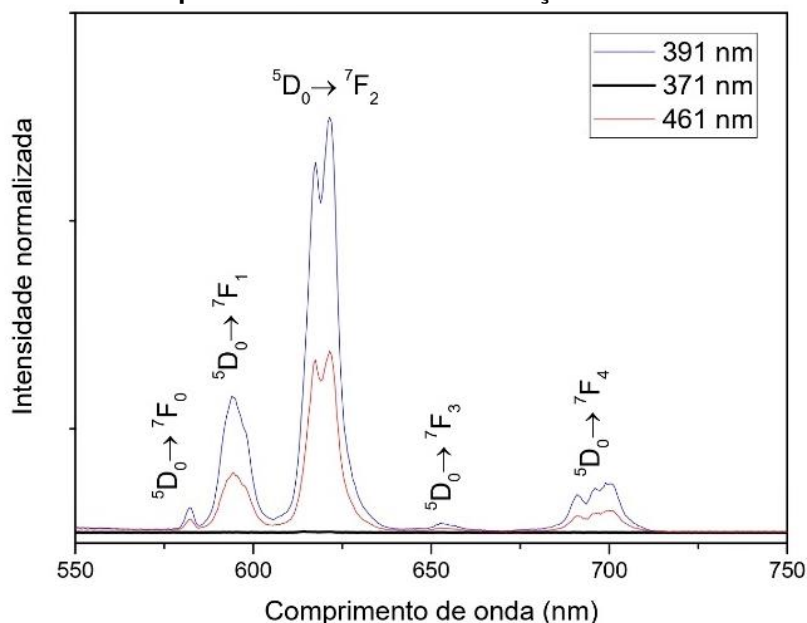


Fonte: Autoria própria (2024).

Nota: Comprimento de onda de emissão monitorado em 615 nm com incremento de 0,50 nm.

A partir desses resultados, o material NtsTiEu foi monitorado em diferentes máximos de excitação em 371, 391 e 461 nm (Figura 20). A partir dos dados obtidos, observamos linhas associadas às transições $4f-4f$ do Eu^{3+} na forma de ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_n$ ($n = 0, 1, 2, 3, 4$). A emissão hipersensível na região de 616-622 nm é permitida pela transição dipolo elétrico (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), onde o európio ocupa uma simetria sem centro inversão (WANG *et al.*, 2007; Su *et al.*, 2020; SCAPOLAN, *et al.*, 2021).

Figura 20: Comparação entre os espectros de emissão do NtsTiEu em diferentes comprimentos de onda de excitação.



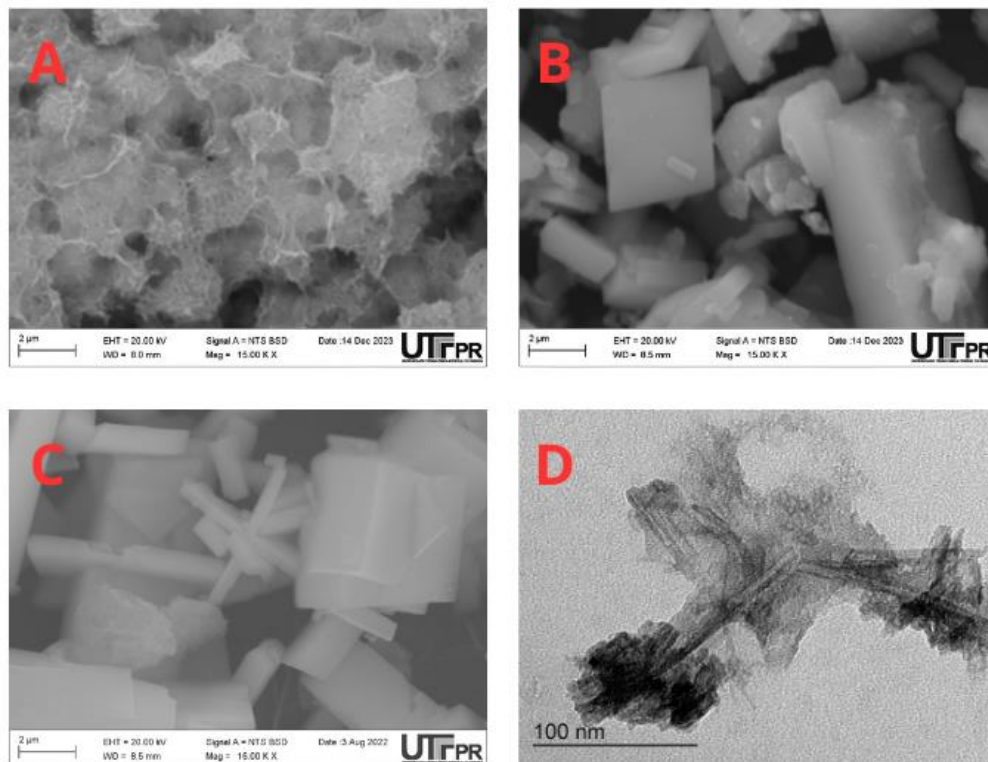
Fonte: Autoria própria (2024).

Desta forma, partindo das técnicas descritas, os resultados obtidos por Espectroscopia de fotoluminescência (EPL) permitem avaliar a emissão na região do vermelho do espectro eletromagnético para o nanohíbrido luminescente (NtsTiEu).

5.3 Síntese e caracterização do nanohíbrido luminescente a base de nanotubo de titanato e complexo de európio NtsTi[Eu(tta)₃phen]

Inicialmente, avaliou-se a morfologia do nanohíbrido luminescente NtsTi[Eu(tta)₃phen], através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de transmissão (MET), os resultados obtidos estão apresentados na Figura 21.

Figura 21: Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) (A,B, C) e de Transmissão (MET) (D) para os nanotubos de titanatos (A), complexo de európio (B) e nanohíbrido luminescente NtsTi[Eu(tta)₃phen] (C,D).



Fonte: Autoria própria (2024).

A partir da micrografia de MEV (Figura 21 C), observa-se que o híbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] apresentou morfologia diferente dos NtsTi (Figura 21 A). É notável a formação de estruturas em formatos retangulares com diferentes comprimentos e larguras. Segundo Song *et al.*, (2022), atribuímos as estruturas em forma de cubo ao complexo [Eu(tta)₃phen] (Figura 21B), e pelas suas diferentes formas, demonstram as possíveis interações do complexo com a superfície dos NtsTi, formando o nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen].

Nas micrografias obtidas por MET (Figura 21 D), observa-se uma camada adicional na superfície dos NtsTi, evidenciando possível interação do complexo [Eu(tta)₃phen] nas paredes dos nanotubos. Além disso, segundo Lorenzo *et al.*, (2013), o complexo [Eu(tta)₃phen] quando incorporado apresenta a característica de reduzir a aglomeração do material. Os NtsTi exibiram diminuição das médias de diâmetro de 10 nm para valores próximos 7,5 nm, com impacto na área superficial específica dos NtsTi (LIANG *et al.*, 2023; SU *et al.*, 2020). Para avaliar qualitativamente a composição dos NtsTi e dos nanohíbridos NtsTi[Eu(tta)₃phen]

foram realizados uma análise por espectroscopia por Energia dispersiva (EDS) acoplada ao MEV. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 5: Análise elementar das espécies presentes nos NtsTi e NtsTi[Eu(tta)₃phen].

Elementos encontrados	NtsTi	NtsTi[Eu(tta) ₃ phen]
Carbono	47,23% ± 0,09	54,71% ± 0,04
Oxigênio	45,40% ± 0,04	13,52% ± 0,04
Titânio	17,18% ± 0,10	0,31%
Alumínio	0,18%	0,10%
Sódio	2,28% ± 0,02	---
Flúor	---	19,43% ± 0,01
Enxofre	---	5,26% ± 0,02
Európio	---	7,85% ± 0,03

Fonte: Autoria própria (2024).

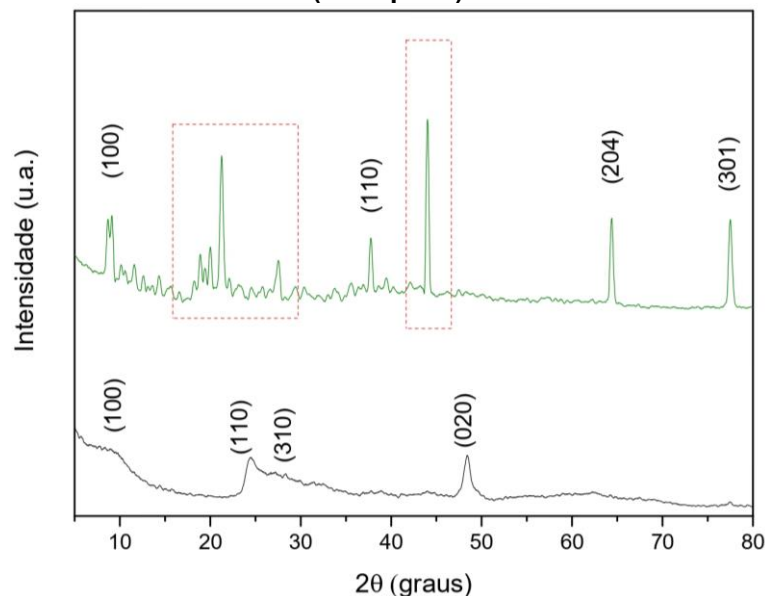
Para a identificação dos elementos presentes nos NtsTi, foram observados os elementos oxigênio e titânio, com uma média de 47,23% ± 0,09 para o oxigênio, e médias de 17% ± 0,10 para o titânio relacionados à sua célula unitária, formada por octaedros de TiO₆. Além disso, há evidências da presença de sódio e alumínio oriundos da etapa de lavagem dos nanotubos, e/ou impureza associada ao material de partida. O carbono presente na amostra do NtsTi está associado à composição da fita de carbono, utilizada para a fixação da amostra ao suporte.

Para o nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen], foram observadas uma maior porcentagem de carbono, com média de 54,71% ± 0,04, devido à adição das moléculas orgânicas tenoiltrifluoracetona (tta), e 1,10-fenantrolina (phen). Para o oxigênio, a média encontrada foi de 13,52% ± 0,04.

Além disso, a presença do tta foi confirmada pela identificação dos elementos enxofre (média de 5,26% ± 0,02) e flúor (média de 19,43% ± 0,01). Não houve a identificação do nitrogênio no meio referente à molécula da phen, há a possibilidade de o titânio mascarar o nitrogênio, bem como a não uniformidade da amostra ou a seleção de área inadequada (FU *et al.*, 2022; GUO *et al.*, 2022; KOSCTIUK, 2024). No entanto, também foram observadas porcentagens referentes ao európio (média de 7,85%, ± 0,03) do NtsTi[Eu(tta)₃phen] (ZHANG *et al.*, 2020). A confirmação do titânio (média de 0,31%) foi identificada no meio. A partir desta análise, tem-se evidências da formação do híbrido, devido à presença dos elementos Eu, F, C, O, Eu e Ti.

Para confirmar a síntese do nanohíbrido outras técnicas de caracterização foram exploradas, dentre elas a Difração de raios-X (DRX), para avaliar as fases presentes, bem como, a cristalinidade do material. Os difratogramas do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] e NtsTi estão apresentados na Figura 22.

Figura 22: Difratogramas de raios-X do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] (linha verde) e NtsTi (linha preta).



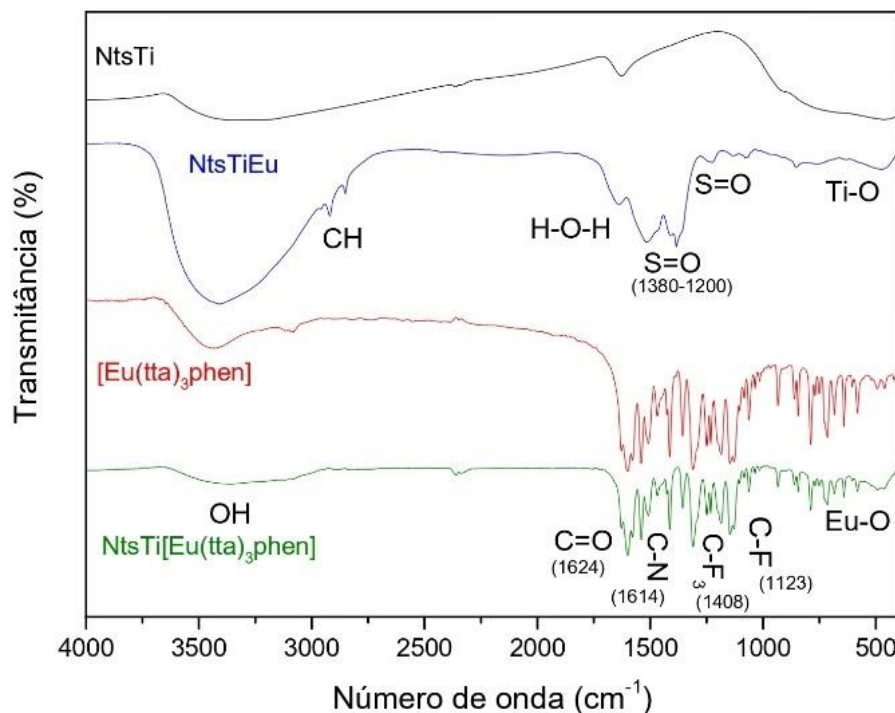
Fonte: Autoria própria (2024).

O nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] apresentou picos de alta intensidade, característicos dos NtsTi nas regiões de 10° e 38°, referentes as fases cristalinas do titanato, atribuídos aos planos cristalográficos (100) e (110), respectivamente. Enquanto os picos (2θ) em 64° com o plano cristalográfico (204) e 76° com os planos cristalográficos (301), são relacionados com o reaparecimento das fases cristalinas anatase, proveniente do dióxido de titânio P25 (DANDEKAR *et al.*, 2018; MORO *et al.*, 2012; SU *et al.*, 2020b).

Por outro lado, os picos na região entre 19°, 21° e 27° são correspondentes ao complexo [Eu(tta)₃phen] (DANDEKAR *et al.*, 2018). O pico de maior intensidade na região de 45° está associado a cristalização do complexo [Eu(tta)₃phen], resultando em um aumento da cristalinidade do material (TENG *et al.*, 2019). O grau de cristalinidade (%C) para o nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] foi de 28%, comparativamente de 3% maior que em relação a NtsTi. Segundo Dandekar *et al.*, (2018), os complexos de európio tendem a intensificar os picos, devido ao aumento no grau de ordenação dos átomos conferindo, portanto, maior cristalinidade.

Para confirmar a síntese do nanohíbrido (NtsTi[Eu(tta)₃phen]), análises de FTIR foram realizadas. O espectro do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen], bem como, do NtsTiEu, NtsTi e complexo [Eu(tta)₃phen] estão representados na Figura 23.

Figura 23: Espectros de FTIR dos NtsTi (linha preta), NtsTiEu (linha azul), [Eu(tta)₃phen] (linha vermelha), e do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] (linha verde).



Fonte: Autoria própria (2024).

A partir do espectro apresentado na Figura 23, evidencia-se a formação do NtsTi[Eu(tta)₃phen] pela distorção axial da carbonila em bandas próximas a 1624 cm⁻¹, enquanto as vibrações axiais simétricas dos carbonos insaturados (C=C) foram identificadas em menor número de onda na região entre 1585 a 1535 cm⁻¹. As bandas de deformações referentes ao phen, representadas pelas ligações entre carbono e nitrogênio na forma de estiramentos assimétricos, foram identificadas na região de 1601 a 1614 cm⁻¹, identifica-se uma sobreposição com as bandas correspondentes a carbonila do tta. As bandas entre 724 a 843 cm⁻¹ foram atribuídas às ligações do tipo angular simétrica C-H, provenientes da interação do phen coordenado ao íon Európio. A interação entre o NtsTi e o európio é evidenciada pelo deslocamento das bandas na região entre 1500 a 1600 cm⁻¹ e na região de 500 cm⁻¹, resultado que confere indícios de coordenação (BALASANTHIRAN, 2015; DANDEKAR *et al.*, 2018). Na

Tabela 6, estão apresentadas tentativas de atribuição das bandas de estiramentos do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen].

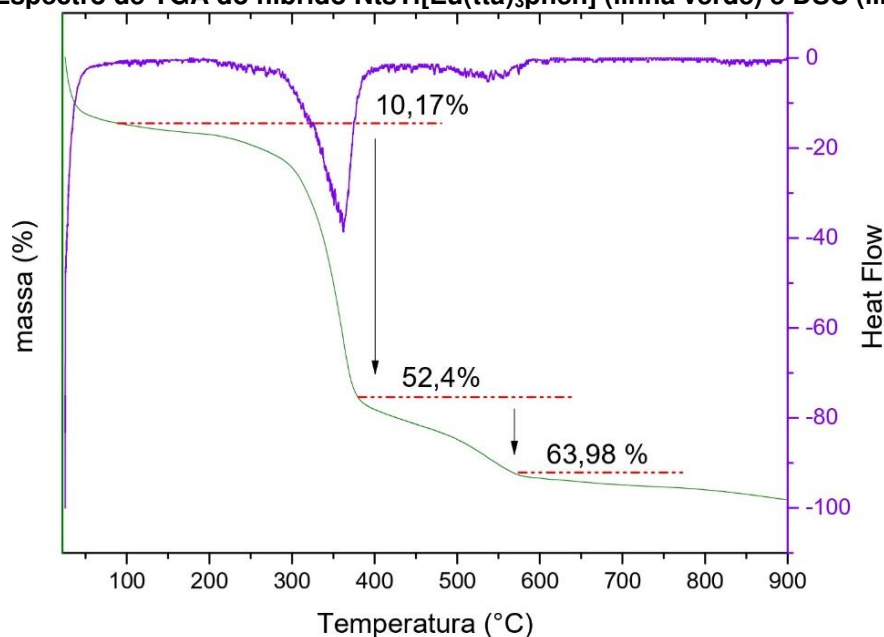
Tabela 6: Tentativas de atribuições das vibrações *por FTIR do NtsTi[Eu(tta)₃phen]*.

Número de onda (cm ⁻¹)	Atribuição	Referências
3360 - 3429	nO-H	PONTÓN <i>et al.</i> , 2014
2850	nC-H	HOLLER, 1989
1621	nH-O-H	KOSCTIUK, 2024
1624	nC=O	BALASANTHIRAN, 2015
1614-1601	nC-N	BALASANTHIRAN, 2015
1408-1315	nC-F ₃	DANDEKAR <i>et al.</i> , 2018
1380 - 1200	nS=O	HOLLER, 1989
1123	nC-F	DANDEKAR <i>et al.</i> , 2018
460	nO-Ti-O	BALASANTHIRAN, 2015
450	nEu-O	JUAN <i>et al.</i> , 2022

Fonte: Autoria própria (2024).

A fim de analisar o comportamento quanto a estabilidade térmica do nanohíbrido (NtsTi[Eu(tta)₃phen]) foi realizada a análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC), os resultados obtidos estão apresentados na Figura 24.

Figura 24: Espectro de TGA do híbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] (linha verde) e DSC (linha violeta).

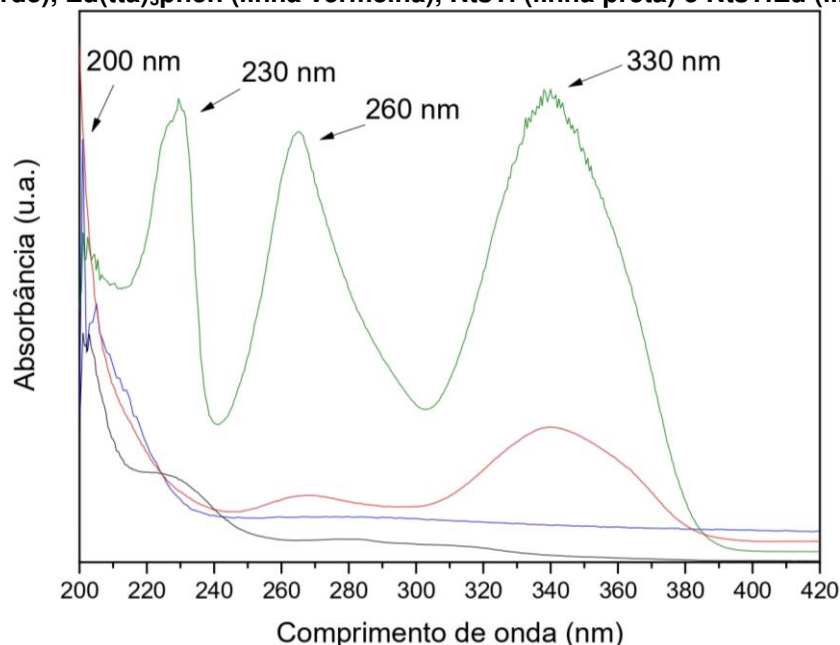


Fonte: Autoria própria (2024).

Para o nanohíbrido, as perdas de massa ocorreram em 3 etapas, na primeira etapa de perda de massa ocorreu entre 0 e 200°C (10,17%) de forma lenta, correlacionando com a perda de água depositada na superfície dos NtsTi. Bem como o início da perda do grupo OH da superfície dos nanotubos até 600°C (PREDA, *et al.*, 2013; BRNARDIC, *et al.*, 2013). Na segunda etapa, ocorre perda de massa entre 280 e 380°C equivalente a 52,4% da massa inicial, referente a decomposição do complexo de európio (FU *et al.*, 2002); pela curva de DSC, foi encontrado um pico exotérmico em 364°C que indica a decomposição dos compostos orgânicos no híbrido sintetizado (UGALE, *et al.*, 2019). A terceira etapa apresenta perda lenta de massa entre 400°C a 572°C (63,98%). A máxima perda ocorre em temperaturas mais elevadas, entre 579°C a 900°C, atribuída a decomposição do complexo.

Após a confirmação da síntese do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] por FTIR, TGA e DSC, difração de raios-X (DRX) e as micrografias de MET, MEV e EDS, e as propriedades fotofísicas, de UV-Vis e band gap foram determinadas. Os espectros de absorção no UV-Vis para o nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen], complexo de európio [Eu(tta)₃phen] e do NtsTi estão apresentados na Figura 25.

Figura 25: Espectros de absorção na região do UV-Vis do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] (linha verde), Eu(tta)₃phen (linha vermelha), NtsTi (linha preta) e NtsTiEu (linha azul).



Fonte: Autoria própria (2024).

Os espectros de absorção no UV-Vis apresentados na Figura 25 exibem bandas em 230, 260 e 330 nm. O ligante phen, apresenta bandas de absorção nas regiões entre 230 e 260 nm, com transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ e $n \rightarrow \pi^*$. Enquanto o tta, absorve nas regiões de 250 e 330 nm com transições características de $\pi \rightarrow \pi^*$ do anel tiofeno e $n \rightarrow \pi^*$ do grupo C=O (PAVIA *et al.*, 2001). O NtsTi possui absorção máxima em 200 nm, e sobreposição de absorção em 220, 277 e 313 nm.

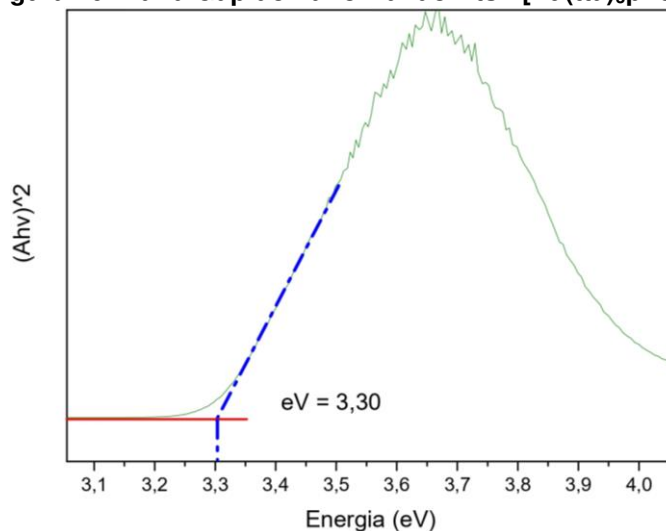
No espectro do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen], identifica-se bandas de absorção características dos ligantes que compõem o nanomaterial. Portanto, podemos inferir que os ligantes tenoiltrifluoracetona (tta, 250 e 330 nm), 1,10-fenantrolina (phen, 230 e 260 nm) e os NtsTi (200 nm) interagem formando o nanohíbrido e ampliando a região de absorção dos nanotubos de titanato.

Os valores de band gap para o nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen], foram também determinados a partir do método de Tauc, sendo que os valores foram de 3,30 eV (Figura 26), enquanto para os NtsTi os valores foram de 3,22 eV (KALYANI *et al.*, 2019).

Consequentemente ao comparar as energias do NtsTiEu (3,07 eV) e NtsTi[Eu(tta)₃phen] (3,30 eV), a alteração nos valores de band gap, este aumento pode estar relacionado com a formação do complexo metálico (RAJAMOULI *et al.*,

2017); bem como, indícios da incorporação do tenoiltrifluoracetona (tta) e do 1,10-fenantrolina (phen) (MOLLAVALI *et al.*, 2021).

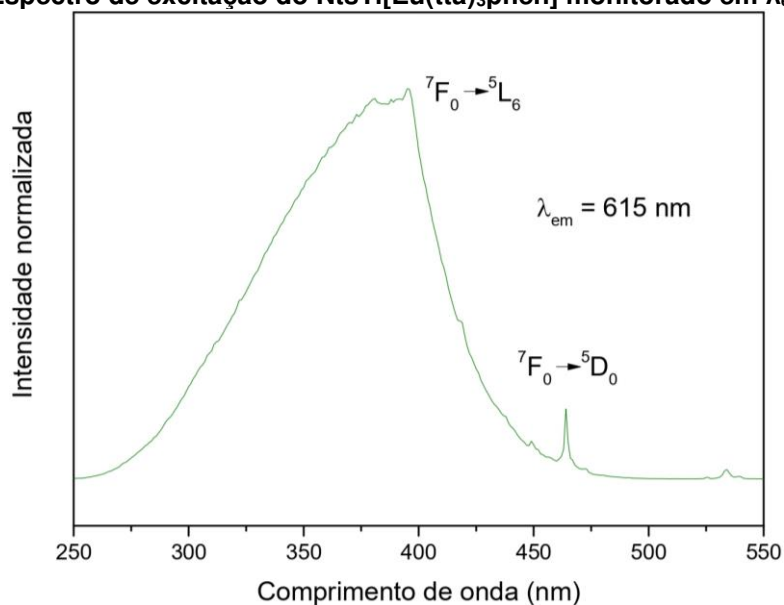
Figura 26: Band Gap do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen].



Fonte: Autoria própria (2024).

O espectro de excitação do nanohíbrido foi monitorado no comprimento de onda de emissão de 615 nm, no intervalo entre 250 a 550 nm (Figura 27). A partir destes resultados foram identificadas transições intraconfiguracionais do íon európio em 435 e 480 nm, além da banda larga característica da transferência de carga ligante-metal.

Figura 27: Espectro de excitação do NtsTi[Eu(tta)₃phen] monitorado em $\lambda_{em} = 615$ nm.



Fonte: Autoria própria (2024).

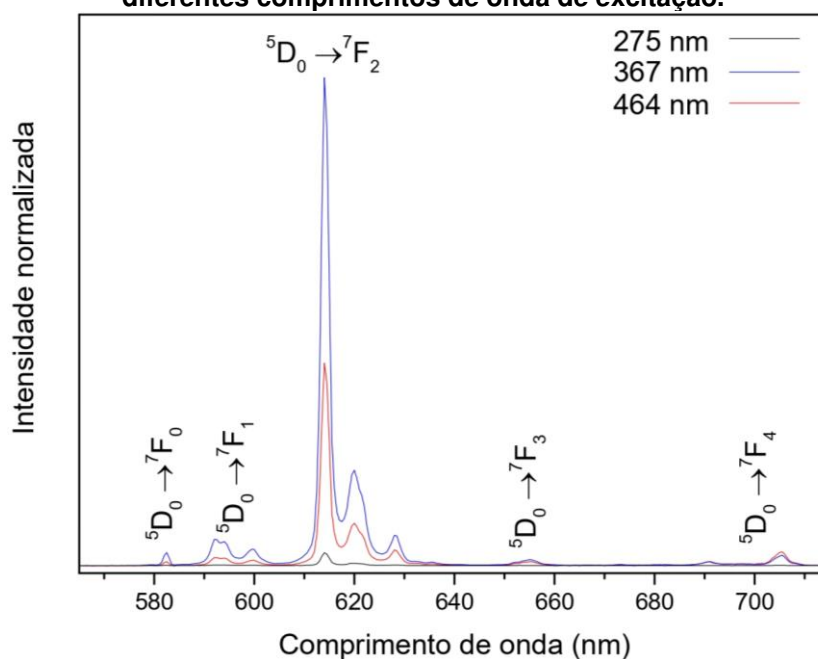
Nota: fenda de excitação de 615 filtro 399 com incremento de 1,00 nm.

O espectro de excitação do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] (Figura 27) exibe banda larga entre 250 nm a valores próximos de 450 nm, relativas às transições de excitação dos ligantes e também linhas intraconfiguracionais do íon európio. Vale ponderar que o espectro de excitação do híbrido NtsTiEu (Figura 19, pág. 31), observa-se outras transições intraconfiguracionais do íon európio (Eu³⁺), tais como: $^7F_1 \rightarrow ^5D_3$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_2$, $^7F_0 \rightarrow ^5D_1$, que no espectro de NtsTi[Eu(tta)₃phen] devem estar encobertas pela larga banda de absorção do ligante e matriz.

Os espectros de emissão do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] foram monitorados em diferentes máximos de excitação em 275, 367 e 464 nm (Figura 28). O perfil espectral apresenta intensidade máxima na transição hipersensível do $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. As transições proibidas $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ são identificadas em 580 e 655 nm, respectivamente pelo relaxamento das regras de seleção devido à baixa simetria (BINNEMANS, 2015).

O espectro de emissão fornece indícios de que a transferência de energia ocorre a partir da incorporação dos ligantes (tta e phen) e dos NtsTi, e consequentemente como esperado, que os ligantes atuam como antenas na sensibilização do íon európio (Eu³⁺).

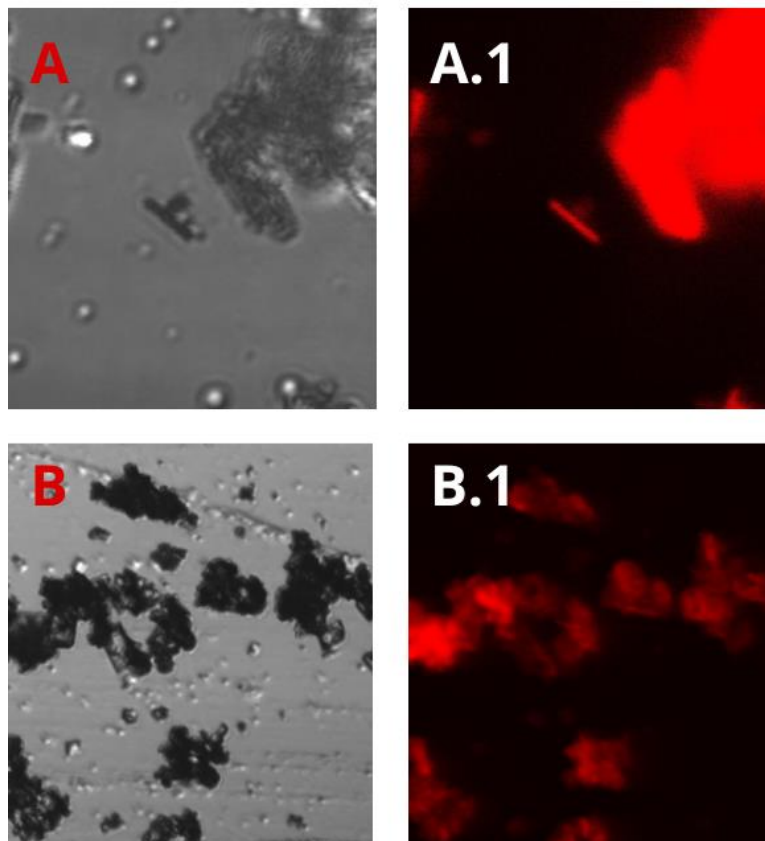
Figura 28: Espectros de emissão do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] monitorados em diferentes comprimentos de onda de excitação.



Fonte: Autoria própria (2024).

Foram obtidas imagens de microscopia confocal que evidenciam a emissão do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen], no comprimento de onda do laser em 405 nm. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 29.

Figura 29: Imagens de microscopia confocal do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] (A, A.1) e complexo de Európio [Eu(tta)₃phen] (B, B.1).



Fonte: Autoria própria (2024).

Os resultados da microscopia confocal sugerem que os NtsTi transferem energia para o íon európio (Eu^{3+}), devido a emissão na região do vermelho. As imagens do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] (Figura 29 A, A.1), apresentam aglomeração não uniforme com conjuntos de diferentes proporções. Os aglomerados são característicos dos nanotubos de titanato (NtsTi), evidenciando que houve a formação de um nanohíbrido luminescente. Portanto, partindo das caracterizações morfológicas e fotofísicas do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen], alterações na sua cristalinidade e, conseqüentemente, mudança na sua área superficial, foram observadas e dessa forma as propriedades de luminescência foram intensificadas.

Portanto, a síntese desenvolvida para obtenção do híbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] é promissora, uma vez que envolvem a funcionalização dos nanotubos de titanatos

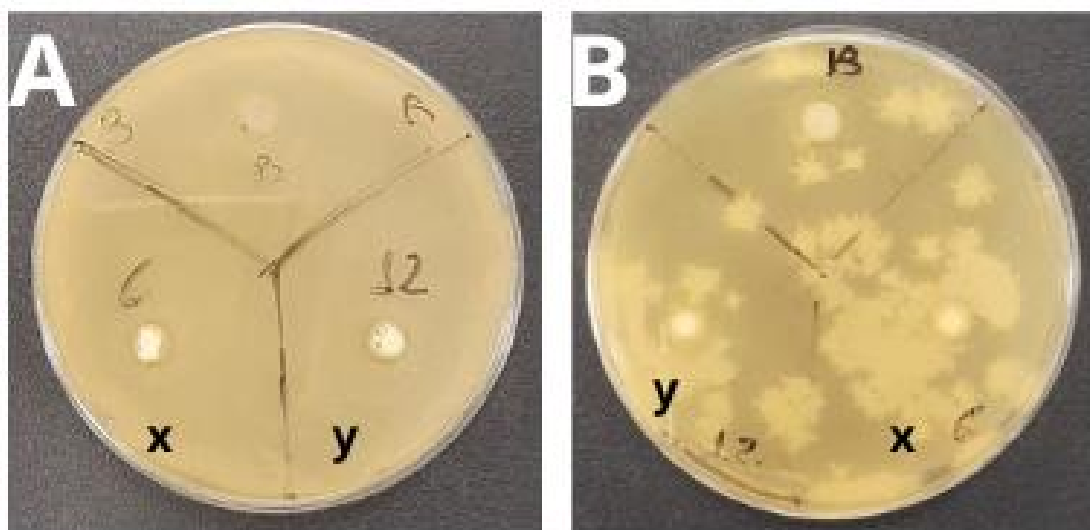
por SDS para incorporação dos íons európios e ligantes cromóforos, sendo assim, uma rota inovadora e de baixo custo. Após a síntese e caracterização dos compostos NtsTi, NtsTiEu e NtsTi[Eu(tta)₃phen], os mesmos foram submetidos aos testes de atividade antibacteriana frente às bactérias *S. aureus* e *E. coli*.

5.4 Atividade Antibacteriana

As propriedades antibacterianas dos materiais NtsTi, NtsTiEu, NtsTi[Eu(tta)₃phen] e do complexo Eu(tta)₃phen foram avaliadas frente a inibição do crescimento bacteriano das bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Para a classificação do halo de inibição foram utilizadas as Normas de Desempenho para testes de sensibilidade antibacteriano, que classifica como sensível, intermediário e resistente (CLSI/NCCLS, 2005). Os testes com os NtsTi foram realizados por meio de 3 discos de 6 mm, sendo um branco (água deionizada) (B), e avaliadas duas concentrações uma de 6,25 mg denominada X e outra de 12,5 mg denominada Y. Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 30.

Figura 30: Teste de atividade antibacteriana frente as bactérias (A) *Escherichia coli* e (B) *Staphylococcus aureus* usando o material NtsTi.



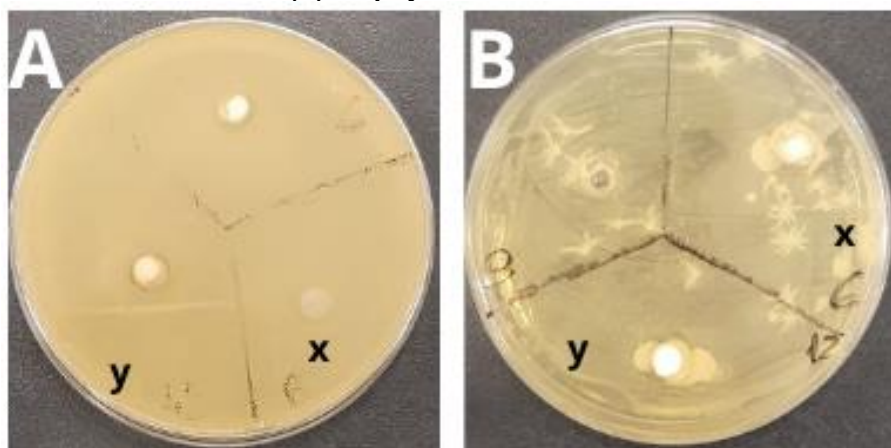
Fonte: Autoria própria (2024).

A partir do teste de inibição mostrado nas imagens da Figura 30 A e B, não se observa a formação de halo de inibição contra ambas as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Desta forma, as bactérias se mostraram resistentes aos NtsTi. A inibição dos NtsTi segundo a literatura é mais eficiente para as bactérias

gram-negativas (*Escherichia coli*) do que as gram-positivas (*Staphylococcus aureus*), devido a estrutura das membranas, e a atração eletromagnética entre o microrganismo (carga negativa) e o óxido metálico (carga positiva), levando a oxidação do microrganismo (KHASHAN, *et al.*, 2021). No entanto, a inibição dos nanotubos não foi eficiente, mesmo com sua elevada área superficial livre para reagir com a membrana bacteriana (MARCIANO *et al.*, 2009; ARMELAO *et al.*, 2007).

Para o complexo de európio [Eu(tta)₃phen], os testes foram também realizados com 3 discos de 6 mm, sendo respectivamente um branco (água deionizada), e duas concentrações do material, uma 6,25 mg (x) e outra de 12,5 mg (y). Os resultados de inibição frente as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus* estão representadas na Figura 31.

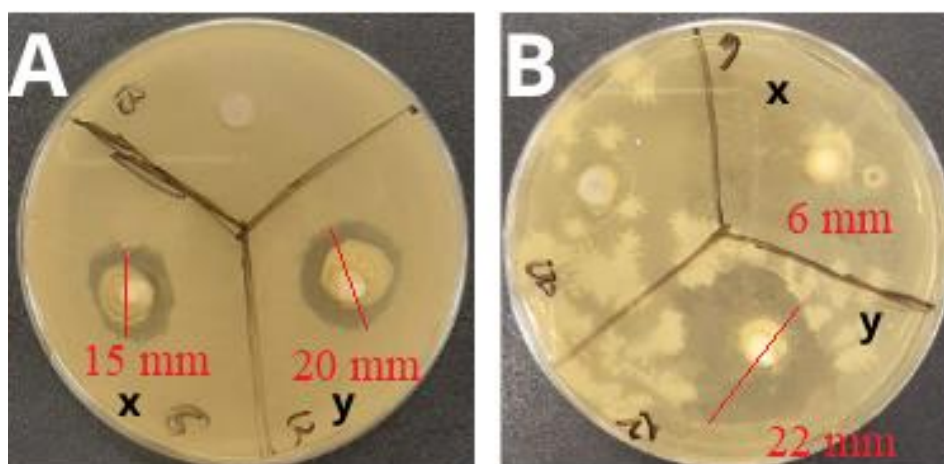
Figura 31: Atividade antibacteriana do [Eu(tta)₃phen] frente as bactérias (A) *Escherichia coli* e (B) *Staphylococcus aureus*.



Fonte: Autoria própria (2024).

O complexo [Eu(tta)₃phen] não inibiu as bactérias *Escherichia coli* e *Staphylococcus aureus*. Para o nanohíbrido NtsTiEu, os testes foram realizados com 3 discos de 6 mm, sendo respectivamente um branco (B) (água deionizada), e duas concentrações do material, sendo uma de 6,25 mg (x) e outra de 12,5 mg (y), os halos de inibição estão mostrados na Figura 32.

Figura 32: Atividade antibacteriana com os NtsTiEu frente as bactérias (A) *Escherichia coli* e (B) *Staphylococcus aureus*.



Fonte: Autoria própria (2024).

Segundo as fotografias apresentadas na Figura 32, o material NtsTiEu exibiu inibição frente as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*, sendo que para a *S. aureus* foram obtidos halos de inibição de 15 a 20 mm e para a *E. coli* halos de inibição de 6 a 22 mm.

A presença do európio deve facilitar a retenção de elétrons gerados por fótons, aumentando consequentemente a quantidade de OH radical e otimizando as propriedades antibacterianas. Na Tabela 7, comparativamente foram identificados os halos de inibição dos materiais NtsTi, NtsTiEu e [Eu(tta)₃phen] frente as bactérias *E. coli* e *S. aureus*.

Tabela 7: Halo de Inibição dos materiais frente as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Concentração (mg L ⁻¹)	<i>Escherichia coli</i>		<i>Staphylococcus aureus</i>	
	6,25	12,5	6,25	12,5
NtsTi	---	---	----	----
NtsTiEu	15 mm	20 mm	6 mm	22 mm
[Eu(tta) ₃ phen]	---	---	----	----

Fonte: Autoria própria (2024).

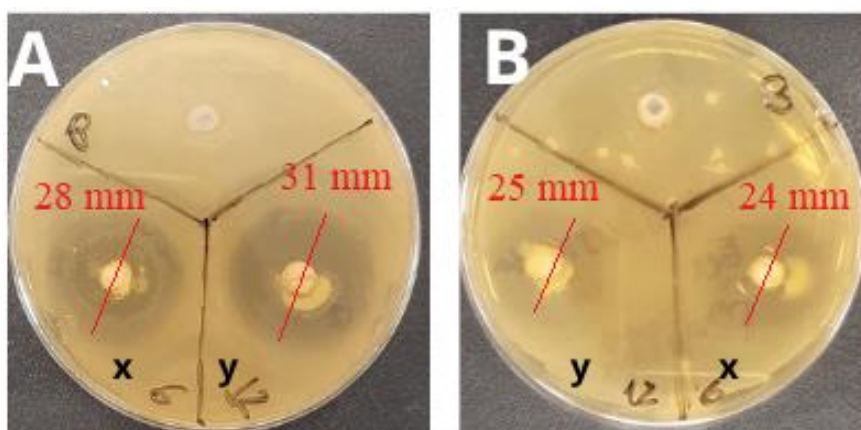
A partir dos valores obtidos na Tabela 7, ambas as bactérias foram sensíveis aos NtsTiEu, na concentração de 6,25 mg L⁻¹ o NtsTiEu apresenta inibição

intermediária para *E. coli*, enquanto para a *S. aureus* torna-se resistente. Entretanto, com o aumento da concentração para $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ do material, o halo de inibição obtido é de 20 a 22 mm, respectivamente, indicando uma maior interação do material com as bactérias.

Quando comparamos com os halos de inibição do NtsTiEu ($12,5 \text{ mg L}^{-1}$) com os NtsTi e complexo de európio, pode-se afirmar que a incorporação do európio ao material potencializou as propriedades antibacterianas, obtendo inibições para ambas as bactérias.

Para o nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen], os testes foram realizados por meio de 3 discos de 6 mm, sendo respectivamente um branco (água deionizada), e duas concentrações de 6,25 mg (X) e 12,5 mg (Y) (Figura 33) frente às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Figura 33: Atividade antibacteriana dos NtsTi[Eu(tta)₃phen] frente as bactérias (A) *Escherichia coli* e (B) *Staphylococcus aureus*.



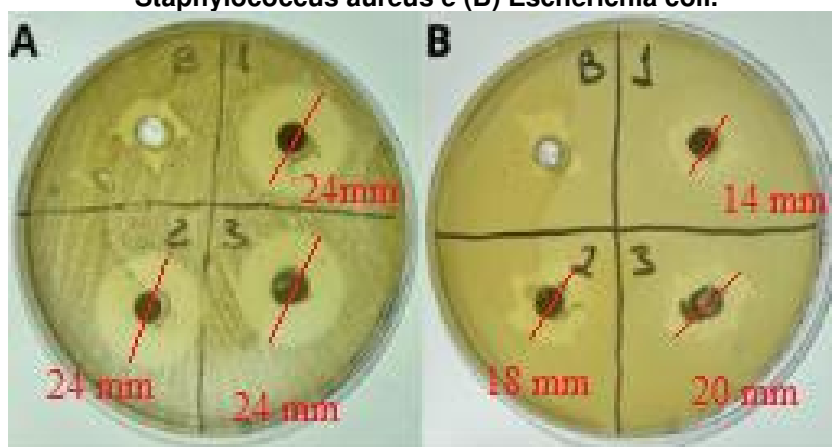
Fonte: Autoria própria (2024).

Conforme as imagens apresentadas na Figura 33 observa-se que as concentrações do NtsTi[Eu(tta)₃phen] não influenciaram a inibição antibacteriana. Sendo que ambas bactérias gram-positiva e gram-negativa foram sensíveis ao híbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen]. Na concentração de $6,25 \text{ mg L}^{-1}$, foram obtidos halos de inibição de 28 mm para a *E. coli*, e 24 mm para *S. aureus*.

Ao comparar o NtsTi[Eu(tta)₃phen] com o NtsTiEu nas concentrações de $6,25 \text{ mg L}^{-1}$, para as bactérias *S. aureus* e *E. coli*, o híbrido obteve halos de inibição de 24 mm e 28 mm, respectivamente, enquanto o NtsTiEu, obteve valores inferiores sendo

de 6 mm e 15mm. Desta forma, foram realizados estudos com concentrações maiores do nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen], para fim de avaliar o seu comportamento. Para este estudo foram avaliados 4 pontos, sendo um branco (B - água deionizada) e 3 pontos nas concentrações de 11,25 mg L⁻¹ (3), 22,5 mg L⁻¹ (2), e 45 mg L⁻¹(1). Os resultados obtidos estão representados na Figura 34.

Figura 34: Teste de atividade antibacteriana dos NtsTi[Eu(tta)₃phen] frente as bactérias (A) *Staphylococcus aureus* e (B) *Escherichia coli*.



Fonte: Autoria própria (2024).

Para os NtsTi[Eu(tta)₃phen] foram observadas inibições bacterianas para ambas as bactérias avaliadas. Para a *Staphylococcus aureus* foram obtidos halos de inibição de 24 mm, nesse sentido observou a saturação do material, no qual o halo de inibição manteve-se constante, mesmo com o aumento da concentração do material. Para a *Escherichia coli* foram obtidos halos de inibição que variou de 14 mm a 20 mm, conforme a concentração do material NtsTi[Eu(tta)₃phen]. A Tabela 8 apresenta os valores de halo de inibição obtidos para ambas as bactérias *E. coli* e *S. aureus* de acordo com a concentração do material.

Tabela 8: Halo de Inibição do NtsTi[Eu(tta)₃phen] frente as bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli*.

Halo de Inibição	6,25	11,25	12,5	22,5	45
Concentração (mg L ⁻¹)					
<i>S. aureus</i>	24 mm	25 mm	25 mm	24 mm	24 mm
<i>E. coli</i>	28 mm	20 mm	31 mm	18 mm	14 mm

Fonte: Autoria própria (2024).

Como apresentado nas Figuras 33, 34 e Tabela 8, as bactérias *E. coli* e *S. aureus* apresentaram sensibilidade ao nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen], formando maiores halos de inibição em menores concentrações do material. A ausência da inibição dos NtsTi e do complexo de európio [Eu(tta)₃phen] em comparação a presença de halos para os nanohíbridos NtsTiEu e NtsTi[Eu(tta)₃phen] frente às bactérias *Staphylococcus aureus* e *Escherichia coli* evidência a importância de desenvolver novos materiais com potencial antibacteriano.

6 CONCLUSÃO

Os nanotubos de titanato (NtsTi) foram sintetizados através do método hidrotérmico alcalino, levando a formação de nanotubos de paredes múltiplas com diâmetro de 10 nm com fórmula estrutural $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$; com absorções nas regiões entre 200 a 313 nm, com valores de band gap de 3,22 eV. Adquirindo um grau de cristalinidade de 25 %, porém, com a ausência de ação antibacteriana contra as bactérias *S. aureus* e *E. coli*.

Os NtsTi incorporado com íon európio (Eu^{3+}) (NtsTiEu) foram sintetizados como um híbrido luminescente com emissão na região do vermelho, com a presença da transição hipersensível $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ do íon európio. O híbrido não exibiu alterações da morfologia dos NtsTi, mantendo-se em escala nanométrica, com absorções nas regiões entre 200 a 400 nm, com diminuição do valor de band gap de 3,22 eV para 3,07 eV. A incorporação do íon európio (Eu^{3+}) foi observada pelo desaparecimento da banda Ti-O-Na em 896 cm^{-1} . O híbrido NtsTiEu em concentração de $12,5 \text{ mg L}^{-1}$ apresentou halos de inibição de 22 mm e 20 mm para a *S. aureus* e *E. coli*, respectivamente.

O nanohíbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] exibe emissão no vermelho, com a predominância da transição hipersensível do $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ mantendo as características morfológicas dos nanotubos com diâmetro de aproximadamente 8 nm, absorções nas regiões entre 200 a 390 nm, e valores band gap de 3,3 eV. A incorporação dos ligantes tta e phen é observado pelas deformações do $\nu\text{C}=\text{O}$ em 1624 cm^{-1} , $\nu\text{C}=\text{N}$ em $1614\text{-}1601 \text{ cm}^{-1}$, bem como a presença do európio ($\nu\text{Eu-O}$) em 450 cm^{-1} .

O híbrido NtsTi[Eu(tta)₃phen] ($12,5 \text{ mg L}^{-1}$) exibe maior eficiência na inibição frente as bactéria *S. aureus* e *E. coli*. resultando halos de inibição de 25mm, e 31 mm, respectivamente.

7 ETAPAS FUTURAS

Novos experimentos serão realizados, entre eles, testes antibacterianos em parceria com o Laboratório de Pesquisa Relacionado à Biomassa e Bioenergia (LAPREBB) da Universidade Tecnológica Federal do Paraná frente as bactérias *S. aureus* e *E. coli* para os NtsTi, NtsTiEu e [Eu(tta)₃phen] em concentrações de 11,25 mg L⁻¹, 22,5 mg L⁻¹ e 45 mg L⁻¹, bem como, avaliar o potencial antibacteriano frente ao outras bactérias. Além disso, em parceria com o Instituto de Química da Unesp (IQ-UNESP), será determinado o tempo de vida dos materiais híbridos luminescentes para avaliar a sua eficiência.

Com em colaboração ao grupo LaSiNC da Universidade Federal de Santa Catarina, iremos realizar estudos de fotodegradação do corante alaranjado de metila com os materiais NtsTi, NtsTiEu, NtsTi[Eu(tta)₃phen] e [Eu(tta)₃phen] avaliando diferentes condições experimentais, entre elas, influência o pH do meio e adição de peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

REFERÊNCIAS

- ABDULAZEEM, Lubna *et al.* Titanium dioxide nanoparticles as antibacterial agents against some pathogenic bacteria. **Drug Invention Today**, v. 12, n. 5, p. 963-967, 2019.
- ABILAJI, Subramani *et al.* Electrochemical oxidation of azo dyes degradation by RuO₂–IrO₂–TiO₂ electrode with biodegradation *Aeromonas hydrophila* AR1 and its degradation pathway: An integrated approach. **Chemosphere**, v. 345, p. 140516, 2023.
- AFSHARI, Ronak; SHAABANI, Ahmad. Materials functionalization with multicomponent reactions: state of the art. **ACS Combinatorial Science**, v. 20, n. 9, p. 499-528, 2018.
- AHMED, J *et al.* Goyal, in Biological Treatment of Industrial Wastewater, ed. M. P. Shah, **The Royal Society of Chemistry**, 2021, pp. 1-14.
- ALFI, Nafiseh *et al.* Synthesis, characterization, crystal structure, DNA/BSA binding ability and antibacterial activity of asymmetric europium complex based on 1, 10-phenanthroline. **Journal of Molecular Structure**, v. 1137, p. 771-783, 2017.
- ALMEIDA, Nuno AF *et al.* Pressure dependent luminescence in titanium dioxide particles modified with europium ions. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 234, p. 137-144, 2016.
- AL-SHOMAR, S. M. Synthesis and characterization of Eu³⁺ doped TiO₂ thin films deposited by spray pyrolysis technique for photocatalytic application. **Materials Research Express**, v. 8, n. 2, p. 026402, 2021.
- ARAÚJO, Karla Santos de *et al.* Processos oxidativos avançados: uma revisão de fundamentos e aplicações no tratamento de águas residuais urbanas e efluentes industriais. **Revista Ambiente & Água**, v. 11, p. 387-401, 2016.
- ARMELAO, Lidia *et al.* Photocatalytic and antibacterial activity of TiO₂ and Au/TiO₂ nanosystems. **Nanotechnology**, v. 18, n. 37, p. 375709, 2007.
- ASLAN, Fehmi. Increasing the photoelectric conversion efficiency of dye-sensitized solar cells by doping SrAl₂O₄: Eu²⁺, Dy³⁺ to TiO₂-based photoanodes. **Physica B: Condensed Matter**, v. 668, p. 415267, 2023.
- ATKINS, Peter. **Shriver and Atkins' inorganic chemistry**. Oxford University Press, USA, 2010.
- BACCARO, Alexandre LB; GUTZ, Ivano GR. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, v. 41, p. 326-339, 2018.
- BAIG, Nadeem; KAMMAKAKAM, Irshad; FALATH, Wail. Nanomaterials: A review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges. **Materials Advances**, v. 2, n. 6, p. 1821-1871, 2021.

BALASANTHIRAN, Choumini *et al.* Self-limiting adsorption of Eu^{3+} on the surface of rod-shape anatase TiO_2 nanocrystals and post-synthetic sensitization of the europium-based emission. **Journal of colloid and interface science**, v. 459, p. 63-69, 2015.

BAVYKIN, Dmitry V. *et al.* The effect of hydrothermal conditions on the mesoporous structure of TiO_2 nanotubes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 14, n. 22, p. 3370-3377, 2004.

BAVYKIN, Dmitry V.; FRIEDRICH, Jens M.; WALSH, Frank C. Protonated titanates and TiO_2 nanostructured materials: synthesis, properties, and applications. **Advanced materials**, v. 18, n. 21, p. 2807-2824, 2006.

BAVYKIN, Dmitry V.; WALSH, Frank C. Elongated titanate nanostructures and their applications. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2009, n. 8, p. 977-997, 2009.

BELTRÁN-LEIVA, M. J. *et al.* Theoretical Method for an Accurate Elucidation of Energy Transfer Pathways in Europium(III) Complexes with Dipyrrophenazine (dppz) Ligand: One More Step in the Study of the Molecular Antenna Effect. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 15, p. 9200–9208, 7 ago. 2017.

BENEŠ, H. *et al.* Aqueous-Based Functionalizations of Titanate Nanotubes: A Straightforward Route to High-Performance Epoxy Composites with Interfacially Bonded Nanofillers. **Macromolecules**, v. 51, n. 15, p. 5989–6002, 14 ago. 2018.

BINNEMANS, Koen. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.

BOTAN, Rodrigo *et al.* Síntese e caracterização de nanocompósitos esfoliados de poliestireno: hidróxido duplo lamelar via polimerização in situ. **Polímeros**, v. 21, p. 34-38, 2011.

BRNARDIĆ, Ivan *et al.* Synthesis of silane functionalized sodium titanate nanotubes and their influence on thermal and mechanical properties of epoxy nanocomposite. **physica status solidi (a)**, v. 210, n. 11, p. 2284-2291, 2013.

CADIOLI, Luiz Paulo; SALLA, Luzia Dizulina. Nanotecnologia: um estudo sobre seu histórico, definição e principais aplicações desta inovadora tecnologia. **Revista de Ciências exatas e tecnologia**, v. 1, n. 1, p. 98-105, 2006.

CAIXETA, Leonardo R.; COSTA, Leonardo L. Fotodegradação do Corante Vermelho Congo Utilizando Dióxido de Titânio. **Revista Processos Químicos**, v. 8, n. 16, p. 95-106, 2014.

CAMPOSECO, Roberto *et al.* Synthesis, characterization and photocatalytic activity of TiO_2 nanostructures: nanotubes, nanofibers, nanowires and nanoparticles. **Catalysis Today**, v. 266, p. 90-101, 2016.

CAPIZZI, Mario; FROVA, Andrea. Optical gap of strontium titanate (deviation from Urbach tail behavior). **Physical Review Letters**, v. 25, n. 18, p. 1298, 1970.

CERRATO, Erik *et al.* The role of Cerium, Europium and Erbium doped TiO₂ photocatalysts in water treatment: A mini-review. **Chemical Engineering Journal Advances**, v. 10, p. 100268, 2022.

CHAPMAN, Robert D. *et al.* Spectroscopic investigation of the multidentate coordination equilibrium among conformational isomers of tris (2, 2', 2''-terpyridyl) europium (III) perchlorate in acetonitrile. **Inorganic Chemistry**, v. 23, n. 12, p. 1652-1657, 1984.

CHEN, Daimei *et al.* Microstructural and photocatalytic properties of Eu-doped mesoporous titanium dioxide nanoparticles by sol–gel method. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 11, p. 3129-3134, 2012.

CHEN, Dingwang; RAY, Ajay K. Removal of toxic metal ions from wastewater by semiconductor photocatalysis. **Chemical Engineering Science**, v. 56, n. 4, p. 1561-1570, 2001.

CHEN, Xiaobo; MAO, Samuel S. Titanium dioxide nanomaterials: synthesis, properties, modifications, and applications. **Chemical reviews**, v. 107, n. 7, p. 2891-2959, 2007.

CHEN, Zhangjing; XIONG, Jinyan; CHENG, Gang. Recent advances in brookite phase TiO₂-based photocatalysts toward CO₂ reduction. **Fuel**, v. 357, p. 129806, 2024.

CHIANG, Pei-Yu; ZENG, Pin-Han; YEH, Yi-Cheun. Luminescent lanthanide-containing gelatin/polydextran/laponite nanocomposite double-network hydrogels for processing and sensing applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, p. 129359, 2024.

CHO, Min *et al.* Linear correlation between inactivation of E. coli and OH radical concentration in TiO₂ photocatalytic disinfection. **Water research**, v. 38, n. 4, p. 1069-1077, 2004.

CHO, Sung Hun *et al.* Effect of microwave-assisted hydrothermal process parameters on formation of different TiO₂ nanostructures. **Catalysis Today**, v. 266, p. 46-52, 2016.

Clinical and Laboratory Standards Institute/NCCLS. **Performance Standards for Antimicrobial Susceptibility Testing; Fifteenth Informational Supplement**. CLSI/NCCLS document M100-S15 [ISBN 1-56238-556-9]. Clinical and Laboratory Standards Institute, 940 West Valley Road, Suite 1400, Wayne, Pennsylvania 19087-1898 USA, 2005.

COMAN, Alina Năstaca *et al.* Silver-deposited nanoparticles on the titanium nanotubes surface as a promising antibacterial material into implants. **Metals**, v. 11, n. 1, p. 92, 2021.

COTA, Iuliana; MARTURANO, Valentina; TYLKOWSKI, Bartosz. Ln complexes as double faced agents: Study of antibacterial and antifungal activity. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 396, p. 49-71, 2019.

D. FAKHRUTDINOVA, Elena *et al.* Highly defective dark nano titanium dioxide: Preparation via pulsed laser ablation and application. **Materials**, v. 13, n. 9, p. 2054, 2020.

DANDEKAR, M. P. *et al.* Photoluminescent electrospun europium complex Eu(TTA)3phen embedded polymer blends nanofibers. **Optical Materials**, v. 85, p. 483–490, 1 nov. 2018.

DAVIS, E. A.; MOTT, NF. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. **Philosophical magazine**, v. 22, n. 179, p. 0903-0922, 1970.

DAYANIDHI, Kalaivani *et al.* Facile synthesis of Silver@ Eggshell nanocomposite: A heterogeneous catalyst for the removal of heavy metal ions, toxic dyes and microbial contaminants from water. **Journal of Environmental Management**, v. 271, p. 110962, 2020.

DEVI, R.; VAIDYANATHAN, S. Narrow band red emitting europium complexes and their application in smart white LEDs and vapoluminescent sensors. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 19, p. 6205–6219, 21 maio 2020.

DI LORENZO, Maria Laura *et al.* Thermoreversible luminescent organogels doped with Eu (TTA) 3phen complex. **Journal of colloid and interface science**, v. 398, p. 95-102, 2013.

DIAMANDESCU, L. *et al.* Structural and photocatalytic properties of iron-and europium-doped TiO₂ nanoparticles obtained under hydrothermal conditions. **Materials Chemistry and Physics**, v. 112, n. 1, p. 146-153, 2008.

DÍEZ-PASCUAL, Ana Maria. Recent progress in antimicrobial nanomaterials. **Nanomaterials**, v. 10, n. 11, p. 2315, 2020.

DOS SANTOS, TÁSSIA RHUNA TONIAL *et al.* Aplicação da nanotecnologia no tratamento de água: uma revisão. **Uningá Review**, v. 34, n. 2, p. 51-72, 2019.

DUONG, Hong Phan *et al.* Modification of TiO₂ nanotubes with 3-aminopropyl triethoxysilane and its performances in nanocomposite coatings. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 11, p. 8745-8751, 2018.

DWORNICZEK, Ewa *et al.* Photo-catalytic inactivation of an Enterococcus biofilm: the anti-microbial effect of sulphated and europium-doped titanium dioxide nanopowders. **FEMS Microbiology Letters**, v. 363, n. 7, p. fnw051, 2016.

EKOI, Emmanuel J. *et al.* Characterisation of titanium oxide layers using Raman spectroscopy and optical profilometry: Influence of oxide properties. **Results in Physics**, v. 12, p. 1574-1585, 2019.

EL-MALLAWANY, R.; ABDALLA, M. Dirar; AHMED, I. Abbas. New tellurite glass: optical properties. **Materials Chemistry and Physics**, v. 109, n. 2-3, p. 291-296, 2008.

FANG, Fang *et al.* Europium-doped nanoparticles for cellular luminescence lifetime imaging via multiple manipulations of aggregation state. **ACS Applied Bio Materials**, v. 3, n. 8, p. 5103-5110, 2020

FIRMINO, Hellen CT *et al.* Antifungal activity of TiO₂-CeO₂ nanofibers against Candida fungi. **Materials Letters**, v. 283, p. 128709, 2021.

FU, Y. J. *et al.* Synthesis, characterization and luminescent properties of a europium (III) complex. **Thin Solid Films**, v. 417, n. 1-2, p. 78-84, 2002.

GAGGERO, Elisa *et al.* Cerium-, europium-and erbium-modified zno and zro₂ for photocatalytic water treatment applications: A review. **Catalysts**, v. 11, n. 12, p. 1520, 2021.

GALAÇO, A. R. B. S.; LIMA, J. F.; SERRA, O. A. **Lanthanoids in the metal-organic frameworks: A new class of porous materials.** *Quimica Nova* Sociedade Brasileira de Química. 1 jun. 2018.

GAMA, Cristina Luiz *et al.* Caracterização do extrato hidroalcoólico de folhas da pitangueira (*Eugenia uniflora* L.) de cultivo hidropônico quanto à capacidade antioxidante e potencial antimicrobiano. **Brazilian Journal of Development**, v. 8, n. 1, p. 4316-4331, 2022.

GAN, Yong X. *et al.* Hydrothermal synthesis of nanomaterials. **Journal of Nanomaterials**, v. 2020, p. 1-3, 2020.

GAO, Fei *et al.* Facile synthesis and luminescence properties of europium (III)-doped silica nanotubes. **Journal of sol-gel science and technology**, v. 71, p. 313-323, 2014.

GENG, Y. *et al.* Effects of surfactant treatment on mechanical and electrical properties of CNT/epoxy nanocomposites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 39, n. 12, p. 1876–1883, dez. 2008.

GIANNAKOUDAKIS, Dimitrios A. *et al.* Europium barium titanate perovskite nano-photocatalysts: Mechanistic analysis of a chloro-dialkyl sulfide decomposition/detoxification. **Chemical Engineering Journal**, v. 471, p. 144576, 2023.

GONG, Xiaoyi *et al.* Surfactant-assisted processing of carbon nanotube/polymer composites. **Chemistry of materials**, v. 12, n. 4, p. 1049-1052, 2000.

GUADAGNO, L. *et al.* Morphological, rheological and electrical properties of composites filled with carbon nanotubes functionalized with 1-pyrenebutyric acid. **Composites Part B: Engineering**, v. 147, p. 12–21, 15 ago. 2018.

HAO, R. *et al.* In situ hydrothermal synthesis of g-C₃N₄/TiO₂ heterojunction photocatalysts with high specific surface area for Rhodamine B degradation. **Applied Surface Science**, v. 411, p. 400–410, 31 jul. 2017.

HE, Z. *et al.* Preparation of Co-P-TiO₂ nanocomposite coatings via a pulsed electrodeposition process. **Surface Engineering**, v. 36, n. 9, p. 975–981, 1 set. 2020.

HEFFERN, Marie C.; MATOSZIUK, Lauren M.; MEADE, Thomas J. Lanthanide probes for bioresponsive imaging. **Chemical reviews**, v. 114, n. 8, p. 4496-4539, 2014.

HELTINA, Desi et al. Comparison of synthesis methods on TiO₂-graphene composites for photodegradation of compound waste. **Materials Today: Proceedings**, 2023.

HOJJATI-NAJAFABADI, Akbar et al. Controllable synthesis of nanostructured flower-like cadmium sulfides for photocatalytic degradation of methyl orange under different light sources. **Journal of Water Process Engineering**, v. 59, p. 105002, 2024.

HOLLER, Farida; CALLIS, James B. Conformation of the hydrocarbon chains of sodium dodecyl sulfate molecules in micelles: an FTIR study. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 93, n. 5, p. 2053-2058, 1989.

HU, Xi *et al.* Mechanisms underlying degradation pathways of microcystin-LR with doped TiO₂ photocatalysis. **Chemical engineering journal**, v. 330, p. 355-371, 2017.

HUANG, Jing et al. Efficient silver modification of TiO₂ nanotubes with enhanced photocatalytic activity. **Solid State Sciences**, v. 80, p. 116-122, 2018.

IBRAHIM, Nur Syuhada *et al.* A critical review of metal-doped TiO₂ and its structure–physical properties–photocatalytic activity relationship in hydrogen production. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 45, n. 53, p. 28553-28565, 2020.

ICONARU, Simona-Liliana *et al.* Study on europium-doped hydroxyapatite nanoparticles by fourier transform infrared spectroscopy and their antimicrobial properties. **Journal of Spectroscopy**, v. 2013, 2013.

ISMAIL, Guntur Adisurya; SAKAI, Hiroshi. Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. **Chemosphere**, v. 291, p. 132906, 2022.

JABER, Ghufra S. *et al.* Enhancing the prodigiosin pigment by adding Ag\TiO₂ synergism for antibacterial activity. **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 54, p. 102900, 2023.

JAHANI, Shohreh; KHORASANI-MOTLAGH, Mozghan; NOROOZIFAR, Meissam. DNA interaction of europium (III) complex containing 2, 2'-bipyridine and its antimicrobial activity. **Journal of Biomolecular Structure and Dynamics**, v. 34, n. 3, p. 612-624, 2016.

JANCZAREK, Marcin *et al.* Progress of functionalized TiO₂-based nanomaterials in the construction industry: A comprehensive review. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p. 132062, 2022.

JIA, Xintao *et al.* Smart Responsive and Controlled-Release Hydrogels for Chronic Wound Treatment. **Pharmaceutics**, v. 15, n. 12, p. 2735, 2023.

JUAN, José Luis Xochihua et al. TiO₂ doped with europium (Eu): Synthesis, characterization and catalytic performance on pesticide degradation under solar irradiation. **Catalysis Today**, v. 394, p. 304-313, 2022.

JUNG, Sang-Chul *et al.* Assessing the photocatalytic activity of europium doped TiO₂ using liquid phase plasma process on acetylsalicylic acid. **Catalysis Today**, v. 388, p. 365-371, 2022.

KALYANI, N. Thejo; DHOBLE, S. J.; SINGH, Gajendra. Development of electroluminescence cell using a EuO. 5Y_{0.5} (TTA) 3Phen organic luminescent complex. **Optik-International Journal for Light and Electron Optics**, v. 124, n. 18, p. 3614-3617, 2013.

KANAN, S. *et al.* Recent advances on TiO₂-based photocatalysts toward the degradation of pesticides and major organic pollutants from water bodies. **Catalysis Reviews - Science and Engineering**, v. 62, n. 1, p. 1–65, 2 jan. 2020.

KAPNISTI, M. G. *et al.* Exploration of the parameters affecting the europium removal from aqueous solutions by novel synthesized titanium phosphates. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 6, n. 2, p. 3408-3417, 2018.

KARGOZAR, Saeid; MOZAFARI, Masoud. Nanotechnology and Nanomedicine: Start small, think big. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 7, p. 15492-15500, 2018.

KASSEM, Lamyaa M. *et al.* Synthesis of titanate nanotube for antibacterial and tissue regeneration applications. **Inorganic Chemistry Communications**, p. 112038, 2024.

KASUGA, Tomoko *et al.* Formation of titanium oxide nanotube. **Langmuir**, v. 14, n. 12, p. 3160-3163, 1998.

KASUGA, Tomoko. Formation of titanium oxide nanotubes using chemical treatments and their characteristic properties. **Thin solid films**, v. 496, n. 1, p. 141-145, 2006.

KHADE, G. V. *et al.* Enhanced photocatalytic activity of europium doped TiO₂ under sunlight for the degradation of methyl orange. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 28, p. 11002-11011, 2017.

KHALID, N. R. *et al.* The role of graphene and europium on TiO₂ performance for photocatalytic hydrogen evolution. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 546-549, 2018.

KHASHAN, Khawla S. *et al.* Antibacterial activity of TiO₂ nanoparticles prepared by one-step laser ablation in liquid. **Applied Sciences**, v. 11, n. 10, p. 4623, 2021.

KHLYUSTOVA, Anna *et al.* Mo-doped TiO₂ using plasma in contact with liquids: advantages and limitations. **Journal of Chemical Technology & Biotechnology**, v. 96, n. 4, p. 1125-1131, 2021.

KONSTANTINOU, Ioannis K.; ALBANIS, Triantafyllos A. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 49, n. 1, p. 1-14, 2004.

KOSCTIUK, Juliane B. *et al.* A Multicomponent Mannich Reaction Catalyzed by Hydrolases Immobilized on Titanate Nanotubes. **ChemPlusChem**, p. e202300698, 2024

KUMARI, Archana *et al.* Process development to recover rare earth metals from monazite mineral: A review. **Minerals Engineering**, v. 79, p. 102-115, 2015.

LAPAEV, D. V. *et al.* Reusable temperature-sensitive luminescent material based on vitrified film of europium(III) β -diketonate complex. **Optical Materials**, v. 75, p. 787–795, 1 jan. 2018.

LI, H. *et al.* Facile synthesis and luminescent properties of TiO₂:Eu³⁺ nanorods and spindle-shaped nanoparticles from titanate nanotubes precursors. **Materials Research Bulletin**, v. 47, n. 12, p. 4322–4328, dez. 2012.

LIANG, Yanmei *et al.* Oxygen-vacancy europium-doped MnO₂ ultrathin nanosheets used as asymmetric supercapacitors. **Journal of Energy Storage**, v. 60, p. 106673, 2023.

LIAO, Chengzhu; LI, Yuchao; TJONG, Sie Chin. Visible-light active titanium dioxide nanomaterials with bactericidal properties. **Nanomaterials**, v. 10, n. 1, p. 124, 2020.

LIN, Wanqing *et al.* Promising priority separation of europium from lanthanide by novel DGA-functionalized metal organic frameworks. **Minerals Engineering**, v. 164, p. 106831, 2021.

LIOU, Je-Wen; CHANG, Hsin-Hou. Bactericidal effects and mechanisms of visible light-responsive titanium dioxide photocatalysts on pathogenic bacteria. **Archivum immunologiae et therapiae experimentalis**, v. 60, p. 267-275, 2012.

LIU, Hong-Ke; SADLER, Peter J. Metal complexes as DNA intercalators. **Accounts of Chemical Research**, v. 44, n. 5, p. 349-359, 2011.

LIU, J. L.; YAN, B. Molecular construction and photophysical properties of luminescent covalently bonded lanthanide hybrid materials obtained by grafting organic ligands containing 1,2,4-triazole on silica by mercapto modification. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 112, n. 36, p. 14168–14178, 11 set. 2008.

LYU, Shiheng *et al.* Titanium as a beneficial element for crop production. **Frontiers in plant science**, v. 8, p. 597, 2017.

MADEIRA, Michelle de P. *et al.* Deposition of sodium titanate nanotubes: superhydrophilic surface and antibacterial approach. **Journal of Materials Research and Technology**, v. 19, p. 2104-2114, 2022.

MADIGAN, Michael T. *et al.* **Microbiologia de Brock-14ª Edição**. Artmed Editora, 2016.

MAKUŁA, Patrycja; PACIA, Michał; MACYK, Wojciech. How to correctly determine the band gap energy of modified semiconductor photocatalysts based on UV–Vis spectra. **The journal of physical chemistry letters**, v. 9, n. 23, p. 6814-6817, 2018.

MALTA, O. L. Mechanisms of non-radiative energy transfer involving lanthanide ions revisited. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 354, n. 42–44, p. 4770–4776, 1 nov. 2008.

MANCIC, Lidija *et al.* Application of silane grafted titanate nanotubes in reinforcing of polyamide 11 composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 93, p. 153-162, 2016.

MANFROI, Daniela C. *et al.* Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: photocatalytic and structural properties. **Ceramics International**, v. 40, n. 9, p. 14483-14491, 2014.

MANIQUE, Márcia Cardoso *et al.* Application of hydrothermally produced TiO₂ nanotubes in photocatalytic esterification of oleic acid. **Materials Science and Engineering: B**, v. 206, p. 17-21, 2016.

MANIQUE, Márcia Cardoso *et al.* Titanate nanotubes produced from microwave-assisted hydrothermal synthesis: characterization, adsorption and photocatalytic activity. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 34, p. 331-339, 2017.

MARA, M. W. *et al.* Energy Transfer from Antenna Ligand to Europium(III) Followed Using Ultrafast Optical and X-ray Spectroscopy. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 28, p. 11071–11081, 23 jun. 2019.

MARCIANO, F. R. *et al.* Antibacterial activity of DLC films containing TiO₂ nanoparticles. **Journal of colloid and interface science**, v. 340, n. 1, p. 87-92, 2009.

MAROLI, Caroline *et al.* Fotodegradação do alarajado de metila usando Nb₂O₅ acompanhado pelo aplicativo PhotoMetrix. **Química e suas Interfaces: Meio Ambiente, Saúde e Tecnologia**. Rio de Janeiro, Mares editores, 2022.

MARQUES, T. M. F. *et al.* Amino-functionalized titanate nanotubes for highly efficient removal of anionic dye from aqueous solution. **Applied Surface Science**, v. 512, 15 maio 2020.

MARQUES, T. M. F. *et al.* Photoluminescence Enhancement of Titanate Nanotubes by Insertion of Rare Earth Ions in Their Interlayer Spaces. **Journal of Nanomaterials**, v. 2017, 2017.

MARQUES, Thalles MF *et al.* Study of the growth of CeO₂ nanoparticles onto titanate nanotubes. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 87, p. 213-220, 2015.

MARTINS, Tereza S.; HEWER, Thiago LR; FREIRE, Renato S. Cério: propriedades catalíticas, aplicações tecnológicas e ambientais. **Química nova**, v. 30, p. 2001-2006, 2007.

MARTINS, Tereza S.; ISOLANI, Paulo Celso. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, p. 111-117, 2005.

MENDONÇA, Alexandre Tourino *et al.* A utilização dos extratos hidroalcoólico e alcoólico de *Eugenia uniflora* L. como agente antibacteriano. **Revista da Universidade Vale do Rio Verde**, v. 14, n. 1, p. 826-833, 2016.

MENG, Minjia *et al.* Selective recognition of salicylic acid employing new fluorescent imprinted membrane functionalized with poly (amidoamine)(PAMAM)-encapsulated Eu (TTA) 3phen. **Journal of Luminescence**, v. 208, p. 24-32, 2019.

MISHRA, Ranjeet Kumar *et al.* Emerging pollutants of severe environmental concern in water and wastewater: A comprehensive review on current developments and future research. **Water-Energy Nexus**, 2023.

MIYATA, Kohei *et al.* Characteristic Structures and Photophysical Properties of Nine-Coordinate Europium (III) Complexes with Tandem-Connected Tridentate Phosphane Oxide Ligands (Eur. J. Inorg. Chem. 32/2009). **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2009, n. 32, p. 4739-4739, 2009.

MIYAZAKI, S. *et al.* Dual Energy Transfer Pathways from an Antenna Ligand to Lanthanide Ion in Trivalent Europium Complexes with Phosphine-Oxide Bridges. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 124, n. 33, p. 6601–6606, 20 ago. 2020.

MOLLAVALI, Majid *et al.* Band gap reduction of (Mo+ N) co-doped TiO₂ nanotube arrays with a significant enhancement in visible light photo-conversion: A combination of experimental and theoretical study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 46, n. 41, p. 21475-21498, 2021.

MORO, Celso Camilo; LANSARIN, Marla Azário; BAGNARA, Mônica. Nanotubos de TiO₂ dopados com nitrogênio: comparação das atividades fotocatalíticas de materiais obtidos através de diferentes técnicas. **Química Nova**, v. 35, p. 1560-1565, 2012.

MORTENSEN, Sabina Svava; SØRENSEN, Thomas Just. Nine-coordinated Eu³⁺ Dipicolinate Compounds: Different Crystal Structures and Luminescence Properties as a Function of pH. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 26, n. 33, p. e202300159, 2023.

MOURÃO, Henrique AJL *et al.* Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. **Química Nova**, v. 32, p. 2181-2190, 2009.

MUDHOO, Ackmez *et al.* Fabrication, functionalization and performance of doped photocatalysts for dye degradation and mineralization: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 18, p. 1825-1903, 2020.

NAAZ, Tahseena *et al.* Simultaneous microbial electrochemical degradation of methyl orange and bioelectricity generation using coculture as anode inoculum in a microbial fuel cell. **Food and Chemical Toxicology**, v. 181, p. 114058, 2023.

NAGAR, Niharika; DEVRA, Vijay. A kinetic study on the degradation and biodegradability of silver nanoparticles catalyzed Methyl Orange and textile effluents. **Heliyon**, v. 5, n. 3, 2019.

NGULUBE, Tholiso *et al.* An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. **Journal of environmental management**, v. 191, p. 35-57, 2017.

NITHYA, N. *et al.* Neodymium doped TiO₂ nanoparticles by sol-gel method for antibacterial and photocatalytic activity. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 83, p. 70-82, 2018.

NORBERT, Aleena et al. Electrochemically anodized solid and stable ZnO nanorods as an adsorbent/nanophotocatalyst: ROS mediated degradation of azo dyes congo red and methyl orange. **Journal of Cleaner Production**, v. 428, p. 139466, 2023.

OLIVEIRA, Paloma Lima *et al.* Obtaining TiO₂: CoFe₂O₄ nanocatalyst by Pechini method for diuron degradation and mineralization. **Ceramics International**, v. 46, n. 7, p. 9421-9435, 2020.

ORGANIZAÇÃO MUNDIAL DA SAÚDE. OMS publica lista de bactérias para as quais se necessitam novos antibióticos urgentemente. Disponível em: <<https://www.paho.org/pt/noticias/27-2-2017-oms-publica-lista-bacterias-para-quais-se-necessitam-novos-antibioticos>>. Acesso em: 12 jan. 2024.

OU, Hsin-Hung; LO, Shang-Lien. Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application. **Separation and Purification Technology**, v. 58, n. 1, p. 179-191, 2007.

PEI, Ying-Ying *et al.* Multicolor, injectable BSA-based lanthanide luminescent hydrogels with biodegradability. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 235, p. 123865, 2023.

PEIGHAMBARDOUST, Naeimeh Sadat et al. Band-gap narrowing and electrochemical properties in N-doped and reduced anodic TiO₂ nanotube arrays. **Electrochimica Acta**, v. 270, p. 245-255, 2018.

PONTES, Lauany Mazzon *et al.* AgNPs incorporated in Eu (III)-doped hydroxyapatite biomaterial: Spectroscopic, cytotoxicity, and antimicrobial investigation. **Optical Materials: X**, v. 21, p. 100286, 2024.

PONTÓN, Patricia I. et al. The effects of the chemical composition of titanate nanotubes and solvent type on 3-aminopropyltriethoxysilane grafting efficiency. **Applied surface science**, v. 301, p. 315-322, 2014.

PREDA, Silviu et al. Influence of the TiO₂ precursors on the thermal and structural stability of titanate-based nanotubes. **Journal of Materials Research**, v. 28, n. 3, p. 294-303, 2013.

RABANAL, R. M. *et al.* Antimicrobial studies on three species of Hypericum from the Canary Islands. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 81, n. 2, p. 287-292, 2002.

RAJAMOULI, B. *et al.* Carbazole functionalized new bipolar ligand for monochromatic red light-emitting europium(iii) complex: combined experimental and theoretical study. **New Journal of Chemistry**, v. 41, n. 8, p. 3112–3123, 2017.

RAJEEV, Y. Nirmal *et al.* Europium decorated hierarchical TiO₂ heterojunction nanostructure with enhanced UV light photocatalytic activity for degradation of toxic industrial effluent. **Inorganic Chemistry Communications**, v. 157, p. 111339, 2023.

RAJESWARI, P. V.; RAM, S.; PRADHAN, D. Core-shell synergy and Eu³⁺ doping in boosting charge transfer in Eu³⁺ doped TiO₂-carbon core-shell nanohybrids: Sustainable synthesis and visible light-driven photocatalysis. **Applied Surface Science**, v. 492, p. 473-486, 2019.

RAMYA, S. *et al.* Antibacterial studies on Eu–Ag codoped TiO₂ surfaces. **Ceramics International**, v. 39, n. 2, p. 1695-1705, 2013.

RANJIT, K. T. *et al.* Lanthanide oxide-doped titanium dioxide photocatalysts: novel photocatalysts for the enhanced degradation of p-chlorophenoxyacetic acid. **Environmental science & technology**, v. 35, n. 7, p. 1544-1549, 2001.

REDDY, Peddiahgari Vasu Govardhana *et al.* A review on multicomponent reactions catalysed by zero-dimensional/one-dimensional titanium dioxide (TiO₂) nanomaterials: Promising green methodologies in organic chemistry. **Journal of Environmental Management**, v. 279, p. 111603, 2021.

RUI-JIE, J. I. A. *et al.* Antioxidant assay based on quenching of photocatalytically generated reactive oxygen species. **Chinese Journal of Analytical Chemistry**, v. 44, n. 8, p. 1257-1262, 2016.

SADHU, Biswajit; DOLG, Michael. Enhancing actinide (III) over lanthanide (III) selectivity through hard-by-soft donor substitution: exploitation and implication of near-degeneracy-driven covalency. **Inorganic chemistry**, v. 58, n. 15, p. 9738-9748, 2019.

SAJID, Muhammad. Nanomaterials: types, properties, recent advances, and toxicity concerns. **Current Opinion in Environmental Science & Health**, v. 25, p. 100319, 2022.

SALMORIA, Gean V. *et al.* Influência do desempenho térmico de moldes fabricados com compósito epóxi/alumínio nas propriedades de PP moldado por injeção. **Polímeros**, v. 18, p. 262-269, 2008.

SANDOVAL, Alberto; HERNANDEZ-VENTURA, Cristina; KLIMOVA, Tatiana E. Titanate nanotubes for removal of methylene blue dye by combined adsorption and photocatalysis. **Fuel**, v. 198, p. 22-30, 2017.

SCAPOLAN, M. I. X. *et al.* SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND JUDD-OFELT ANALYSIS OF Eu(III) OR Sm(III) β -DIKETONATE COMPLEXES. **Química Nova**, v. 44, n. 10, p. 1261–1267, 2021.

SEIWERT, Ty. Non-Covalent Functionalization of Graphene Films for Uniform Nanoparticle Deposition via Atomic Layer Deposition. **Mechanical Engineering Undergraduate Honors Theses**. 2018.

SEIXAS, Juliana Neumann *et al.* ESTUDO DA OBTENÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE TiO₂ PELOS MÉTODOS SOLVOTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS E SOL-GEL. **Revista Brasileira de Engenharia e Sustentabilidade**, v. 5, n. 3, p. 18-24, 2018.

SERHAN, M. *et al.* Total iron measurement in human serum with a smartphone. AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings. **Anais...American Institute of Chemical Engineers**, 2019.

SHENG, G. *et al.* Microscopic insights into the temperature-dependent adsorption of Eu(III) onto titanate nanotubes studied by FTIR, XPS, XAFS and batch technique. **Chemical Engineering Journal**, v. 217, p. 486–494, 1 fev. 2013.

SHERLY R, Ashega et al. Photodegradation of Methyl violet using Ag modified TiO₂ nanotubes by UV and UV/H₂O₂. **Chemical Physics Impact**, v. 7, p. 100366, 2023.

SILVA, Luis PA et al. A yellow to magenta multielectrochromic, pH sensor polymer based on 2, 5-di (thienyl) pyrrole modified with methyl orange azo dye. **Synthetic Metals**, v. 292, p. 117241, 2023.

SILVA, William Leonardo da; LANSARIN, Marla Azário; MORO, Celso Camilo. Síntese, caracterização e atividade fotocatalítica de catalisadores nanoestruturados de TiO₂ dopados com metais. **Química nova**, v. 36, p. 382-386, 2013.

SON, Hyun-Seok *et al.* Kinetics and mechanism of TNT degradation in TiO₂ photocatalysis. **Chemosphere**, v. 57, n. 4, p. 309-317, 2004.

SONG, Li *et al.* Fluorescence quenching of a europium coordination compound for the detection of trace amounts of water: Uncovering the response mechanism by structural confirmation. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 13, p. 2264-2271, 2015.

SONG, Yajiao; SUN, Limei; LIU, Jinglin. Effect of rare earth ion on fluorescent properties of Eu (TTA) 3phen/PMMA temperature sensitive paint. **Inorganica Chimica Acta**, v. 543, p. 121164, 2022.

SOUZA, Ernesto R.; SIGOLI, Fernando A. Princípios fundamentais e modelos de transferência de energia inter e intramolecular. **Química Nova**, v. 35, p. 1841-1847, 2012.

SU, Baoze *et al.* Europium-functionalized luminescent titania nanotube arrays: Utilizing interactions with glucose, cholesterol and triglycerides for rapid detection application. **Materials Science and Engineering: C**, v. 114, p. 111054, 2020b.

SU, Baoze *et al.* Synthesis of Eu-modified luminescent Titania nanotube arrays and effect of voltage on morphological, structural and spectroscopic properties. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 113, p. 105026, 2020a.

SUN, Panpan et al. Vacuum heat treated titanate nanotubes for visible-light photocatalysis. **New Journal of Chemistry**, v. 39, n. 2, p. 1281-1286, 2015.

TAI, P. *et al.* Biological toxicity of lanthanide elements on algae. **Chemosphere**, v. 80, n. 9, p. 1031–1035, 2010.

TARIQ, Ayesha; MUSHTAQ, Ayesha. Untreated wastewater reasons and causes: A review of most affected areas and cities. **Int. J. Chem. Biochem. Sci**, v. 23, p. 121-143, 2023.

TAUC, J.; GRIGOROVICI, Radu; VANCU, Anina. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. **physica status solidi (b)**, v. 15, n. 2, p. 627-637, 1966.

TENG, X. *et al.* **Fluorescence Properties of Bio-based PA/Eu (TTA)3phen Fibers**. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. **Anais...Institute of Physics Publishing**, 26 jul. 2019.

TIAN, Yue *et al.* Self-assembled 3D flower-shaped NaY (WO₄)₂: Eu³⁺ microarchitectures: microwave-assisted hydrothermal synthesis, growth mechanism and luminescent properties. **CrystEngComm**, v. 14, n. 5, p. 1760-1769, 2012.

TUMMALA, Naga Rajesh. SDS surfactants on carbon nanotubes: aggregate morphology. **ACS nano**, v. 3, n. 3, p. 595-602, 2009.

UGALE, Akhilesh; KALYANI, N. Thejo; DHOBLE, S. J. Reddish orange to blue tunable emission from rare earth β -diketonate Eu (TTA) 3 dpphen complex for solid state lighting applications. **Materials Science for Energy Technologies**, v. 2, n. 1, p. 57-66, 2019.

URBACH, Franz. The long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids. **Physical review**, v. 92, n. 5, p. 1324, 1953.

VIJAYAN, Vinu *et al.* Lanthanum oxide nanoparticle-collagen bio matrix induced endothelial cell activation for sustained angiogenic response for biomaterial integration. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 216, p. 112589, 2022.

VILLACORTA, Aliro *et al.* Titanium-doped PET nanoplastics of environmental origin as a true-to-life model of nanoplastic. **Science of The Total Environment**, v. 880, p. 163151, 2023.

WANG, Jing *et al.* Smart sensing of bacterial contamination on fluorescent cotton fabrics (FCF) by nontoxic Eu³⁺-induced polyelectrolyte nano-aggregates (EIPAs). **Dyes and Pigments**, v. 181, p. 108536, 2020.

WANG, Jinqi *et al.* Modified TiO₂ Structures with Enhanced Photoluminescence and Photocatalytic Activity. **Science of Advanced Materials**, v. 13, n. 2, p. 331-341, 2021.

WANG, Kathy K. *et al.* A hybrid drug limits resistance by evading the action of the multiple antibiotic resistance pathway. **Molecular biology and evolution**, v. 33, n. 2, p. 492-500, 2016.

WANG, Yaowen *et al.* Thermochemistry of nano-phased titanium dioxides relevant to energy application: A Review. **Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis**, v. 5, p. 100033, 2022.

WATANABE, Natsuko *et al.* Photodegradation mechanism for bisphenol A at the TiO₂/H₂O interfaces. **Chemosphere**, v. 52, n. 5, p. 851-859, 2003.

WU B, Chunfang *et al.* Macroscopic and spectral exploration on the removal performance of pristine and phytic acid-decorated titanate nanotubes towards Eu (III). **Journal of Molecular Liquids**, v. 258, p. 66-73, 2018.

WU, Haoyi *et al.* Surface activation of calcium tungstate by europium doping for improving photocatalytic performance: Towards lanthanide site photocatalysis. **Chemical Engineering Journal**, v. 432, p. 134339, 2022.

WU, Hui-Xia *et al.* Coating multi-walled carbon nanotubes with rare-earth complexes by an in situ synthetic method. **Nanotechnology**, v. 19, n. 34, p. 345701, 2008.

XU, Hui *et al.* Electroluminescence from europium (III) complexes. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 293, p. 228-249, 2015.

XU, Zili *et al.* Structure, luminescence properties and photocatalytic activity of europium doped-TiO₂ nanoparticles. **Journal of materials science**, v. 40, n. 6, p. 1539-1541, 2005.

YAQOOB, Asim Ali; UMAR, Khalid; IBRAHIM, Mohamad Nasir Mohamad. Silver nanoparticles: various methods of synthesis, size affecting factors and their potential applications—a review. **Applied Nanoscience**, v. 10, p. 1369-1378, 2020.

YOON, Y. H. *et al.* Effects of hydrothermal treatment of cellulose nanocrystal templated TiO₂ films on their photodegradation activity of methylene blue, methyl orange, and rhodamine B. **Ceramics International**, v. 49, n. 2, p. 2911-2922, 2023.

ZARBIN, Aldo JG. Química de (nano) materiais. **Química nova**, v. 30, p. 1469-1479, 2007.

ZHANG, Kang *et al.* Coordination effect enhanced visualization of latent fingerprint with Eu (TTA) 3phen-SiO₂ microspheres. **Analytica Chimica Acta**, v. 1279, p. 341774, 2023.

ZHANG, Qiang; LI, Chaoyang. High temperature stable anatase phase titanium dioxide films synthesized by mist chemical vapor deposition. **Nanomaterials**, v. 10, n. 5, p. 911, 2020.

ZHANG, S. *et al.* Formation Mechanism of H₂Ti₃O₇ Nanotubes. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 25, p. 256103, 2003.

ZHANG, Yuhong *et al.* Europium doped nanocrystalline titanium dioxide: preparation, phase transformation and photocatalytic properties. **Journal of Materials Chemistry**, v. 13, n. 9, p. 2261-2265, 2003.

ZHAO, Jun *et al.* Two-dimensional nanomaterials for photoinduced antibacterial applications. **ACS Applied Bio Materials**, v. 3, n. 12, p. 8188-8210, 2020.

ZHU, S. Y.; YAN, B. Photofunctional hybrids of TiO₂ and titanium metal-organic frameworks for dye degradation and lanthanide ion-tuned multi-color luminescence. **New Journal of Chemistry**, v. 42, n. 6, p. 4394–4401, 2018.