UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE QUÍMICA

Programa de Pós-Graduação em Química

Fátima Aparecida das Chagas Silva

Novos Materiais Funcionais Organo-Híbridos baseados em Óxidos Metálicos e Diimidas Aromáticas.

Versão corrigida da tese defendida

São Paulo

Data de Depósito na SPG

31/07/2012

Fátima Aparecida das Chagas Silva

Novos Materiais Funcionais Organo-Híbridos baseados em Óxidos Metálicos e Diimidas Aromáticas.

Tese apresentada ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo para obtenção do Título de Doutor em Química

Orientador: Prof. Dr. Mário José Politi

São Paulo

2012

Ficha Catalográfica
Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Chagas-Silva, Fátima Aparecida das
C433n Novos materiais funcionais organo-híbridos baseados em óxidos metálicos e diimidas aromáticas / Fátima Aparecida das Chagas-Silva. -- São Paulo, 2012.
150p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Politi, Mário José

1. Fotoquímica : Físico química : Orgânica 2. Espectroscopia de fluorescência 3. Espectroscopia : Laser 4. Cério 5. Surfactante : Físico química : Orgânica I. T. II. Politi, Mário José orientador.

547.135 CDD

Dedicatória

Aos meus pais, Francisco e Glória pela

Vida e pelo incentivo para estudar sempre!

Ao meu marido, Marcelo, pelo amparo e amor.

Aos meus filhos, Natan e Tamires pela compreensão.

Ao meu irmãos, Fernando e Fabia e por suas famílias pelo

Amparo que deram aos meus pais neste longo período ausente...

Ao meu orientador, Mário Politi, pela persistência e bondade.

A todos que passaram pelo meu caminho... e a todos

Aqueles que de qualquer maneira contribuíram para o

Meu crescimento profissional e pessoal...

Agradecimentos

- *A DEUS pela oportunidade e aos amigos espirituais pela proteção...*
- *Ao Prof. Mário Politi por toda a sua dedicação durante o período de mestrado e doutorado e pelos obstáculos que tivemos que ultrapassar...*
- *Ao Prof. Claudemir, A Prof.ªDaisy por me orientarem no momento em que eu mais precisei...*
- *Ao Prof. Mauro Francisco (Oswaldo Cruz) por todo apoio e toda sua paciência em me co-orientar...*
- *Ao Prof. Eduardo Triboni (Uninove) por sua grandiosa contribuição... ao me co-orientar*
- *Ao Prof. Brandt pelo nosso projeto inicial...*
- *Ao Prof. Wilhelm pelo crescimento pessoal e aprendizado em superar situações... e todo o apoio na reta final...*
- *A Profa. Lígia (Farmácia) por sua prontidão e por sua grandiosa contribuição em microscopia...*
- *Aos Profs. Jivaldo e Lúcio pelas aulas de Analítica do noturno, bem como suas monitoras...*
- *Ao Prof. José Carlos Ferreira (Rural – RJ) pelo prazer de lecionar e transmitir seu conhecimento...*
- *A Prîô Yolanda por permitir a minha entrada em seu laboratório...*

- *A Prof.ª Denise Petri pela sua simplicidade em me deixar à vontade na qualificação e todo o apoio...*
- *Ao Prof. Yoshio por sua sabedoria como ser humano, por seu prazer de ensinar e por sua bondade...*
- *Ao pessoal da SPG pela paciência e compreensão em lidar com situações extremas...*
- *Ao Décio Briotto pela amizade, carinho e principalmente pelo seu conhecimento técnico que poucos conseguem enxergar...*
- *A Sylvia por toda sua habilidade de secretariar, pela amizade e carinho...*
- *A Vivi (técnica Viviane) por sua ajuda experimental e amizade...*
- *A Todos os Alunos do laboratório do Xuds, do Maurício e da Daisy pelos momentos de descontração, pelo auxílio mútuo, pelo respeito, pela compreensão...*
- *A Márcia e a Tereza "da Praia", ambas do lab. da Prô, pelos empréstimos de material, pelas explicações e pelo carinho...*
- *Ao Márcio, aluno da Profa. Lígia, pelas explicações sobre microscopia...*
- *Ao Sr. Marco Antonio pelo sincero carinho...*
- *Ao Jaílson e Chico do Xerox pela simpatia...*
- *A Miriam e Maria do cafezinho de toda manhã...*
- *Ao pessoal da Central Analítica, em especial, Luzia por sua simpatia e presteza com as normas, Márcio por toda sua ajuda com IR, Alessandra por sua extrema paciência e habilidade com o MEV e a Cristiane por sua presteza com TGA e DSC...*
- *A Adriana, Leila e Marina da Biblioteca pela presteza...*

- *Ao Sr. Antonio "da portaria" a quem tenho tamanho carinho simplesmente por ele estar ali...*
- *A todos os seguranças das catracas pelo BOM DIA!!!!*
- *As moças da limpeza que deixam o corredor do Bloco 6 sempre brilhando...*
- *A Ana da cantina pela simpatia...*
- *Aos meus amigos de fora da USP, Hiroo e família, Jane, Andréia, Toninha, Dalva a quem tive que me ausentar em virtude dos estudos...*
- *A D. Virgínia e Seu Odair*
- *A Edna que me substituiu na empresa para que eu pudesse terminar o doutorado... e as meninas do Flexlab*
- *Aos amigos que fiz na Apometria e no Dvinismo e pelo aprendizado que recebi...*
- *Aos amigos que se formaram e alcançaram outros voos...*
- *A todos que me emprestaram pipetas automáticas e algo mais...*
- *A todos que passam pelos corredores da USP...*
- *As empregadas que passaram pela minha casa neste período...*
- *Agradeço sinceramente a oportunidade de poder estudar, pois neste caminho é preciso vencer barreiras individuais... Sendo fundamental ter muita CORAGEM...*

• *Meu Muito Obrigado a todos!*

RESUMO

(Chagas-Silva, F.A.C.) Novos Materiais Funcionais Organo-Híbridos baseados em Óxidos Metálicos e Diimidas Aromáticas. Ano 2012. (150p) Tese – Programa de Pós-Graduação em Química. Instituo de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O uso e estudo de materiais híbridos para desenvolver novos materiais com qualidades superiores para aplicações em fotônica, sensores e áreas afins é um desafio para o químico. Neste contexto deve-se especular sobre as propriedades de associação de materiais orgânicos e inorgânicos para alcançar novas e melhores propriedades.

Neste estudo, os óxidos metálicos (óxidos de cério em particular), uma classe especial entre nanopartículas inorgânicas, foram selecionados para explorar as suas aplicações com uma classe, também especial de compostos orgânicos, sendo no nosso estudo as Naftaleno Diimidas.

Óxido de cério é um semicondutor, com uma "bandgap" larga, conhecido por sua capacidade catalítica e por sua simples manipulação para preparar filmes finos e nanopartículas. Derivados de Naftaleno Diimidas são conhecidos por sua superior atividade eletroquímica comparáveis aos dos Paraquat (metilviologênio), mas com amplitude maior de aplicações fotoquímicas.

Foram sintetizadas Naftaleno Diimidas carregados positivamente e negativamente com propriedades surfactantes. Após a caracterização detalhada das Naftaleno Diimidas, incluindo auto-associação e interação com moléculas de surfactantes, a interação com nanopartículas de óxido de cério foram determinadas.

As Naftaleno Diimidas interagiram de forma especial com nanopartículas de óxido de cério conferindo ausência de atividade hidrolítica e um comportamento

fotocrômico singular. Propõe-se que o corante orgânico se adsorve nas ranhuras das nanopartículas e, além disso forma dímeros estáveis que têm importância para as novas fotoatividades observadas.

Palavras-chave:naftaleno diimidas, óxido de cério, material híbrido, agregados, fluorescência e surfactantes.

Abstract

(Chagas-Silva, F.A.C.) New Hybrid Functional Materials based in Metal Oxides and Aromatic Diimides. 2012. (150p). PhD Thesis – Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The use and study of hybrid materials is a challenge for the chemist to develop materials having new and superior qualities for applications in photonics, sensors and related areas. In this context one has to speculate on the properties of the organic and inorganic partners to achieve better and new properties.

In this study the metal oxides (in particular Cerium Oxides), a special class among inorganic nanoparticles were selected to exploit their applications with an also special class of organic compounds the Naphthalene Diimides.

Cerium Oxide is a wide bandgap semiconductor well known for its catalytic capabilities and for its simple manipulation to prepare thin films and nanoparticles. Naphthalene Diimides derivatives are known for their superior electrochemical activities comparable to those of Paraquat (Methyl Viologen) but with larger amplitude of photochemical applications.

Positively and negatively charged, surfactant like, Naphthalene Diimides, were synthesized. After detailed characterization of the Naphthalene Diimides including self-association and interaction with surfactant molecules, the interaction with Cerium Oxide nanoparticles was determined.

Naphthalene Diimides interacted in a special manner with Cerium Oxide nanoparticles rendering hydrolytic inertness and novel photochromic behavior. The organic dye is

proposed to adsorb in the crevices of the particles and furthermore forming stable dimers that accounts for the new photoactivities observed.

Keywords: naphthalene diimide, cerium oxide, hybrid materials, aggregates, fluorescence, surfactants.

Lista de Abreviaturas

A	absorbância ou densidade óptica.
Al_2O_3	alumina.
BRIJ-35	2-(dodeciloxi)etanol – surfactante não iônico
c	velocidade da luz.
C	concentração molar.
CeO_2	óxido de cério.
CT	transferência de carga.
CTACl	cloreto de cetiltrimetilamônio – surfactante catiônico.
CTABr	brometo de cetiltrimetilamônio – surfactante catiônico.
EPH	eletrodo padrão de hidrogênio.
E_0	energia do estado fundamental
E_1	energia de radiação eletromagnética do estado 1
E_2	energia de radiação eletromagnética do estado 2
ε	coeficiente de absortividade molar.
Fm3m	grupo espacial cubo de face centrada.
h	constante de Planck.
H_2O	água.
HOMO	orbital molecular ocupado de maior energia (Highest occupied molecular orbital).
I_0	intensidade de luz incidente na amostra.
I	intensidade de luz transmitida pela amostra.
l	caminho óptico.
λ	comprimento de onda

LUMO	Orbital molecular vazio de menor energia (Lowest occupied molecular orbital).
NDI	naftalenodiimidas.
ν	frequência.
$\bar{\nu}$	número de onda
pH	logaritmo negativo da molaridade do íon hidrônio em uma solução
R	substituinte como grupo alquil ou como grupo aril.
SDS	dodecilsulfato de sódio – surfactante iônico.
S_0	nível eletrônico da molécula no estado fundamental singlete.
S_1	primeiro nível eletrônico do estado excitado singlete.
S_2	segundo nível eletrônico do estado excitado singlete.
S_n	nível eletrônico hipotético "n" do estado excitado singlete.
$S_0 \rightarrow S_1$	transição do primeiro nível eletrônico do estado fundamental singlete para o primeiro nível eletrônico do estado excitado singlete.
$S_0 \rightarrow S_2$	transição do primeiro nível eletrônico do estado fundamental singlete para o segundo nível eletrônico do estado excitado singlete.
$S_0 \rightarrow T_n$	transição do estado fundamental singlete para o nível "n" do estado excitado triplete.
$S_1 \rightarrow S_0$	transição do primeiro nível eletrônico do estado excitado singlete para o primeiro nível eletrônico do estado fundamental singlete.
$S_2 \rightarrow S_0$	transição do segundo nível eletrônico do estado excitado singlete para o primeiro nível eletrônico do estado fundamental singlete.
T_1	primeiro nível eletrônico do estado excitado triplete.

T_2	segundo nível eletrônico do estado excitado triplete.
T_3	terceiro nível eletrônico do estado excitado triplete.
T_n	nível eletrônico hipotético “n” do estado excitado triplete.
v”	nível vibracional do estado fundamental.
v’	nível vibracional do estado excitado.
UV-VIS	ultravioleta (radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa de 180 à 400nm) e visível (radiação eletromagnética com comprimento de onda na faixa de 400 à 780nm).
V	volts.

Sumário

Resumo IX

Abstract XI

1. **Introdução**.....19

1.1. Imidas Aromáticas.....20

1.2. Diimidas Aromáticas.....22

1.3. Óxido de Cério.....29

1.4. Luminescência e Fotoquímica.....31

1.4.1. Espectroscopia de Absorção de UV/VIS.....33

1.4.2. Espectroscopia de Fluorescência.....41

2. **Objetivos.....45**

3. Materias, Equipamentos e Métodos 46

3.1. Materiais 46

3.2. Equipamentos.....47

3.3. Método de preparação das amostras.....48

3.3.1. Síntese das Diimidas Aromáticas 48

3.3.1.1. Síntese do Composto DC4.....50

3.3.1.2. Síntese do Composto DPN.....51

3.3.2. Interação da DC4 com Surfactantes.....52

3.3.2.1. Interação da DC4 com SDS na presença de ditionito de sódio.....52

3.3.2.2. Interação da DC4 com SDS na ausência de ditionito de sódio.....52

3.3.2.3. Interação da DC4 com SDS na presença de solução tampão Mcllvaine.....52

3.3.2.4. Interação da DC4 com citrato trissódico.....53

3.3.2.5. Interação da DC4 com SDS em solução aquosa.....53

3.3.2.6. Interação da DC4 com SDS em solução aquosa no tubo cônico.....53

3.3.2.7. Interação da DC4 com BRIJ-35.....56

3.3.2.8. Interação da DC4 com CTACl.....56

3.3.3. Interação da DPN com CTABr.....56

3.3.4. Preparação do mistura sólida para ensaios de microscopia.....59

3.3.4.1. Preparação da mistura sólida contendo DC4 e ditionito de sódio.....59

3.3.4.2. Preparação da mistura sólida contendo DC4 e citrato de sódio.....59

3.3.4.3. Preparação do precipitado de DC4 e SDS.....59

3.3.5. Preparação da Amostra para Reflectância Difusa.....60

3.3.6. Preparação das nanopartículas de Óxido de Cério.....60

3.3.7. Preparação do Material Organo-Híbrido $DC4_{red-}$ CeO2.....62

4. Resultados e Discussão.....63

4.1. Caracterização das Diimidas Aromáticas.....63

4.1.1. Caracterização Estrutural da DC4.....63

4.1.2. Caracterização Estrutural das DPN 65

4.1.3. Caracterização Fotofisíca da DC4.....65

4.1.4. Caracterização Fotofisica da DPN.....82

4.2. Interação da DC4 com surfactantes.....88

4.2.1. Interação da DC4 com SDS 89

4.2.2. Interação da DC4 com BRIJ-35 104

4.2.3. Interação da DC4 com CTACl 105

4.3. Interação da DPN com CTABr 106

4.4. Interação da DPN com DC4 109

4.5. Caracterização da mistura sólida para ensaios de microscopia.....111

4.5.1. Caracterização da mistura sólida contendo DC4 e ditionito de sódio.....111

4.5.2. Caracterização da mistura sólida contendo DC4 e citrato trissódico.....122

4.5.3. Caracterização da mistura sólida contendo precipitado de DC4 e SDS.....125

4.5.4. Caracterização da mistura sólida contendo DPN e ditionito de sódio.....128

4.6. Caracterização das nanopartículas de CeO_2 130

4.7. Caracterização do Material Híbrido DC4 red- CeO_2 137

5. Conclusões.....141

6. Referências.....143

1. Introdução

Este trabalho abrange o emprego de naftaleno diimidas aromáticas com intuito de desenvolver novos materiais. Particular atenção é dedicada para materiais denominados híbridos orgânico-inorgânicos de escala nanométrica. Neste cenário optou-se pelo seguinte formato de exposição do material:

- Na parte introdutória está descrita uma breve revisão sobre as propriedades funcionais de aralquilimidas com destaque às naftalenodiimidas (NDI).
- Em sequencia são apresentadas as propriedades da matriz inorgânica selecionada, o óxido de Cério (CeO_2), relevantes ao presente estudo.
- Os fundamentos da espectroscopia UV-Vis e de fluorescência estão apresentados a seguir para fundamentar o estudo. Na seqüência estão inclusas as demais teorias pertinentes ao estudo.
- Segue a apresentação dos objetivos, materiais, equipamentos e métodos.
- A descrição de resultados segue a mesma ordem da introdução onde se destacam primeiramente as propriedades das imidas preparadas para o estudo, suas interações em nível molecular e em nível de agregados. Na continuidade se acrescentam as partículas de CeO_2 e os efeitos da interação com NDI´s.
- Estes resultados são discutidos em conjunto e ao final se descortinam as inúmeras potencialidades destes novos materiais.

1.1. Imidas Aromáticas

As imidas aromáticas apresentam grande interesse científico em virtude de sua aplicação como pigmentos dos quais os derivados da naftaleno-1,8-dicarboximida (naftalimida) (Figura 1.1) possuem enorme importância para a indústria, devido sua viabilidade sintética e estabilidade química.

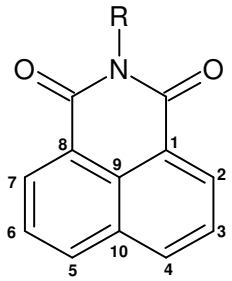


Figura 1.1: Fórmula Estrutural da naftaleno-1,8-dicarboximida, onde R pode ser grupo alquil ou aril.

A naftalimida é um sólido cristalino incolor, preparada industrialmente pela oxidação do acenafteno a anidrido naftálico seguida pela conversão deste à imida (Haremsa et al. 2002). Em geral, a síntese da naftalimida envolve a reação de condensação imídica entre o 1,8-anidrido naftálico e a amina de interesse, sob refluxo, conforme mecanismo descrito por Michot [Michot et al. 1995] apresentado na Figura 1.2.

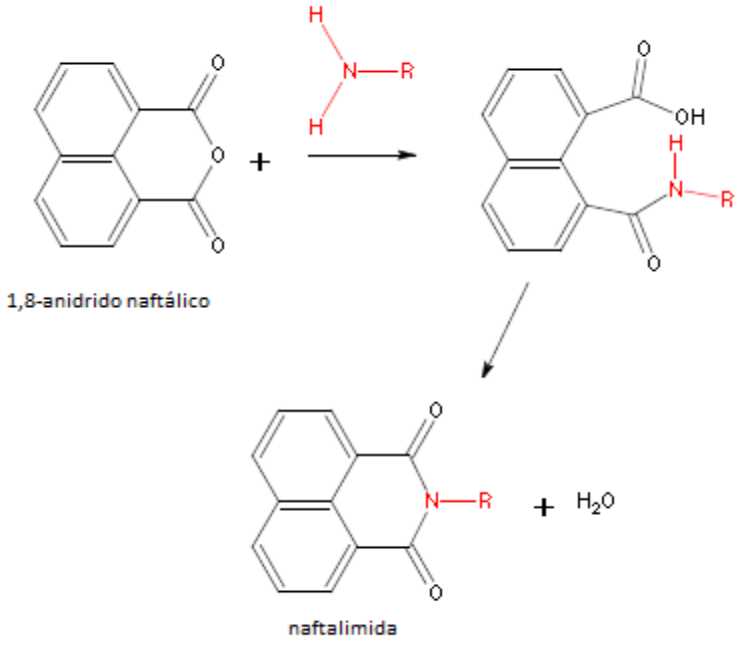


Figura 1.2: Mecanismo de condensação imídica proposto por Michot (Adaptado de [Magalhães et al. 2006]).

A naftalimida torna-se interessante em química de corantes apenas quando o sistema é substituído com grupos doadores de elétrons nas posições 4 e 5, produzindo compostos coloridos. As propriedades aceptoras de elétrons do sistema carbonílico conjugado ao sistema π do anel aromático tornam a molécula especialmente susceptível a reações de substituição nucleófilica aromática, de forma que halogênio, grupos nitro ou sulfônico ligados ao anel podem ser facilmente substituídos por grupos alcóxi, fenóxi, amino ou mercapto.

Derivados 4-alcóxi e 4,5-alcóxi são fracamente coloridos, mas são utilizados como branqueadores ópticos devido a sua intensa fluorescência na região do azul (Haremsa et al. 1991). A introdução de átomos de enxofre ou nitrogênio nas posições 4 e 5 produz compostos coloridos. Juntamente com as perileno-3,4,9,10-tetracarboxiimidas e as perinonas, que também podem ser classificadas como derivados de naftalimidas, é possível cobrir todo o espectro de cores.

As aplicações de derivados de naftalimida abrangem desde as mais convencionais, como corantes para fibras têxteis, plásticos e tintas automotivas até as mais sofisticadas, como corantes laser, pigmentos fotocondutores para copiadoras [Law et al. 1993].

Em acetonitrila, as naftalimidas apresentam uma redução reversível associada à formação do ânion radical na faixa de potenciais de -1,0 a -1,3 (versus EPH) [Kolosov et al. 2002]. Entretanto, naftalimidas com grupos doadores de elétrons na posição 4 são mais difíceis de serem reduzidos quando comparados com a naftalimida não substituída [Magalhães et al. 2006].

Os espectros de emissão de fluorescência e de absorção dos derivados de naftalimida usualmente são imagens especulares, indicando que a molécula em seu estado Franck-Condon relaxado possui geometria semelhante ao seu estado fundamental [Barros et al. 1997]. Entretanto, quando a naftalimida é substituída no carbono 4 do anel aromático ocorre interação por conjugação entre o substituinte e o sistema π naftalênico. Neste caso, as propriedades de emissão mudam drasticamente, ocorre emissão de fluorescência associada a dois estados emissores diferentes. Uma emissão de baixa energia com caráter de transferência de carga (CT), e a segunda emissão de alta energia referente ao cromóforo da naftalimida [Cao et al. 2005].

1.2. Diimidas Aromáticas

As diimidas aromáticas, ou 1,4,5,8- naftaleno diimidas (NDI), são formadas através da adição de um segundo grupo imídico conjugado ao naftaleno, as quais apresentam diferentes propriedades físico-químicas em relação às naftalimidas. A NDI (Figura 1.3) é uma molécula neutra e planar que apresenta boa estabilidade térmica, resistente a ácidos,

entretanto, hidrolisa em meio alcalino. A síntese, mais comum, de uma NDI simétrica é através da reação entre o dianidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxilico e a amina de interesse, tão simples quanto à síntese da naftalimida. Diferentes derivados de NDI podem ser obtidos através da funcionalização do nitrogênio do anel imídico.

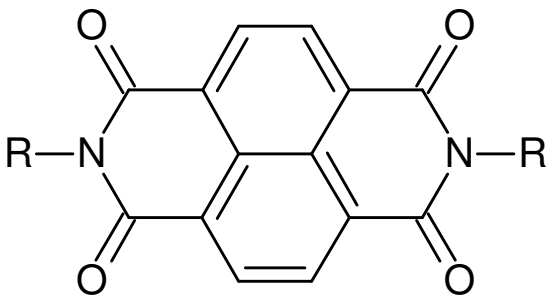


Figura 1.3: Fórmula estrutural da naftaleno diimida, onde R pode ser um substituinte alquil ou Aril.

Por serem moléculas simétricas, as naftaleno diimidas não são utilizadas como pigmentos, devido a ausência de interação intramolecular do tipo aceptor-doador. Porém servem de moléculas precursoras para a produção de diimidas assimétricas coloridas conhecidas como corantes "vat dye". Esses corantes utilizados na indústria têxtil, são produzidas através de reação entre dianidrido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico e 1,2-diaminobenzeno [Ullmann et al. 2002]. Pesquisas com o intuito de obter NDI substituídas no anel aromático mostram que as mesmas são coloridas e apresentam propriedades fotofísicas distintas das NDIs não substituída, as quais podem ser utilizadas em materiais semicondutores, em sistemas para conversão de energia solar e em fotossíntese artificial. Diimidas dissubstituídas com grupos doadores de elétrons nas posições 2 e 6 do anel aromático são altamente coloridos e apresentam forte fluorescência [Würthner et al. 2007].

As propriedades fotofísicas dos derivados de NDI são bem definidas. Por exemplo, as propriedades de absorção e emissão do N,N,dialquil-naftalenodiimida (em CH_2Cl_2) (Figura 1.4), apresenta uma banda de absorção bem estruturada em comprimentos de onda menor que 400nm, e uma emissão especular com pequeno deslocamento Stokes (7nm). Ao passo que em tolueno, a banda de emissão, característica de excímeros, é observada em comprimentos de onda maiores, conforme Figura 1.4. A formação de excímeros é resultante de interação intermolecular favorável de empilhamento π, as quais foram observadas para a auto-agregação de NDI em altas concentrações e para a complexação da NDI com hidrocarbonetos aromáticos [Andric et al. 2004]. A habilidade da NDI para formar empilhamento π é adequada para obter estruturas molecular supramoleculares [Pantos et al. 2007].

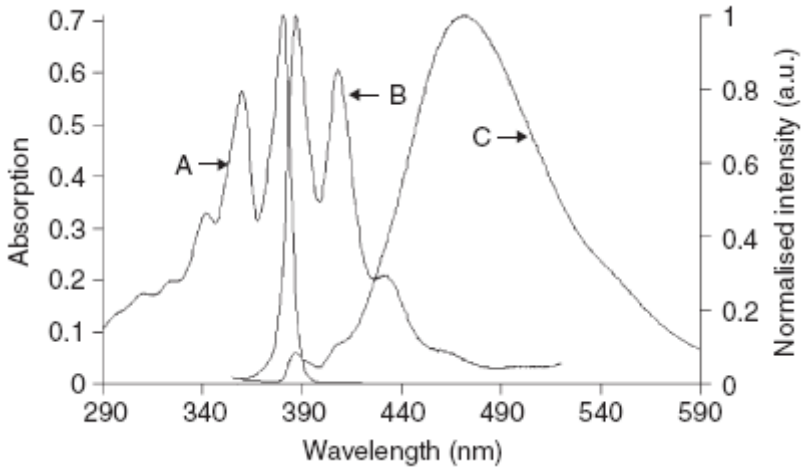


Figura 1.4: Espectros de Absorção (A) e de emissão de fluorescência normalizado (B) em CH_2Cl_2; e em (C) tolueno de N,N,dialquil-naftalenodiimida [Andric et al. 2004].

Outra propriedade muito importante das NDIs é a sua afinidade por elétrons. Devido ao caráter sacador de elétrons das carbonilas, as NDIs apresentam potencias de redução mais positivo do que as naftalimidas. A primeira redução da NDI é reversível e leva a formação de seu ânion radical que por sua vez é reduzido ao diânion radical (Figura 1.5) [Gosztola et al. 2000].

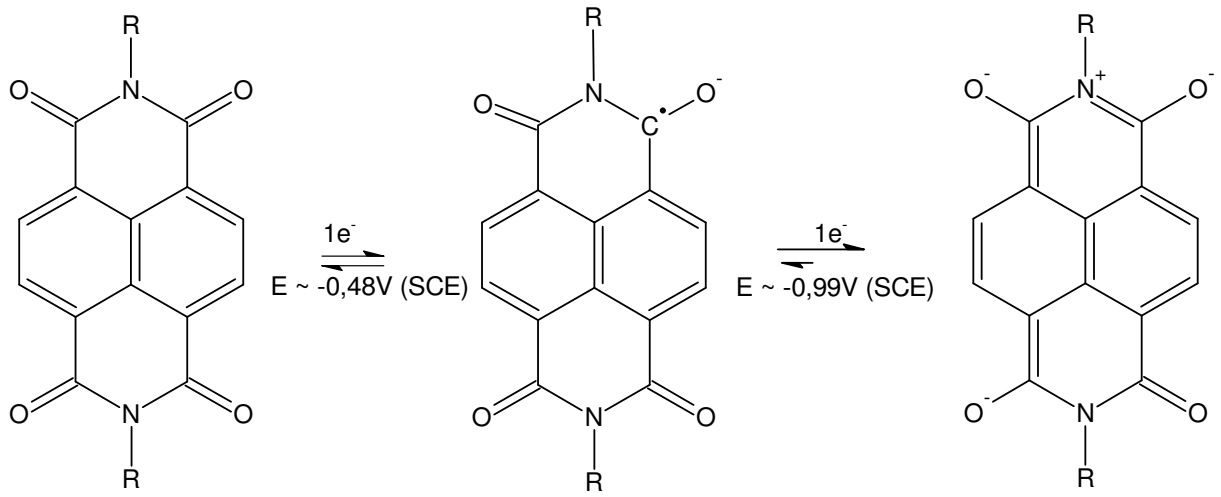


Figura 1.5. Processo de redução da N, N'-dioctil naftalenodiimida (Adaptado de [Gosztola et al. 2000])

As NDIS quando reduzidas são capazes de formar empilhamento-π**.** Este empilhamento-π é referido como bandas de condução formadas pela sobreposição dos mais altos orbitais moleculares ocupados (HOMO) das moléculas (Figura 1.6). Quando as NDI estão reduzidas e em estado sólido [Miller et al.1996] apresentam propriedades semelhantes aos materiais conhecidos como metais moleculares [Marks et al. 1985 e Bryce et al. 1984], ou seja,moléculas orgânicas que apresentam condução similar aos metais. Para que haja condução no empilhamento-π é necessária uma mistura de valência, ou seja, as moléculas dentro do empilhamento devem encontrar-se parcialmente oxidadas ou reduzidas [Marks et al. 1985 e Bryce et al. 1984]. Desta forma, é necessário que exista uma molécula doadora e uma receptora de elétrons para originar a mistura de valência. No caso das NDIS, o ânion radical atua como molécula doadora e a naftaleno diimida, em seu estado fundamental, atua como aceptora de elétrons.

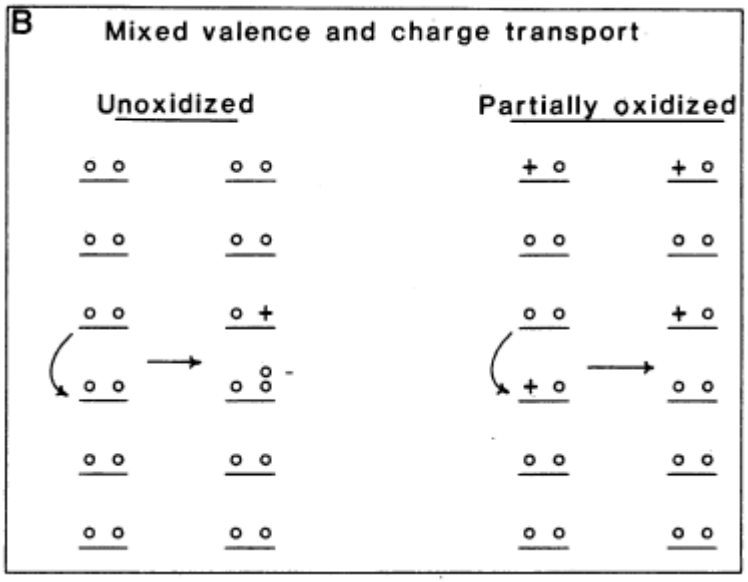


Figura 1.6: Representação esquemática de como a oxidação parcial aumenta a mobilidade de carga em um empilhamento molecular (Adaptado de Marks et al. 1995).

A redução da NDI pode ser realizada por meios químico [Penneau et al. 1991, Campos et al. 2004, Figueiredo et al. 2005 e Di Antonio et al. 2007] e fotoquímico [Rodrigues et al. 1999, Campos et al. 2004 e Rogers et al. 2000] e eletroquímico [Penneau et al. 1991, Miller et al. 1993 e Avellar et al. 2007].

As propriedades da NDI reduzida com o agente redutor ditionito de sódio (Figura 1.7) foi estudado por Zhong [Zhong et al. 1992 e Miller et al. 1996]. Eles observaram as bandas de absorção característica do ânion radical (λ = 475 nm), do diânion (λ= 590 nm), do dímero (λ = 1100nm) e acima de 1100nm às bandas eram atribuídas ao empilhamento-π. Dois picos reversíveis foram observados por voltametria cíclica, os quais são correspondentes ao ânion radical e diânion [Penneau et al. 1991 e Gosztola et al. 2000].

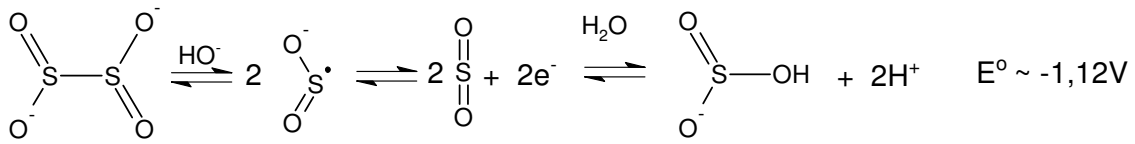


Figura 1.7: Processo de oxidação do ditionito de sódio [Lurie et al. 1975].

Estudos de fotólise de relâmpago mostram que o ânion radical pode ser gerado fotoquimicamente [Aveline et al. 1997]. Esta propriedade tem sido explorada com o intuito de desenvolver conversores de energia solar [Angaldi et al. 1998] e fotossíntese artificial [Campos et al. 2004].

1.3. Óxido de Cério (CeO_2)

Óxidos são compostos formados por oxigênio e elementos menos eletronegativos. Nos casos mais simples são compostos binários onde o oxigênio é o elemento mais eletronegativo. Eles são essenciais para a vida na qual a água (H_2O) exerce a função de solvente universal. O dióxido de carbono é essencial para a síntese de carboidratos na fotossíntese em vegetais.

Óxidos de metais são importantes também e são de fundamental importância para o desenvolvimento tecnológico da sociedade atual. A alumina (Al_2O_3), um dos mais versáteis óxidos, encontra inúmeras aplicações que vão desde elementos refratários para indústria do aço até biomateriais.

Óxidos de lantanídeos, neste contexto, merecem atenção especial. Eles são aplicados em usinas nucleares como o caso do óxido de gadolínio que são muito bons absorvedores de nêutrons e por isso regulam a taxa de fissão nuclear em reatores. O óxido de lantânio, na forma de nanopartículas, por exemplo, serve como aditivos para lubrificantes.

O óxido de cério é o óxido de lantanídeo mais conhecido. Ele possui fórmula química CeO_2, com simetria Fm3m (grupo espacial cubo de face centrada) e estrutura tal qual a da fluorita (Figura 1.8). Ele é muito estável e utilizado como suporte para catalisadores metálicos, pós abrasivos para polimentos, entre outras inúmeras aplicações.

Os estados de oxidação possíveis para os íons de Cério são: +3 ($4f^1$) e +4($4f^0$) e seus íons apresentam bandas de apreciável absortividade na região do ultravioleta (absortividade molar é menor que10^3 $L.cm^{-1}.mol^{-1}$).

O Cério +4 é a única espécie tetrapositiva, da família dos lantanídeos, suficientemente estável para subsistir em soluções aquosas ou em compostos sólidos. Os

únicos compostos binários de Ce(IV) são o dióxido, CeO_2, o óxido hidratado, $CeO_2.H_2O$ e o tetrafluoreto (CeF_4). O dióxido, quando puro, é branco amarelado, podendo ser obtido pela calcinação do hidróxido de cério (+3) ($Ce(OH)_3$)ou qualquer dos vários sais de cério, como o oxalato, carbonato e nitrato, em atmosfera de ar ou oxigênio puro. Este óxido é relativamente inerte, reagindo dificilmente com ácidos fortes ou álcalis [Peverari et al. 2007]. Dispersões coloidais desse óxido são estáveis em pH = 3. Seu ponto isoelétrico é alcançado em pH 5, acima deste valor, forma-se precipitados.

O óxido de cério é uma peça fundamental na construção de catalisadores para o abatimento da poluição gerada por veículos automotores. Isso é conseqüência da presença de vacâncias nas estruturas causada pela coexistência de Ce(IV) e Ce(III) no mesmo óxido. O potencial de redução do Ce(IV) para cério (III) é de 1,7 V. No entanto, devido a maior estabilidade da estrutura fluorita frente aos sesquióxidos, esse potencial é sobreposto dando origem a um excelente catalisador para a combustão de compostos orgânicos [Silva et al. 2011].

Figura 1.8: Ilustração de um cristal de CeO_2 no qual o Ce(IV) é representado em vermelho e em branco o oxigênio.

1.4. Luminescência e Fotoquímica

Uma parte intrínseca às ciências exatas e naturais concerne à interação de radiação com a matéria. Quando corpos são aquecidos, eles emitem radiação devido a sua alta temperatura e esta forma de emissão de luz é conhecida como incandescência. Todas as outras formas de emissão de luz são chamadas de luminescência (emissão de luz por matéria – transformação da energia química em energia eletromagnética). Um sistema ao emitir luminescência perde energia, e se esta emissão for contínua, alguma outra forma de energia deve estar sendo fornecida ao sistema. Os diversos tipos de luminescência são classificados de acordo com a fonte de energia que é gerada. Deste modo, a luz de um laser de arseneto de gálio é eletroluminescência produzida pela passagem de uma corrente elétrica de um gás ionizado ou por um semicondutor do tipo p-n. A radioluminescência emitida de relógios luminosos é fornecida por partículas de alta energia oriundas de material radioativo de fósforo. Energia de uma reação química originando a quimiluminescência e a bioluminescência emitida por organismos vivos, tal como a luz emitida pelos vagalumes. Outros tipos de luminescência são triboluminescência, observada quando certos cristais são triturados, e sonoluminescência, produzida em líquidos expostos a intensas ondas de ultrasom. Para fotoluminescência, a energia é fornecida pela absorção de luz infravermelha, luz visível ou ultravioleta.

O estudo dos diversos tipos de luminescência fornece algumas informações sobre a composição química do sistema emissor e sobre os processos que ocorrem após a absorção da energia de excitação, mas a fotoluminescência oferece um amplo campo informativo devido ao grande domínio experimental em relação ao processo de excitação. Através da escolha do comprimento de onda de excitação da luz a energia pode ser direcionada a um determinado

componente do sistema, visto que os processos são simples e deste modo a energia é fornecida para todo o sistema. Os processos que conduzem a emissão de fotoluminescência estão intimamente relacionados com aqueles que resultam de reações fotoquímicas, de modo que o estudo da fotoluminescência é parte integral da fotoquímica, já que a mesma estuda os processos físicos e químicos decorrentes da absorção de luz.

Já é bem conhecido que a ação da luz solar provoca mudanças químicas que levam ao descoramento de tecidos (reações de oxidação) bem como a observação da coloração verde das plantas, em virtude da clorofila (presente nas plantas verdes) absorver radiações eletromagnéticas nas regiões do azul e do vermelho. Na realidade a utilização da luz solar pelas plantas envolve reações fotoquímicas nas quais os animais dependem para sobreviver. O estudo quantitativo das reações fotoquímicas iniciou-se por Grotthus (1817), considerada como a primeira lei da fotoquímica: "Somente a luz que é absorvida pelo sistema pode causar uma mudança química". A segunda lei da fotoquímica foi exposta por Stark (1908) e posteriormente por Einstein (1912) cita que: "Uma molécula pode absorver somente um quantum de energia". Esta lei foi deduzida de reações simples e é aplicada a produção fotoquímica primária, tal como a produção de espécies excitadas após a absorção de luz, porque alguma das moléculas excitadas pode retornar ao seu estado original através de vários processos incluindo luminescência. Além disto, mesmo que todas as moléculas possam reagir, os produtos primários frequentemente são instáveis e podem sofrer uma série de reações complexas que originam o produto final a ser observado. Einstein enfatizou a importância em determinar o rendimento quântico quando investigou o mecanismo de reações fotoquímicas, segundo a expressão:

Rendimento quântico = número de fótons emitidos/ número de fótons absorvidos

Devido à complexidade de reações subsequentes ao processo fotoquímico primário, o produto quântico de uma reação fotoquímica pode variar desde a reação de explosão entre o hidrogênio e o cloro até o descoramento de uma tinta resistente à luz. O problema a ser enfrentado envolve desde o reconhecimento dos processos fotoquímicos primários e da investigação das reações subsequentes. Na investigação do mecanismo de fotoluminescência, o rendimento quântico nunca excede ao valor unitário porque emissão de luz geralmente surge somente dos dois processos que acontecem após a absorção de luz [Parker, 1968].

1.4.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta e do Visível

Espectroscopia estuda a interação da matéria com os diferentes tipos de radiação eletromagnética. A radiação eletromagnética pode ser considerada em termos de campos elétricos e magnéticos oscilantes operando em planos, os quais são perpendiculares entre si e à direção de propagação da luz.

Devido às oscilações dos campos elétricos e magnéticos, a luz comporta-se como uma onda. A distância entre dois máximos (comprimento de onda) e freqüência de uma onda define a coloração característica da luz. A luz de cor azul possui um comprimento de onda menor do que a luz de cor vermelha. A freqüência e o comprimento de onda de uma radiação eletromagnética estão relacionados pela expressão:

$$\nu = c / \lambda = c \, . \, \bar{\nu}$$

Onde:

ν = freqüência (Hertz – ciclos/segundo).

c = velocidade da luz no vácuo (3×10^8 $m.s^{-1}$)

λ = comprimento de onda (nm)

$\bar{\nu}$ = número de onda (cm^{-1})

O comportamento de onda da radiação eletromagnética explica propriedades intrínsecas da luz, como propagação, reflexão, refração, difração, interferência e polarização. Entretanto, fenômenos como efeito fotoelétrico e radiação de corpo negro não apresentam explicação adequada quando a luz é tratada simplesmente como uma onda. Os experimentos de Einstein sobre efeito fotoelétrico demonstrou que a luz comporta-se como um fluxo de partículas ou fótons. Cada um destes fótons tem uma determinada energia que depende do comprimento de onda da radiação. Max Planck com seus experimentos sobre radiação de corpo negro postulou que a luz apresenta característica de partículas de energia definida e indivisível. As mudanças químicas realizadas pela interação da radiação eletromagnética com a matéria seria difícil de ser interpretada sem a hipótese de que a radiação comporta-se como partículas cuja energia é quantizada. A quantização de energia entre dois diferentes estados é dada pela seguinte expressão:

$$\mathbf{E_2 - E_1 = h.\,\nu = (h.\,c)/\,\lambda}$$

Onde:

$E_2 - E_1$ = diferença de energia da radiação eletromagnética ($kJ.mol^{-1}$) entre dois estados

h = Constante de Planck ($6{,}626 \times 10^{-34}$ J.s)

ν = freqüência (Hertz – ciclos/segundo).

c = velocidade da luz no vácuo (3×10^8 m.s^{-1})

λ = comprimento de onda (nm)

A energia total de uma molécula corresponde à soma de sua energia eletrônica (E_{elet}), vibracional (E_{vib}) e rotacional (E_{rot}), sendo que a magnitude destas energias diminui na seguinte ordem: $E_{elet} > E_{vib} > E_{rot}$. Os níveis de energia rotacional são sobrepostos pelos níveis de energia vibracional que por sua vez são sobrepostos pelos níveis de energia eletrônica, conforme Figura 1.8

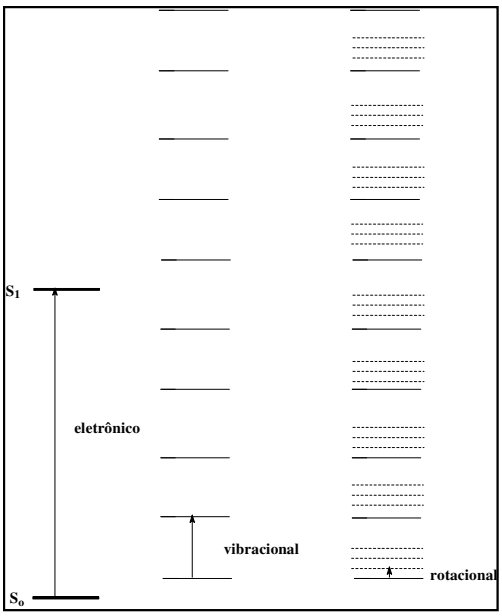


Figura 1.8: Diagrama de energias.

A energia absorvida pela molécula na região do UV-VIS (comprimentos de onda nas faixas de 190-400 e 400-780, respectivamente) produz modificação na energia eletrônica da molécula em conseqüência das transições dos elétrons da camada de valência da molécula. Estas transições eletrônicas correspondem à promoção de um elétron do orbital molecular ocupado de maior energia (HOMO) para um orbital molecular desocupado de menor energia

(LUMO). Portanto, a molécula sofre uma transição eletrônica do estado fundamental para o estado excitado. A Figura 1.9 apresenta os níveis de energia eletrônicos e suas transições.

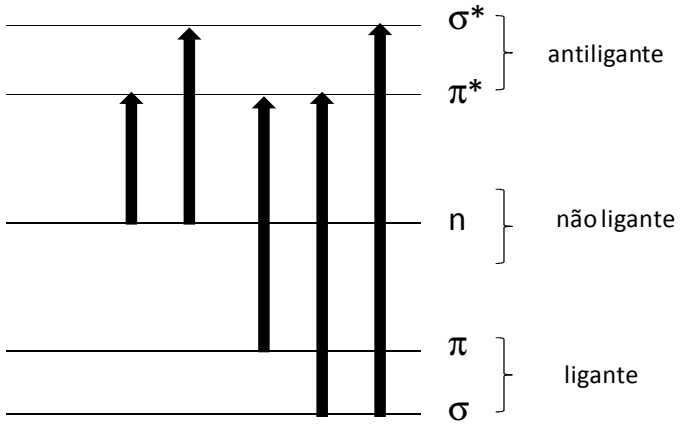


Figura 1.9: Níveis de energia eletrônica e suas transições.

Desde que a absorção da radiação resulta da transição de um elétron do estado fundamental (E_0) para um estado excitado de maior energia (E_1), seria esperado que tal transição fosse observada no espectro de absorção como uma linha fina centrada em um determinado comprimento de onda, conforme expressão **(E_2 – E_1)**. Isto não é o caso, entretanto, tal transição é observada como uma banda que se estende ao longo de uma faixa de comprimentos de onda, e que em alguns casos, picos auxiliares são sobrepostos sobre a banda principal. O fenômeno de espectro de banda em oposição ao espectro de linhas é explicado pelo fato de moléculas em qualquer estado eletrônico possuem diferentes níveis de energia vibracional e rotacional.

No espectro de banda é possível observar os níveis vibracionais da molécula, porém os níveis rotacionais não são observados na região UV/VIS porque a diferença de energia entre os níveis rotacionais adjacentes (0,4 $J.mol^{-1}$) é menor que entre os níveis vibracionais adjacentes (4-400 $J.mol^{-1}$).

As características principais de uma banda de absorção são a sua posição e intensidade. A posição corresponde ao comprimento de onda da radiação cuja energia seja equivalente à energia necessária para que ocorra uma transição eletrônica. A intensidade de absorção depende de dois fatores, conhecidos como regras de seleção: probabilidade de interação entre o sistema radiante e o sistema eletrônico e diferença entre os estados fundamental e excitado. A probabilidade de transição é proporcional ao quadrado do momento de transição. O momento de transição, ou momento dipolo da transição, é proporcional à variação da distribuição de carga eletrônica que ocorre durante a excitação. Uma intensa absorção é observada quando a transição é acompanhada por uma variação no momento dipolo da transição.

Embora sejam os elétrons que são submetidos à transição eletrônica, o núcleo ao quais estes elétrons se encontram ligados tem importância da determinação do comprimento de onda da banda de absorção. Assim, a energia característica da transição é uma propriedade de um grupo de átomos conhecidos como cromóforos.

A absorção da radiação ocorre de acordo com as seguintes leis:

a) .Lei de Lambert: A fração de radiação incidente absorvida por um meio transparente é independente da intensidade de radiação e cada camada sucessiva do meio absorve uma fração igual à da radiação incidente.
b) Lei de Beer: A quantidade de energia absorvida é proporcional ao número de espécies absorventes que são atravessadas pela luz incidente.

De acordo com a Lei de Lambert-Beer pode-se então concluir que a absorção de uma solução, se a espécie absorvente estiver dissolvida em um meio transparente, será proporcional à sua concentração. Esta proporcionalidade pode ser então expressa como:

$$\mathbf{A = \log (I_0/I) = \varepsilon .\ c.l}$$

Onde:

A = absorbância ou densidade óptica

I_0 = intensidade da luz incidente na amostra

I = intensidade da luz transmitida pela amostra

ε = absortividade molar ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$)

c = concentração ($mol.L^{-1}$)

l = caminho óptico (cm)

A absortividade molar é uma propriedade da molécula submetida à transição eletrônica, e não uma função dos parâmetros envolvidos na preparação da solução. O tamanho da espécie absorvente e a probabilidade de ocorrência da transição determinam a absortividade molar. Valores de absortividade molar acima de 10^4 são considerados Absorção de Alta Intensidade, enquanto que absortividade molar acima de 10^3 é Absorção da Baixa Intensidade. Transições proibidas apresentam absortividade na faixa de 0 – 1000.

O teste mais comum para demonstrar a conformidade da Lei de Lambert-Beer é construir um gráfico de absorbância "versus" concentração, conforme Figura 1.10. Um sistema químico em conformidade com a Lei de Lambert-Beer mostra uma linha reta com coeficiente angular igual à ε.l ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$).

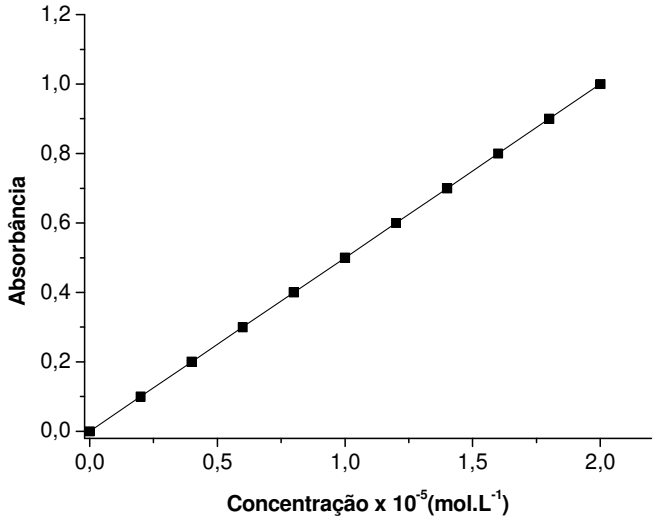


Figura 1.10: Representação gráfica da Lei de Lambert-Beer

Desvios da Lei de Lambert-Beer, positivos ou negativos, podem ter causa instrumental ou serem decorrentes de efeitos químicos. Desvios causados por motivo instrumental são facilmente detectáveis fazendo-se gráficos de absorbância versus caminho ótico (o termo l, na equação de Lambert-Beer), mantendo-se constante a concentração da espécie absorvente. Dos possíveis desvios instrumentais, o mais comum está relacionado a não monocromaticidade da luz incidente [Silverstein 1979; Pavia 1979; Wayne 1996; Wells 1972].

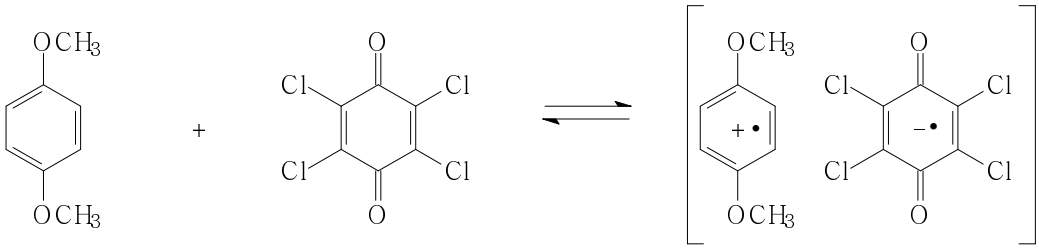
Desvios decorrentes de efeitos químicos estão associados a equilíbrio químico afetando as espécies absorventes, o que resulta em um sistema com mais de uma entidade absorvente. Como exemplos destas associações, podemos citar:

a) Auto-interações – decorrentes de mudanças no estado de agregação a concentrações mais altas.

$$3I_2 \rightleftharpoons I_6$$

$$4PhCH_2OH \rightleftharpoons (PhCH_2OH)_4$$

b) Interações com o solvente ou com outras espécies – o exemplo mais comum deste tipo de interação decorre da formação de complexos de transferência de carga do tipo doador-aceptor no estado fundamental. Estes complexos são comumente formados entre hidrocarbonetos aromáticos contendo substituintes doadores de elétrons e cloranil, tetracianobenzeno ou outros compostos que apresentam centros deficientes em elétrons.



c) Efeito do solvente – em meio aquoso, certas espécies podem se ionizar ou dissociar facilmente, levando a desvios na Lei de Lambert-Beer.

$$PhCO_2H + H_2O \rightleftharpoons PhCO_2^- + H_3O$$

$$Cr_2O_7^{-2} + H_2O \rightleftharpoons 2CrO_4^- + 2H^+$$

Como último caso de desvio da Lei de Lambert-Beer pode citar o efeito da radiação. Neste caso, a emissão de fluorescência pode causar um aumento aparente na transmitância de certas soluções, como no caso de antraceno e fluoresceína, este efeito ocorre em uma faixa

limitada de comprimento de onda; acarretando um desvio positivo na Lei de Lambert-Beer [Ferreira-Netto,2005].

1.4.2. Espectroscopia de Fluorescência

Espectroscopia de fluorescência é uma poderosa ferramenta analítica para estudar os efeitos de vários parâmetros físico-químicos (pH, polaridade, viscosidade, concentração, efeito dos solventes, processos moleculares no estado excitado, etc.) sobre as moléculas em solução. A utilização desta técnica é função de sua inerente sensibilidade analítica [Lakowicz, 1983].

Fluorescência é a propriedade que alguns átomos ou moléculas (conhecidos por fluoróforos ou sondas fluorescentes) têm em absorverem luz em um determinado comprimento e posteriormente emitir luz em um comprimento de onda maior após um breve intervalo de tempo. Os vários níveis de energia envolvidos na absorção e emissão de luz são apresentados no diagrama de Jablonski (Figura 1.11).

Neste diagrama aparecem em linhas horizontais o estado fundamental (S_0) e os estados excitados singlete (spins emparelhados) (S_1 e S_2) e triplete (spins desemparelhados) (T_1, T_2 e T_3) com seus correspondentes níveis vibracionais. As linhas retas referem-se aos processos radiativos e as sinuosas aos processos não radiativos. Os números nas linhas referem-se às seguintes definições:

1. **Absorção de Luz.** Uma molécula no estado fundamental (S_0) pode absorver um fóton de luz e tornar-se excitada com escala de tempo de 10^{-15}s. A maioria das transições prováveis é $S_0 \rightarrow S_1$ ou $S_0 \rightarrow S_2$, embora transições de S_0 para estados excitados singlete de maior energia também são possíveis.

2. **Relaxação Vibracional.** A absorção do S_o para S_n envolve uma mudança do nível vibracional zero do S_0 para qualquer nível vibracional do estado excitado. Contudo, o nível vibracional v" igual a zero é o nível mais populoso à temperatura ambiente para a molécula em seu estado eletrônico fundamental, e v' = 0 é também o nível vibracional do estado eletrônico excitado que é mais populoso no equilíbrio. Ao menos que a molécula dissocie antes do equilíbrio ser alcançado, existe um processo rápido (10^{-12} s) que relaxa o nível vibracional de maior energia do estado excitado para seu nível vibracional zero.

3. **Conversão Interna.** É um processo não radiativo que converte um estado eletrônico de maior energia para um de menor energia de mesma multiplicidade. Por exemplo, O nível vibracional zero do S_2 é convertido em um nível vibracional do estado excitado S_1 que tem a mesma quantidade de energia. O nível vibracional excitado S_1 pode então relaxar para seu nível zero. A escala de tempo para a conversão interna é rápida ($> 10^{-10}$ s), especialmente quando os dois estados são próximos em energia. **Decaimento não Radiativo.** É um processo pelo qual o estado eletrônico excitado retorna ao estado fundamental (tipicamente de S_1 para S_0) sem a emissão de luz. A escala de tempo para decaimento não radiativo ($< 10^{-6}$ s) é menor que para conversão interna devido à diferença de energia entre S_1 e S_0 que usualmente é maior do que entre S_2 e S_1.

4. **Cruzamento Intersistema.** É a conversão de um estado singlete em um estado triplete (ou vice versa), requer a mudança rápida do spin do elétron. A probabilidade do cruzamento intersistema depende, entre outras coisas, da diferença de energia entre o

estado singlete e tripete, com escala de tempo entre 10^{-6} e 10^{-10} s. O estado T_n é menor em energia do que o seu correspondente S_n devido a menor repulsão de elétron para elétrons não emparelhados.

5. **Fluorescência.** É a emissão de luz de um estado excitado para o estado fundamental com a mesma multiplicidade. Usualmente a emissão é de $S_1 \rightarrow S_0$, com escala de tempo entre 10^{-9} e 10^{-7} s. Alguns casos de fluorescência anormal $S_2 \rightarrow S_0$ são encontrados ocorre em alguns compostos, tais como o azuleno e compostos tiocarbonil.

6. **Fosforescência.** É a emissão de luz de um estado excitado para o estado fundamental com mudança de multiplicidade (usualmente de um estado excitado triplete para o estado fundamental), ocorrendo a tempos longos (10^{-3} a 10^{2}s). Este processo envolve mudança de estado eletrônico e de spin, assim como absorção $S_0 \rightarrow T_n$, fosforescência é um processo spin proibido.

7. **Absorção Triplete – Triplete.** Uma molécula no estado excitado triplete pode absorver um fóton para originar um estado triplete de maior energia, assim espectro UV/VIS pode ser obtido e o decaimento do estado excitado em função do tempo pode ser monitorado.

8. **Absorção Singlete – Singlete**. Estados tripletes podem persistir mais do que estados excitados singletes, portanto só era possível absorção triplete – triplete. Entretanto,

com o advento da espectroscopia de pico e femto segundos, tornou-se possível medir transições de um estado excitado singlete de menor energia para um estado singlete de maior energia.

9. **Absorção Singlete – Triplete**. Como fosforescência, este é um processo proibido, portanto a transição $S_0 \rightarrow T_n$ não é observada na espectroscopia UV/VIS [Carroll, 1998].

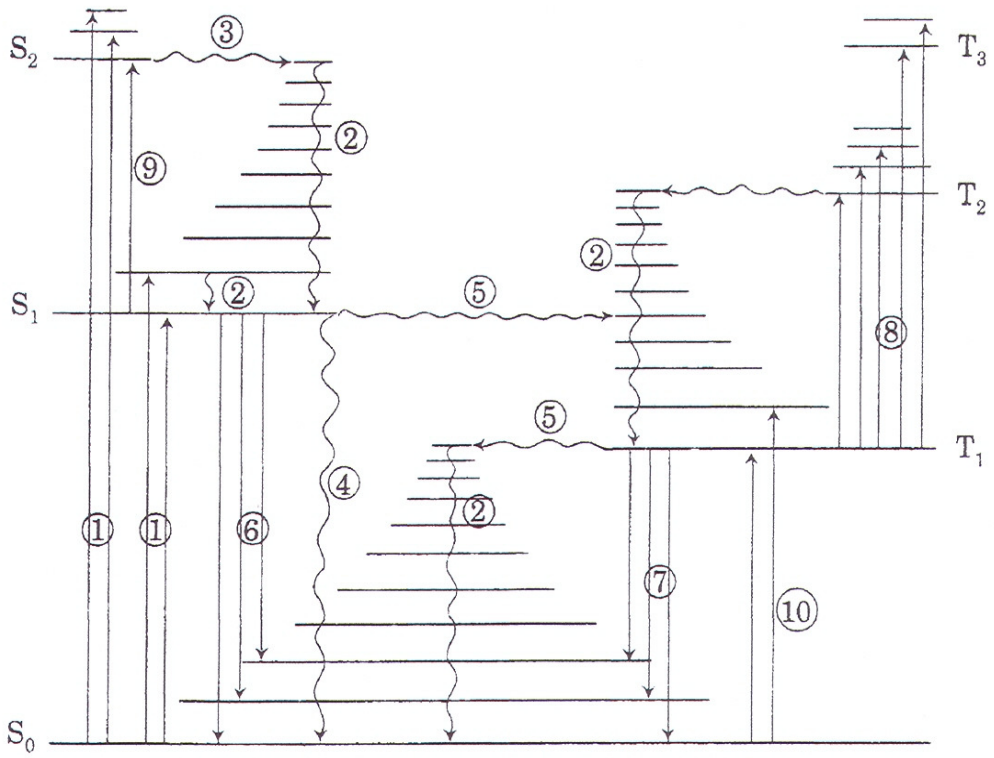


Figura 1.11: Diagrama de Jablonski [Carroll, 1998]

2. Objetivos

No presente estudo apoiou-se nas propriedades fotoquímicas e fotofísicas convenientes de NDIs para explorar novos materiais híbridos (orgânico-inorgânico) à base de Óxidos de Cério.

Preparar NDI's com variações no grupo R e de carga oposta para investigar tanto as interações intra como as intermoleculares das NDI's e também como outros compostos como surfactantes e outros, e, ainda com o Óxido de Cério.

Caracterizar o material organo- hibrido derivado de nanopartículas de óxido de cério e diimidas aromáticas.

Determinar as propriedades fotocrômicas destes híbridos.

3. Materiais, Equipamentos e Métodos

3.1. Materiais

Os materiais, abaixo relacionados, foram todos de qualidade analítica e utilizados como recebidos.

Acetonitrila – Synth

Ácido Acético – Merck

Ácido-2-(aminoetilfosfônico) – Acros Organics

Ácido Bórico – Neon

Ácido Cítrico Monohidratado - Carlo Erba

Acido etilenodiaminatetraacetico (EDTA) – Neon

1-Bromobutano – Sigma Aldrich

Cloreto de Cetiltrimetilamônio (CTACl) – Sigma Aldrich

Brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr) – Sigma Aldrich

Cloreto de Cálcio Dihidratado - Neon

Cloreto de Cério Pentaidratado - Sigma Aldrich

Dianidrido- 1,4,5,8- naftataleno tetracarboxílico – Sigma Aldrich

Dimetilformamida - Synth

Ditionito de Sódio - Synth

Diidrogeno fosfato de sódio (NaH_2PO_4) – Synth

Dodecilsulfato de Sódio (SDS) – Sigma Aldrich

2-(Dodeciloxi)etanol (Brij 35) – AMRESCO

Hidróxido da Amônio - Synth

Hidróxido de Sódio – Synth

Monoidrogenofosfato de sódio (Na_2HPO_4) - Synth

N,N'-dimetiletilenodiamina - Sigma Aldrich

Peróxido de Hidrogênio – Synth

3.2. Equipamentos

Balança Analítica – Ohaus Adventurer

Centrífuga (rotação: 3600rpm; rotor 8X15; acelearação:80rpm/s^2; tempo: 3min)

Espectrofotômetro de Absorção na Região UV-VIS - Shimadzu (modelo UV -2401 PC)

Espectrofotômetro de Fibra Óptica (Reflectância Difusa) – USB2000 – Ocean Optics

Espectrofluorímetro SPEX modelo DM3000F em geometria de ângulo reto.

Cubetas de quartzo com as 4 faces polidas com caminho óptico de 1cm e 0,5cm.

Microscópio Óptico Invertido de Fluorescência (Eclipse)

Microscópio Óptico de Polarização associado com contraste de Fase - Carl Zeiss Jena (modelo Jenaval)

pH-metro – Denver Instrument (modelo UB - 10)

Sonicador de Banho – Unique (modelo Maxiclean 1600A – freqüência 40khz)

Zetasizer Nano ZS90 – Malvern

3.3. Método de Preparação das amostras.

Este item apresenta os diferentes métodos de preparação das amostras para a realização dos ensaios, conforme as necessidades experimentais. Inicialmente realizou-se a síntese das diimidas aromáticas DC4 e DPN, as quais apresentam carga positiva e negativa ligada ao anel imídico, respectivamente. Após a síntese, foram preparados diferentes protocolos para investigar a interação da DC4 com surfactantes de carga negativa (SDS), carga neutra (BRIJ-35) e carga positiva (CTACl) e; a interação da DPN com surfactante de carga positiva (CTABr) e interação entre a DPN e a DC4. Na sequencia, foram preparadas misturas sólidas para os ensaios de microscopia óptica e reflectância difusa para observar as características da redução química da DC4 com o agente redutor ditionito de sódio e dos precipitados formados a partir da interação eletrostática entre a DC4 e SDS e entre DC4 e citrato de sódio. Ainda com o objetivo de estudar interações eletrostáticas, realizou-se a síntese das nanopartículas de óxido de cério e preparou-se protocolo para investigar a interação entre as nanopartículas de óxido de cério e a DC4.

3.3.1. Síntese das Diimidas Aromáticas

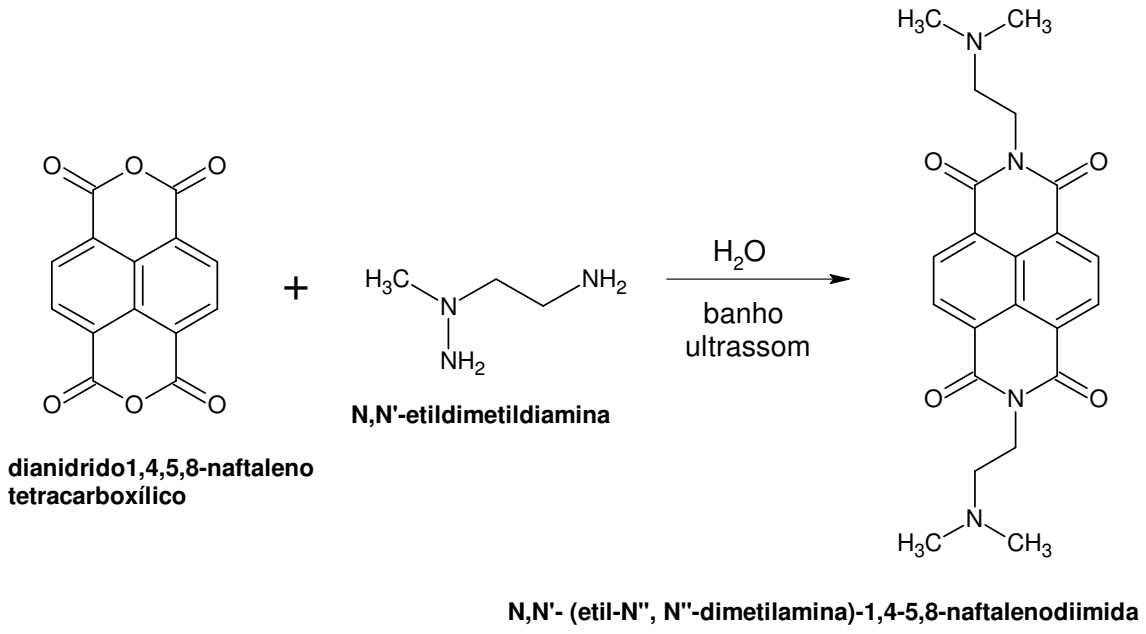
Neste trabalho foram utilizadas duas diimidas aromáticas:

N, N'-(N, N-dimetiletileno-N'-butil)-1, 4, 5,8-naftalenodiimida (DC4) foi sintetizada em duas etapas e ao passo que a sonda N,N´-di(2-fosfonoetil)-1,4,5,8-naftalenodiimida (DPN) foi sintetizada em uma única etapa. Segue, abaixo, o procedimento de síntese para ambas as sondas.

3.3.1.1 Síntese do Composto N, N'-(N, N-dimetiletileno-N'-butil)-1, 4, 5,8-naftalenodiimida (DC4).

1ª Etapa: Síntese do Composto 1: N,N'-(N,N-dimetiletilenodiamina)-1,4,5,8-di-naftalenodiimida.

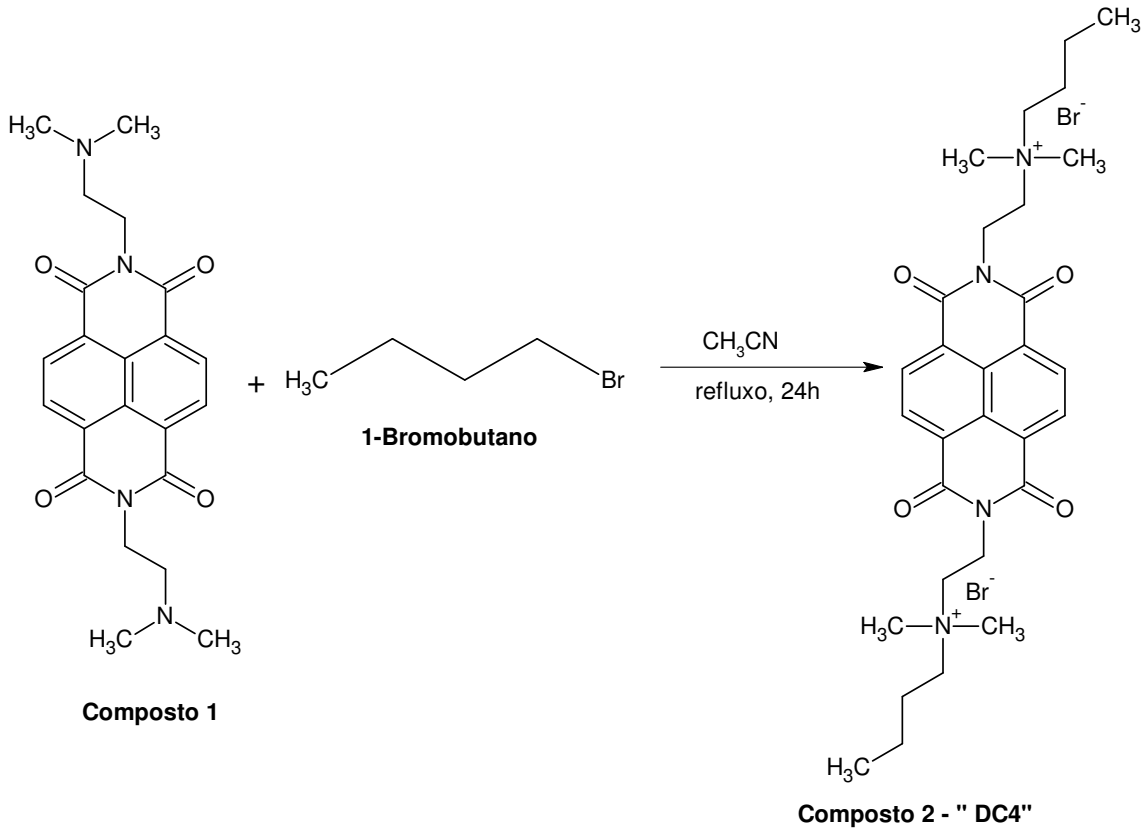
Para a síntese do composto 1 (Esquema 3.2), foi colocado 271,7 mg de dianidrido-1,4,5,8- naftataleno tetracarboxílico (1 mmol) e 1 mL de N,N-dimetiletilenodiamina (10mmol), em um erlenmeyer contendo 50 mL de água sob agitação no banho ultra-sônico [Triboni et al. 2004], por 4 horas. Após este período, o precipitado, de coloração laranja, obtido foi filtrado, lavado com água destilada e, seco em estufa a 70 °C.



Esquema 3.2: Reação entre o dianidrido-1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico e N,N'-dimetilenodiamina para a síntese do Composto 1.

2ª Etapa: Síntese do Composto 2: N,N'-(N,N-dimetil-N''-butil)-1,4,5,8-di-naftalenodiimida (DC4).

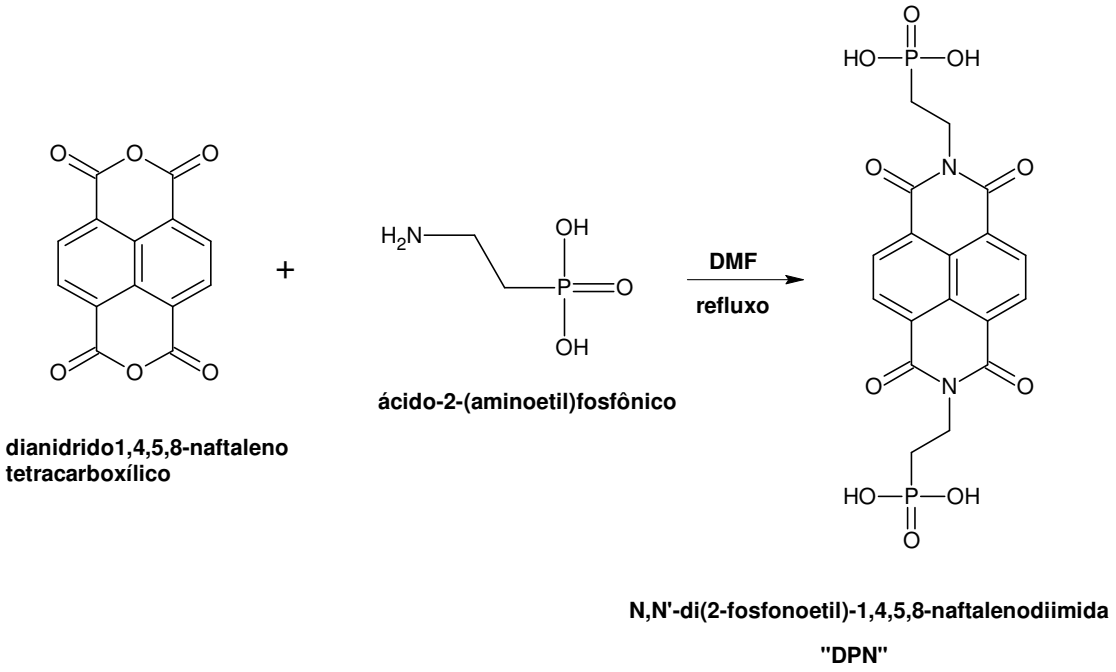
Para a síntese do Composto 2 ou DC4 (Esquema 3.3), foi adicionado o Composto 1 com 0,7 mL de 1-bromobutano (excesso de 6 vezes em mol) em um balão de 50 mL contendo 10 mL de acetonitrila como solvente, o qual foi mantido sob refluxo por um período de 12 h à 70 °C. Após este período, o precipitado amarelo obtido foi filtrado, lavado com acetonitrila gelada e seco em estufa a 70 °C.



Esquema 3.3: Reação entre o Composto 1 e 1-Bromobutano para a síntese do Composto 2 ("DC4").

3.3.1.2. Síntese do Composto N,N´-di(2-fosfonoetil)-1,4, 5,8-naftalenodiimida (DPN)

O procedimento para a síntese da DPN (Esquema 3.4) foi realizado conforme descrito na literatura [Rodrigues et al 1999 e Rodrigues et al 2000]. Para tal procedimento, foi adicionado 271,7 mg (1 mmol) de dianidrido- 1,4,5,8- naftataleno tetracarboxílico e 750 mg de ácido 2-aminoetilfosfônico (excesso em mol de 4 vezes) em um balão de 50 mL contendo dimetilformamida (DMF), como solvente, sob refluxo por 24 horas. Após este período, ao produto bruto foi adicionada uma solução de ácido clorídrico diluída, seguindo a filtração em funil sinterizado, posteriormente lavou-se com etanol, e finalmente, o precipitado verde escuro foi colocado para secar em estufa a 70 °C. O produto obtido foi utilizado sem purificação.



Esquema 3.4: Reação entre o dianidrido-1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico e o ácido-2-(aminoetil)fosfônico para a síntese do DPN.

3.3.2. Interação da DC4 com Surfactantes

3.3.2.1. Interação da DC4 com SDS na presença de ditionito de sódio

Em um erlemeyer, preparou-se 50 mL de uma solução de SDS 10 mM (2,7 mmoles) em pH 8 (Na_2HPO_4 0,2 M / Ácido cítrico 0,1 M – Tampão Mcllvaine com força iônica 1,14 M) seguindo a adição de 95 mg de ditionito de sódio (2,9 mmol). Posteriormente foi adicionado ao erlenmeyer 5 mL de uma solução aquosa contendo 128 mg de DC4 (1 mmol).

3.3.2.2. Interação da DC4 com SDS na ausência de ditionito de sódio

Para investigar a interação de DC4 e SDS foram utilizados diferentes protocolos, os quais são apresentados segundo a ordem experimental:

3.3.2.3. Interação da DC4 com SDS em solução tampão Mcllvaine

Em uma cubeta contendo 80 µL de uma solução estoque 1 mM da sonda DC4 ($4x10^{-5}$ M) em água bidestilada foram adicionadas 1920 µL de uma solução tampão pH 8 (Na_2HPO_4 0,2 M / Ácido cítrico 0,1 M – Tampão Mcllvaine com força iônica 1,14 M) seguindo a adição de alíquotas sucessivas de uma solução estoque 1 mM de SDS tampão pH 8 (contendo $4x10^{-5}$ M de DC4, para corrigir a concentração da DC4).

3.3.2.4. Interação da DC4 com Citrato Trissódico

Em uma cubeta contendo 20 µL de uma solução estoque 1 mM da sonda DC4 ($1x10^{-5}$ M) em água bidestilada foram adicionadas 1920 µL de água bidestilada. Pesou-se a cubeta, e na sequencia foram adicionadas alíquotas sucessivas de citrato trissódico sólido. Após cada adição do citrato trissódico, pesou-se a cubeta para quantificar a massa adicionada.

3.3.2.5. Interação da DC4 com SDS em solução aquosa

Em uma cubeta contendo 80 µL de uma solução estoque 1 mM da sonda DC4 ($4x10^{-5}$ M) em água bidestilada foram adicionadas 1920 µL de água bidestilada seguindo a adição de alíquotas sucessivas de uma solução estoque 1 mM de SDS em água bidestilada (contendo $4x10^{-5}$ M de DC4, para corrigir a concentração da DC4).

3.3.2.6. Interação da DC4 com SDS em solução aquosa no tubo cônico

Diversas soluções contendo diferentes razões molares de [SDS]/[DC4] foram preparadas conforme o protocolo a seguir: Em cada tubo cônico (tubo Falcon) de 25 mL contendo 1000 µL de uma solução estoque 1 mM de DC4 (0,2 mM) em água bidestilada foi adicionado um determinado volume de uma solução estoque 10 mM de SDS em água bidestilada e avolumado com água bidestilada para 5000 µL. A Tabela 3.1 apresenta os volumes adicionados de DC4, SDS e água e as concentrações de DC4 e SDS para o preparo da solução aquosa contendo DC4 e SDS. As soluções contidas nos tubos cônicos foram mantidas por um período de 24 horas a temperatura ambiente. Após este período, verificou-se a formação de um precipitado tênue de coloração branca no interior do tubo. Os tubos foram

colocados em um banho a 30 °C por 2 horas, e na sequencia as soluções foram centrifugadas por 3 min. Em uma cubeta de quartzo contendo 1500 µL de água bidestilada foi adicionada uma alíquota de 500 µL solução sobrenadante. A concentração final de DC4 no interior da cubeta era 5 x 10^{-5} M.

Tabela 3.1: Concentração molar de DC4 e SDS, razão molar entre SDS e DC4 e volume de DC4, de SDS e água bidestilada presente nos tubos cônicos.

Tubo	[DC4] (M)	[SDS] (M)	[SDS]/[DC4]	Volume DC4 (µL)	Volume SDS (µL)	Volume Água (µL)
1	2,00E-04	0,00E+00	0	1000	0	4000
2	2,00E-04	1,00E-04	0,5	1000	50	3950
3	2,00E-04	2,00E-04	1	1000	100	3900
4	2,00E-04	3,00E-04	1,5	1000	150	3850
5	2,00E-04	4,00E-04	2	1000	200	3800
6	2,00E-04	5,00E-04	2,5	1000	250	3750
7	2,00E-04	6,00E-04	3	1000	300	3700
8	2,00E-04	7,00E-04	3,5	1000	350	3650
9	2,00E-04	8,00E-04	4	1000	400	3600
10	2,00E-04	9,00E-04	4,5	1000	450	3550
11	2,00E-04	1,00E-03	5	1000	500	3500
12	2,00E-04	1,10E-03	5,5	1000	550	3450
13	2,00E-04	1,20E-03	6	1000	600	3400
14	2,00E-04	1,30E-03	6,5	1000	650	3350
15	2,00E-04	1,40E-03	7	1000	700	3300
16	2,00E-04	1,50E-03	7,5	1000	750	3250
17	2,00E-04	1,60E-03	8	1000	800	3200
18	2,00E-04	1,70E-03	8,5	1000	850	3150
19	2,00E-04	1,80E-03	9	1000	900	3100
20	2,00E-04	1,90E-03	9,5	1000	950	3050
21	2,00E-04	2,00E-03	10	1000	1000	3000
22	2,00E-04	2,40E-03	12	1000	120	3880
23	2,00E-04	2,80E-03	14	1000	140	3860
24	2,00E-04	3,60E-03	18	1000	180	3820
25	2,00E-04	4,00E-03	20	1000	2000	2000
26	2,00E-04	4,40E-03	22	1000	220	3780
27	2,00E-04	4,80E-03	24	1000	240	3760
28	2,00E-04	5,60E-03	28	1000	280	3720
29	2,00E-04	6,00E-03	30	1000	3000	1000
30	2,00E-04	6,40E-03	32	1000	320	3680
31	2,00E-04	6,80E-03	34	1000	340	3660
32	2,00E-04	7,60E-03	38	1000	380	3620
33	2,00E-04	8,00E-03	40	1000	4000	0

3.3.2.7. Interação da DC4 com BRIJ-35

Em uma cubeta contendo 80 µL de uma solução estoque 1 mM da naftaleno diimida DC4 (4 x 10^{-5} M) em água bidestilada foram adicionadas alíquotas sucessivas de uma solução estoque 2 mM de Brij- 35 em água bidestilada (contendo 4 x 10^{-5} M de DC4, para corrigir a concentração da DC4).

3.3.2.8. Interação da DC4 com CTACl

Em uma cubeta contendo 80 µL de uma solução estoque 1mM da naftaleno diimida DC4 (4 x 10^{-5}M) em água bidestilada e 1920 µL de tampão pH 8 (Na_2HPO_4 0,2 M / Ácido cítrico 0,1 M – Tampão Mcllvaine com força iônica 1,14 M), seguindo da adição de sucessivas alíquotas de uma solução estoque 1 mM de CTACl em tampão pH 8.

3.3.3. Interação da DPN com CTABr

A interação da DPN com CTABr em solução tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM realizada em tubo cônico. Diversas soluções contendo diferentes razões molares de [CTABr]/[DPN] foram preparadas conforme o protocolo a seguir: Em cada tubo cônico (tubo Falcon) de 25 mL contendo 300 µL de uma solução estoque 3,4 x 10^{-4} M de DPN (concentração final 3,4 x 10^{-4} M) foi adicionado um determinado volume de uma solução estoque 1 x 10^{-3} M de CTABr e avolumado com solução tampão fosfato 0,05 M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM para 3000 µL. As soluções estoques de DPN e CTABr foram previamente preparadas em solução tampão acetato 0,05 M pH 4,4com força iônica 15,2 mM. A Tabela 3.2 apresenta o volume de DPN, CTABr e tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força

iônica 15,2 mM e as concentrações de DC4 e CTABr para o preparo da solução. As soluções contidas nos tubos foram mantidas por um período de 24 horas a temperatura ambiente. Após este período, os tubos foram colocados em um banho a 30 °C por 2 horas, e na sequencia as soluções foram centrifugadas por 3 minutos para forçar a precipitação. Neste caso, não houve formação de precipitado. Para coletar os espectros UV/VIS, foi adicionada uma alíquota de 200 µL solução sobrenadante em uma cubeta de quartzo contendo 1800 µL de solução tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM. A concentração final de DC4 no interior da cubeta é $3,4x10^{-5}$ M.

Tabela 3.2: Concentração molar de DPN e CTABr, razão molar entre CTABr e DPN e volume de DPN, CTABr e tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM.

Tubo	[DPN] (M)	[CTABr] (M)	[CTABr]/[DPN]	Vol. DPN (µL)	Vol. CTABr (µL)	Vol. Tampão acetato pH 4,4 (µL)
1	3,40E-04	0,00E+00	0	300	0	2700
2	3,40E-04	1,67E-06	4,90E-03	300	5	2695
3	3,40E-04	2,50E-06	7,35E-03	300	7,5	2692,5
4	3,40E-04	3,33E-06	9,80E-03	300	10	2690
5	3,40E-04	4,67E-06	1,37E-02	300	14	2686
6	3,40E-04	6,00E-06	1,76E-02	300	18	2682
7	3,40E-04	7,33E-06	2,16E-02	300	22	2678
8	3,40E-04	8,67E-06	2,55E-02	300	26	2674
9	3,40E-04	1,00E-05	2,94E-02	300	30	2670
10	3,40E-04	1,13E-05	3,33E-02	300	34	2666
11	3,40E-04	1,27E-05	3,73E-02	300	38	2662
12	3,40E-04	1,40E-05	4,12E-02	300	42	2658
13	3,40E-04	3,40E-05	0,1	300	102	2598
14	3,40E-04	5,10E-05	0,15	300	153	2547
15	3,40E-04	6,80E-05	0,2	300	204	2496
16	3,40E-04	8,50E-05	0,25	300	255	2445
17	3,40E-04	1,02E-04	0,3	300	306	2394
18	3,40E-04	1,19E-04	0,35	300	357	2343
19	3,40E-04	1,36E-04	0,4	300	408	2292
20	3,40E-04	1,53E-04	0,45	300	459	2241
21	3,40E-04	1,70E-04	0,5	300	510	2190

3.3.4. Preparação da mistura sólida para ensaios de microscopia.

3.3.4.1. Preparação da mistura sólida contendo DC4 e ditionito de sódio.

Em uma lâmina de vidro foi adicionada, separadamente, uma ponta de espátula da sonda DC4 e uma ponta de espátula de ditionito de sódio, ambos em sua forma sólida. Posteriormente os dois compostos foram misturados sobre a lâmina, e foi adicionado 20 µL da solução tampão fosfato 0,01 M pH 8,0 com força iônica 273 mM sobre esta mistura.

3.3.4.2. Preparação da mistura sólida contendo DC4 e citrato trissódico.

Conforme descrito no item 3.3.2.4., foi adicionado em uma cubeta 20 µL de uma solução estoque 1 mM da sonda DC4 ($1x10^{-5}$ M) em água bidestilada, e 1920 µL de água bidestilada. Posteriormente foram adicionadas diferentes alíquotas sucessivas de citrato trissódico sólido. Após cada adição do citrato trissódico, a cubeta foi pesada e espectros de absorbância foram coletados até obter uma solução saturada. A solução sobrenadante foi retirada da cubeta, e uma alíquota do sólido residual contendo DC4 e citrato trissódico foi colocada sobre uma lâmina de vidro. Em seguida adicionou-se aproximadamente 20 µL de tampão fosfato 0,01 M pH 8,0 com força iônica 273 mM e uma pequena alíquota de ditionito de sódio.

3.3.4.3. Preparação do precipitado de DC4 e SDS.

Conforme descrito no item 3.3.2.6. foram preparadas diversas soluções contendo diferentes razões molares de [SDS]/[DC4] em tubos cônicos. Verificou-se a formação de um

precipitado, tênue de coloração branca, oriundo da interação entre a sonda DC4 e SDS. Após a centrifugação das soluções, a solução sobrenadante foi retirada para a obtenção de espectros de absorbância e uma pequena alíquota do precipitado foi colocada sobre uma lâmina de vidro, na qual posteriormente adicionou-se sequencialmente, 20 µL de solução tampão fosfato 0,01 M pH 8,0 com força iônica 273 mM e uma pequena alíquota de ditionito de sódio.

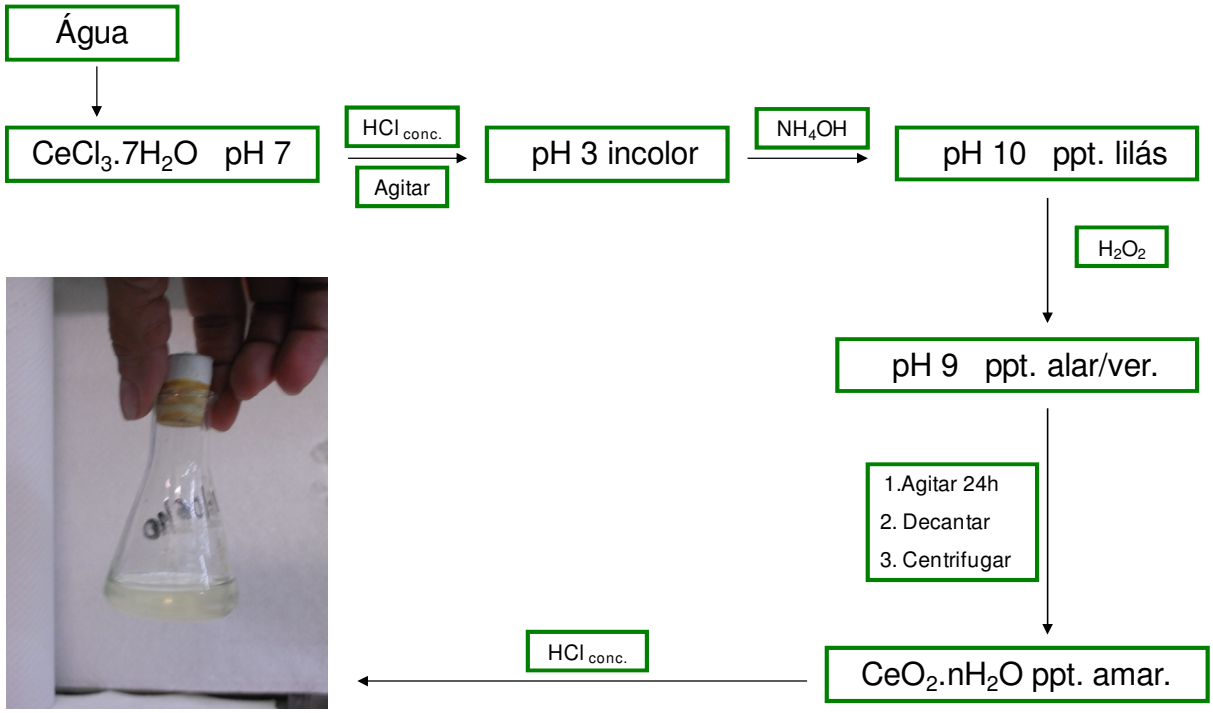
3.3.5. Preparação da amostra para Reflectância difusa.

Sobre uma lâmina de vidro foi adicionado 20 µL de uma solução estoque de DC4 (1 x 10^{-3} M) em tampão fosfato 0,01 M pH 8,0 com força iônica 273 mM. Posteriormente, foi adicionado 20 µL de uma solução de ditionito de sódio em tampão fosfato 0,01 M pH 8,0 com força iônica 273 mM. Para o preparo da solução de ditionito de sódio, borbulhou-se nitrogênio no interior da solução tampão fosfato 0,01 M pH 8,0 antes de adicionar o ditionito de sódio. Espectros de absorção da amostra de DC4 na ausência e na presença de ditionito de sódio foram coletados.

3.3.6. Preparação das nanopartículas de óxido de cério.

Para a preparação das nanopartículas de óxido de cério foi adicionado 3,0 g de cloreto de cério pentahidratado - $CeCl_3.7H_2O$ - (8,26 mM) e 1500 mL de água destilada em um béquer de 2 L. O béquer foi mantido sob vigorosa agitação magnética. Adicionou-se ácido clorídrico concentrado para assegurar a total solubilização do $CeCl_3.7\ H_2O$. A solução tornou-se transparente e límpida. Em seguida, adicionou-se 165 mL de NH_4OH (gota a gota) levando a precipitação do $Ce(OH)_3$. Durante esta adição lenta do NH_4OH, verificou-se que a

coloração da solução tornou-se amarela, seguindo para laranja e finalmente para coloração azulado/roxo. Esta mudança de coloração é consistente com os obtidos por [Chen et al. 2005]. Nesta etapa ocorre a formação do $Ce(OH)_4$ oriundo da oxidação do Ce^{+3} para o Ce^{+4} na presença de oxigênio do ambiente. Posteriormente foi adicionado ao béquer 165 mL de H_2O_2 e a coloração da solução tornou-se alaranjado/vermelho. O béquer foi mantido sob agitação magnética durante 24 horas. Após este período, o béquer foi mantido em repouso para decantar o precipitado obtido. O precipitado foi transferido para tubos cônicos, o qual foi lavado com água destilada e centrifugado exaustivamente até pH neutro. O precipitado obtido foi transferido para um erlenmeyer, sob agitação em banho ultra-sônico, ao qual foi adicionado gotas de ácido clorídrico concentrado, até obter uma solução coloidal amarelo-transparente. O esquema 1 apresenta o fluxograma de preparação das nanopartículas de óxido de cério.



Esquema 3.1: Fluxograma da preparação das nanopartículas de óxido de cério.

3.3.7. Preparação do Material Organo - Híbrido $DC4_{RED}$-CeO_2

Em um erlemeyer de 125 mL contendo 55 mL de uma solução tampão pH 8,0 (Ácido Cítrico 25 mM / Na_2HPO_4 25 mM / Ácido Bórico 25 mM – força iônica 218 mM) foi adicionado, sob agitação, na seguinte ordem: 5,5 mL de uma solução contendo nanopartículas de óxido de cério (0,61 mmol), 58,3 mg de ditionito de sódio (0,34 mmol) e finalmente 126,8 mg da DC4 (0,19 mmol). Retirou-se uma alíquota de 20 µL da solução contendo o material organo-híbrido que foi adicionada em uma cubeta contendo 2980 µL de solução tampão (Ácido Cítrico 25 mM / Na_2HPO_4 25 mM / Ácido Bórico 25 mM) com diferentes valores de pH para a realização de espectros de UV/VIS e fluorescência.

4. Resultados e Discussão

4.1. Caracterização das Diimidas Aromáticas

4.1.1. Caracterização Estrutural da DC4.

Conforme materiais e métodos, a sonda fluorescente DC4 foi obtida em 2 etapas: Etapa 1 – Síntese do Composto 1 (N,N'-(N,N'-dimetilenodiamina)-1,4,5,8-dinaftalimida) através da reação entre o dianidrido-1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico e a N,N'-dimetiletilenodiamina em banho ultrasônico (método sonoquímico ou cavitação acústica) [Triboni et al. 2004]. O método sonoquímico foi utilizado com sucesso na solubilização do dianidrido-1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico em meio aquoso. De acordo com a Figura 4.1, observa-se que a solubilização do dianidrido-1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico em meio aquoso, neste caso, é função do tempo, e que ao final de 4 horas a solubilização é total; levando a formação de um precipitado laranja referente ao produto desejado (composto 1).

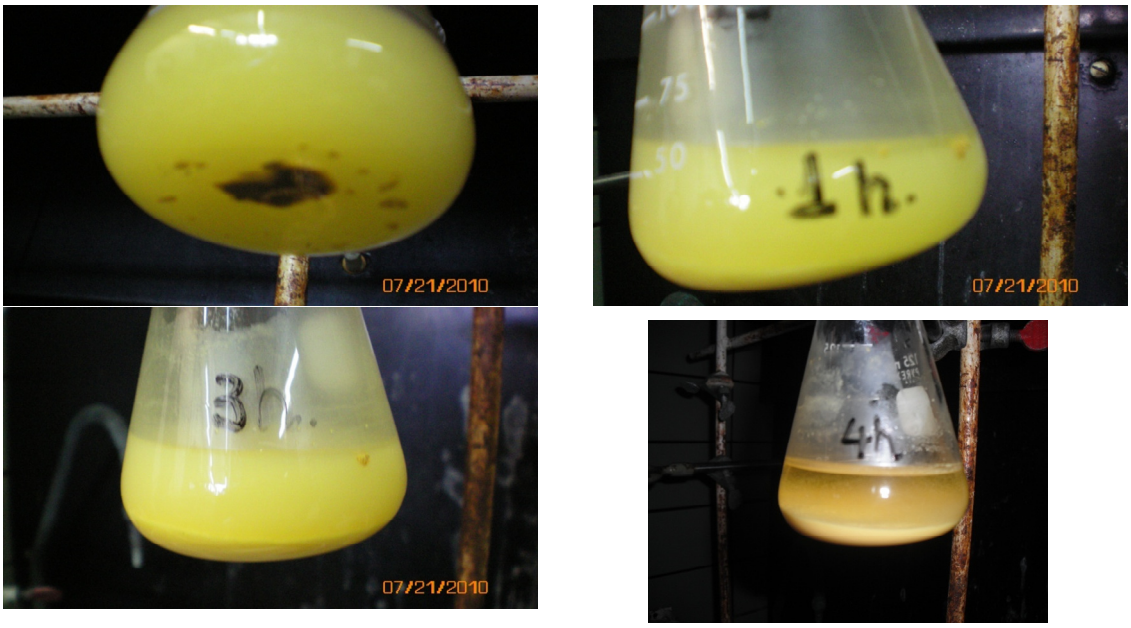


Figura 4.1: Imagem da síntese do Composto 1 em função do tempo de reação.

O Composto 1 foi caracterizado por:

1. H-RMN ($CDCl_3$, ppm): 2,3(singlete, 12H, N-CH_3), 2,6 (triplete,4H, CH_2), 4,3 (triplete, 4H, N(imida)-CH_2), 8,7 (singlete, 4H, Aromático).
2. EM m/z (%): 408 M^+, 377,249,153,58.
3. IR (KBr) ν(cm^{-1}): 3078, 2821,2771, 1700, 1663, 1450, 1349, 1243, 1070.
4. Análise Elementar: Calculado (%) C 64,69; H 5,92; N 13,72 e Encontrado: C 64,62; H 5,89; N 13,77.

Etapa 2 - Síntese de DC4 (N, N'-(N, N-dimetiletileno-N'-butil)-1, 4, 5,8-naftalenodiimida) através da reação entre o Composto 1 e o brometo de butila sob refluxo.

O Composto 2 (DC4) foi caracterizado por:

1. H-RMN (D_2O, ppm): 1,0(tripleto, 6H, CH_3), 1,5 (sexteto,4H, CH_2), 2,0 (quinteto, CH_2),3,4 (singlete, 12H,CH_3), 3,6 (tripleto, 4H, CH_2) ,3,7 (tripleto, 4H, CH_2), 8,8 (singleto, 4H, Aromático).

2. EM m/z (%): 261 M^{+2}.
3. IR (KBr) $\nu(cm^{-1})$: 2970, 2821, 1704, 1665, 1450, 1349, 1243, 1070.
4. Análise Elementar: Calculado (%) C 52,80; H 6,20; N 8,21, Br 23,42, O 9,38. Encontrado: C 52,80; H 6,20; N 8,20.

4.1.2. Caracterização Estrutural da DPN.

A sonda N,N´-di(2-fosfonoetil)-1,4, 5,8-naftalenodiimida (DPN) foi caracterizada por:

1. IR (KBr) $\nu(cm^{-1})$: 3478, 2272,1701, 1657, 1580, 1455, 1383, 1343, 954,768.

Estas bandas de absorção estão de acordo com as obtidas por Rodrigues [Rodrigues et al 1999 e Rodrigues et al 2000].

4.1.3. Caracterização Fotofísica da DC4

Os espectros de absorção e emissão de fluorescência da DC4 em água estão apresentados na Figura 4.2. Conforme o espectro de absorção da DC4 observa-se a presença de bandas vibracionais estruturadas centradas em (λ_1) 381 nm, (λ_2) 360 nm e um ombro por volta de (λ_3) 345 nm; e no espectro de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc.}$ 360 nm) observa-se presença de bandas vibracionais estruturadas em (λ'_1) 391 nm, (λ'_2) 412 nm e um ombro por volta de (λ'_3) 435 nm. Ambos os espectros mantêm a relação imagem especular com deslocamento Stokes de 10 nm. A presença de bandas vibracionais estruturadas e o pequeno deslocamento Stokes são características de cromóforos rígidos mostrando que o solvente, neste caso a água, não solvata a parte cromofórica da DC4.

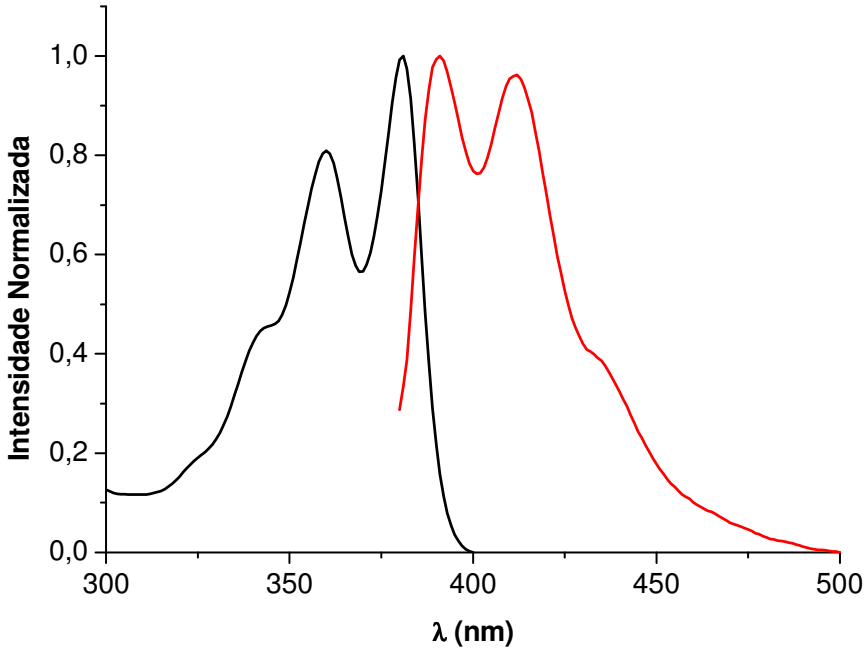


Figura 4.2: Espectros de Absorção (esquerda) e Emissão ($\lambda_{exc.}$ 360 nm) de Fluorescência (direita) da DC4 em água nas seguintes concentrações $2{,}9x10^{-5}$ M e $1x10^{-5}$ M, respectivamente.

O espectro de absorção da DC4 em água não sofreu alteração, independente do aumento da concentração de DC4, conforme Figura 4.3. O gráfico de Lambert-Beer da DC4, Figura 4.4, em água apresenta linearidade entre $1{,}0x10^{-5}$ até $5{,}8x10^{-5}$M. Esta linearidade indica que a DC4 não apresenta nenhum tipo de agregação no estado fundamental. A ausência de agregação da DC4 é esperada já que a mesma possui 2 cargas positivas ligadas no substituinte do anel imídico, que exercem repulsão eletrostática entre si evitando agregação. Entretanto, dados da literatura mostram a auto-agregação, através de fortes interações eletrônicas, de uma diimida funcionalizada no nitrogênio com 18 carbonos na cadeia alifática [Castaldelli et al 2011]. Os valores de absortividade molar (ε_{381} 27.613 $M^{-1}.cm^{-1}$ e ε_{360} 22.016 $M^{-1}.cm^{-1}$) são característicos de transição π,π^*. Com relação ao espectro de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc.}$ 360 nm) da DC4 em água (Figura 4.5), observa-se que em concentrações na faixa de $1{,}0x10^{-5}$ a $2{,}9x10^{-5}$ M a intensidade das bandas centradas em 391 e 412 são

praticamente iguais; ao passo que em concentrações na faixa de $6{,}6x10^{-5}$ a $2x10^{-4}$ M a intensidade da banda centrada em 391 torna-se inferior a banda centrada em 412 nm. Neste caso, o aumento da intensidade de fluorescência da banda centrada em 412 nm é compreendido como Efeito de Filtro Interno, já que o espectro de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc.}$ 340 nm) da DC4 em água com concentração igual a $2x10^{-4}$ M (espectro não apresentado) mostra que a intensidade da banda centrada em 391 nm é maior que a banda centrada em 412 nm. Este Efeito de Filtro Interno, também conhecido como Migração Radiativa, ocorre devido à sobreposição espectral entre absorção e fluorescência. Essa sobreposição favorece uma considerável auto-absorção de parte da emissão fluorescente. A auto-absorção, ou filtro interno, reduz a intensidade das bandas vibrônicas do espectro de fluorescência. Os efeitos de absorção podem ser minimizados ao utilizar soluções diluídas e reduzida largura de fenda possível. Deste modo é adequado inferir que a DC4 em água não apresentou nenhum tipo de interação no estado excitado.

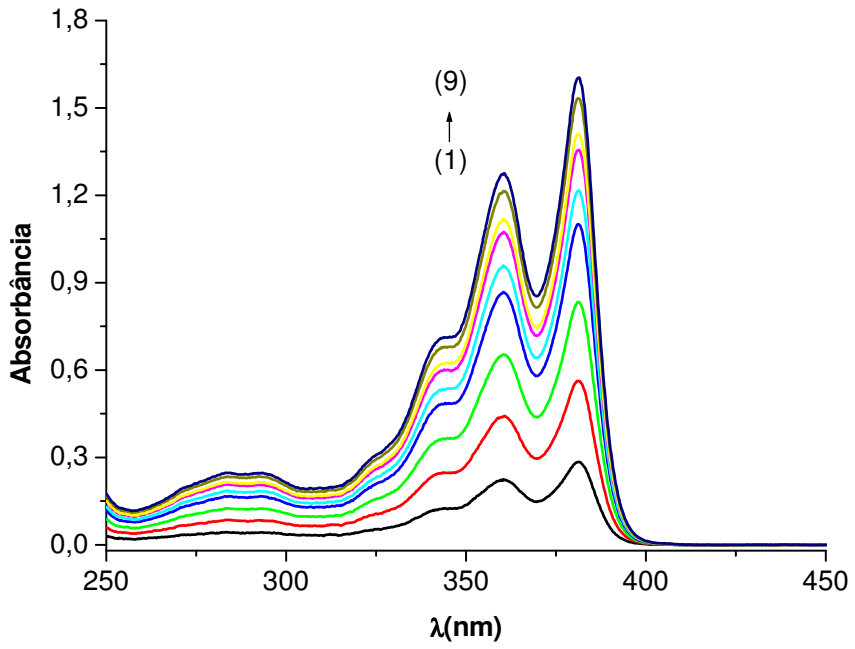


Figura 4.3: Espectro de Absorção da sonda DC4, em água, nas seguintes concentrações molares (1) $1{,}0x10^{-5}$, (2) $2{,}0x10^{-5}$, (3) $2{,}9x10^{-5}$, (4) $3{,}9\ x10^{-5}$, (5) $4{,}3\ x10^{-5}$, (6) $4{,}8\ x10^{-5}$, (7) $5{,}1\ x10^{-5}$, (8) $5{,}5\ x10^{-5}$, (9) $5{,}8\ x10^{-5}$ M.

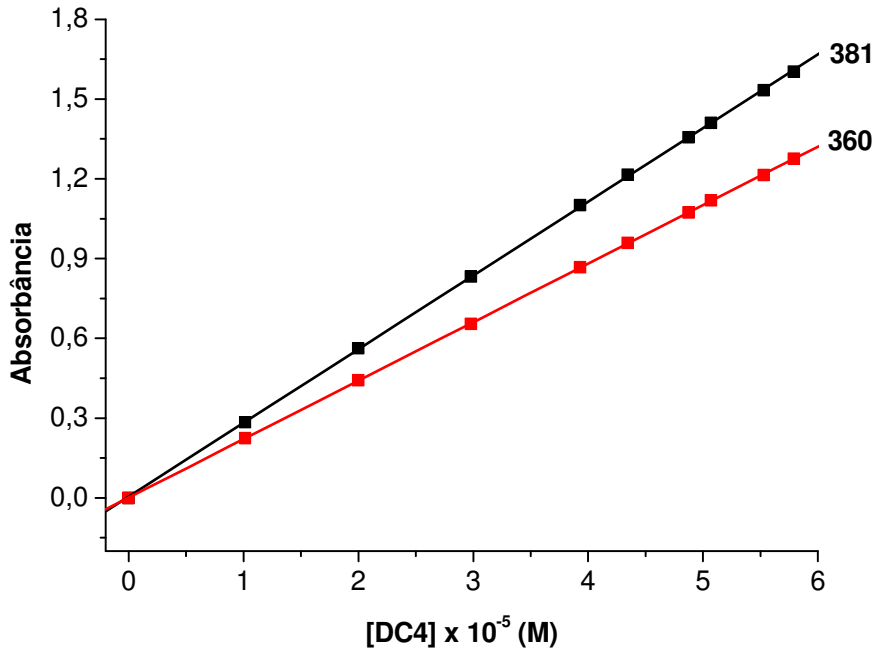


Figura 4.4: Representação Gráfica da Lei de Lambert-Beer para a DC4 em água.

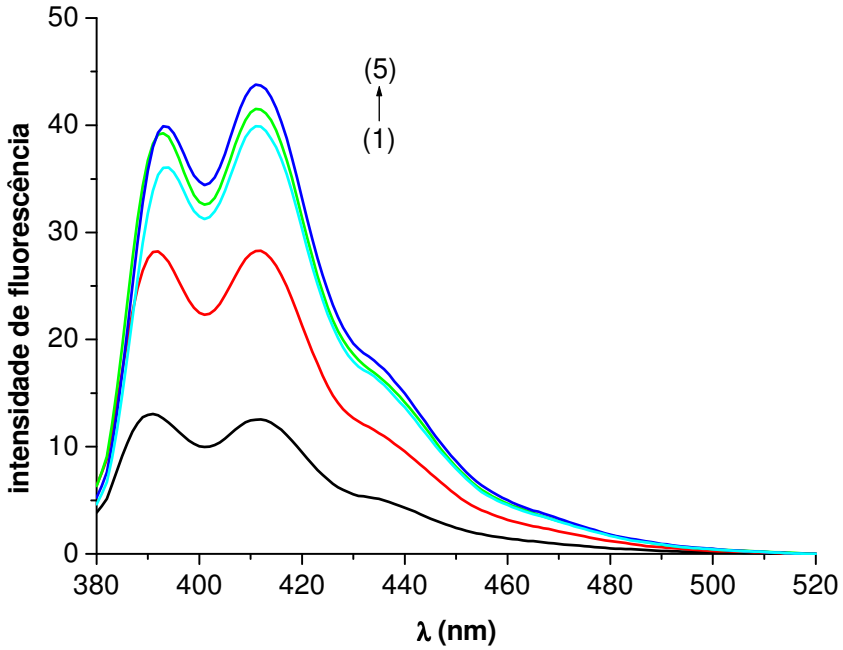


Figura 4.5: Espectro de Emissão ($\lambda_{exc.}$360nm) de Fluorescência da DC4 em água em função da concentração molar (1) 1,0 x10^{-5}, (2) 2,9 x10^{-5}, (3) 6,6 x10^{-5}, (4) 1,3 x10^{-4} e (5) 2 x10^{-4} M.

Conforme o espectro de absorção da DC4 em etanol (Figura 4.6) observa-se a presença de bandas vibracionais estruturadas centradas em (λ_1) 377 nm (ε 26.924 $M^{-1}.cm^{-1}$), (λ_2) 357 nm (ε 21.921 $M^{-1}.cm^{-1}$) e um ombro por volta de (λ_3) 340 nm. Para concentrações de DC4 na faixa de 1,02 $x10^{-5}$ e 5,29 $x10^{-5}$ M em etanol, a sonda DC4 apresenta linearidade (Figura 4.7) indicando a ausência de agregação da DC4. Com relação ao espectro de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc.}$ 360 nm) da DC4 em etanol (Figura 4.18) observa-se presença de bandas vibracionais estruturadas em (λ'_1) 384nm, (λ'_2) 404nm e um ombro por volta de (λ'_3) 435nm. Entretanto, observa-se que com o aumento da concentração da DC4, a intensidade da banda centrada em 384 nm torna-se menor que a intensidade da banda centrada em 404 nm. Esta diminuição da intensidade da banda vibrônica centrada em 384 nm é resultado auto-absorção de parte da emissão fluorescente em virtude da sobreposição espectral entre absorção e emissão (Efeito Filtro Interno). Deste modo, pode-se inferir a ausência de agregação da DC4 em etanol.

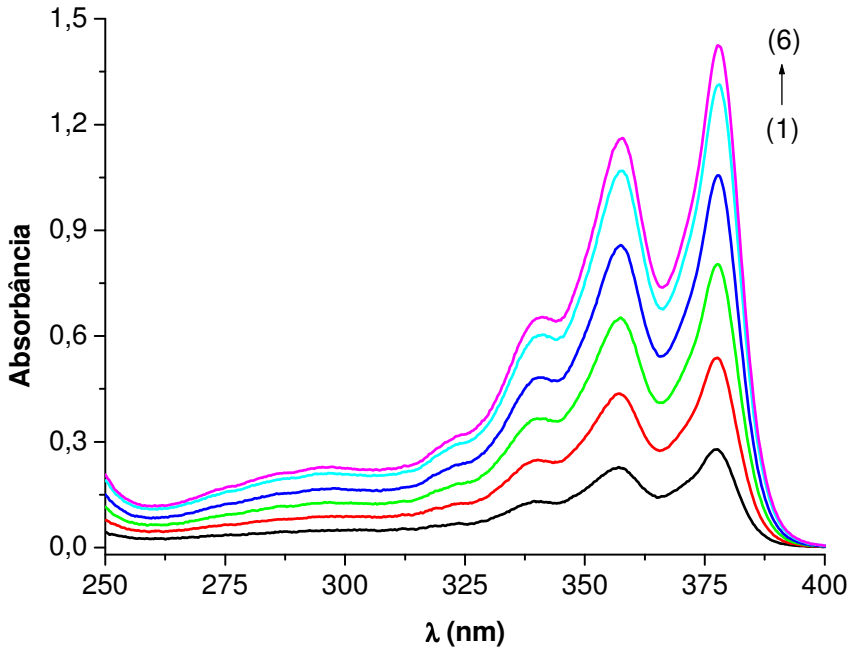


Figura 4.6: Espectro de Absorção da DC4 em etanol em função da concentração molar (1) 1,02 x 10^{-5}, (2) 2,0 x 10^{-5}, (3) 2,98 x 10^{-5}, (4) 3,93 x 10^{-5}, (5) 4,86 x 10^{-5} e (6) 5,29 x 10^{-5}M.

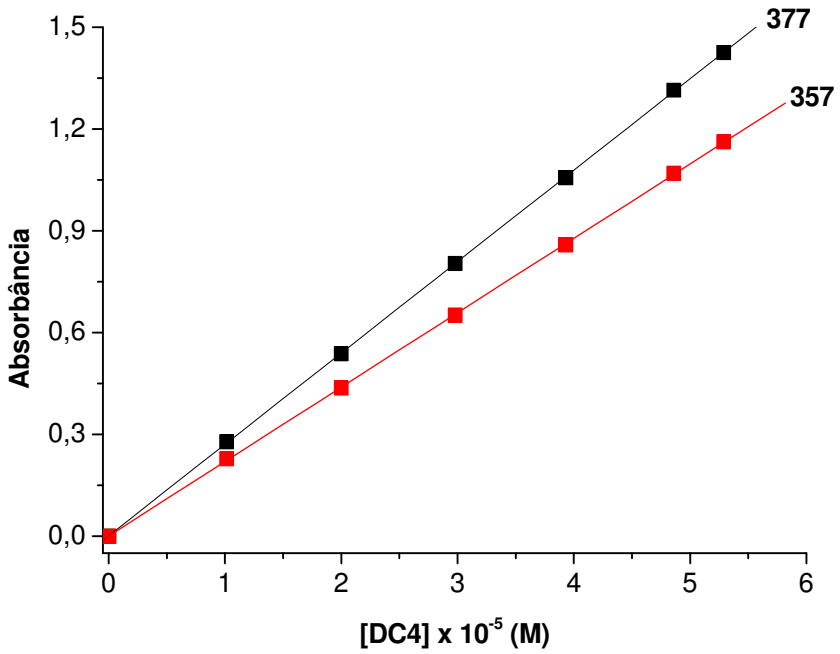


Figura 4.7: Representação Gráfica da Lei de Lambert-Beer para a DC4 em etanol.

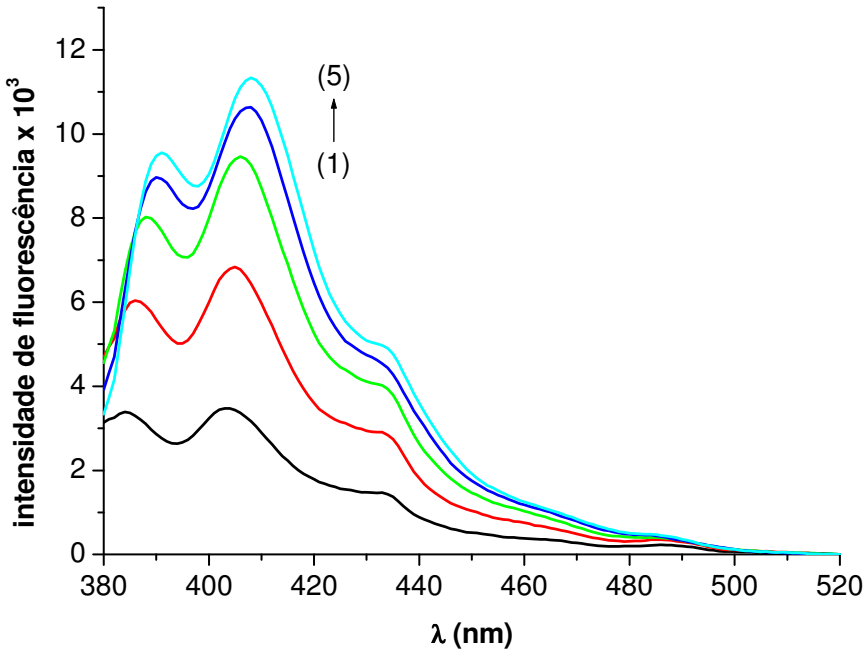


Figura 4.8: Espectro de Emissão ($\lambda_{exc.}$360nm) de Fluorescência da DC4 em etanol em função da concentração molar (1) 1,0e-5, (2) 2,9e-5, (3) 6,6e-5, (4) 1,3e-4 e (5) 2e-4 M.

Com relação ao comportamento da DC4 em acetonitrila observa-se a presença de bandas vibracionais estruturadas centradas em (λ_1) 376 nm (ε 28243 $M^{-1}.cm^{-1}$), (λ_2) 356 nm (ε 22.260 $M^{-1}.cm^{-1}$) e um ombro por volta de (λ_3) 340 nm, conforme Figura 4.9. Para concentrações de DC4 em acetonitrila na faixa de 1,01 x 10^{-5} até 5,79 x 10^{-5} M, verifica-se que a DC4 segue a lei de Lambert-Beer (Figura 4.10), ou seja, a DC4 não apresenta nenhum tipo de agregação. Com relação ao espectro de emissão de fluorescência da DC4 em acetonitrila, observa-se a presença das bandas vibracionais estruturadas em (λ'_1) 384 nm, (λ'_2) 404 nm e um ombro por volta de (λ'_3) 430 nm no espectro de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc.}$ 360 nm) (Figura 4.11). Entretanto a diminuição da intensidade da banda centrada em 384 nm com o concomitante aumento da banda centrada em 404 nm é devido ao efeito de filtro interno. Portanto, pode-se concluir que a DC4 não apresenta agregação em acetonitrila.

De modo geral, o comportamento da DC4 em etanol e acetonitrila foram semelhantes aos obtidos em água.

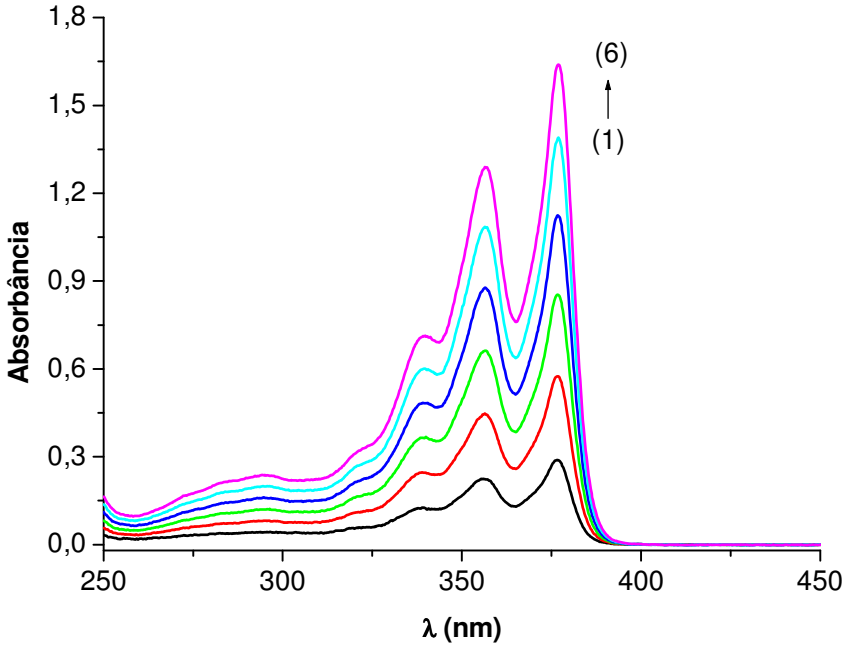


Figura 4.9: Espectro de Absorção da DC4 em acetonitrila em função da concentração molar (1) 1,01e-5, (2) 2,0e-5, (3) 2,98e-5, (4) 3,93e-5, (5) 4,88e-5 e (6) 5,79e-5M.

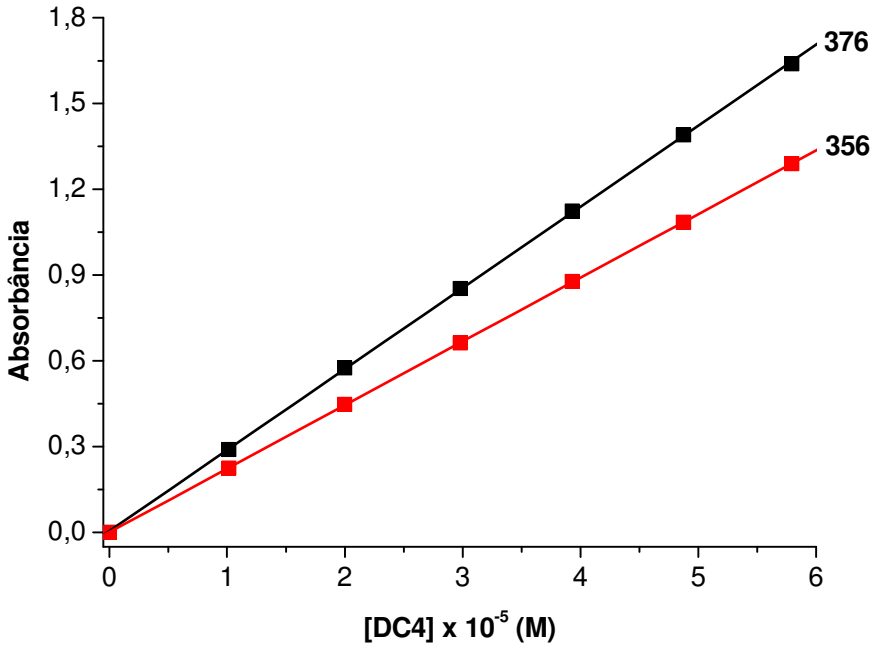


Figura 4.10: Representação Gráfica da Lei de Lambert-Beer para a DC4 em acetonitrila.

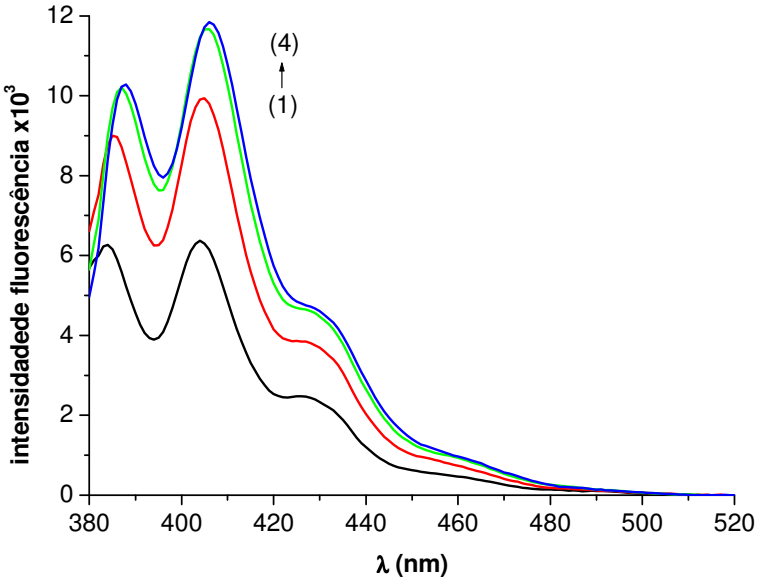


Figura 4.11: Espectro de Emissão ($\lambda_{exc.}$360 nm) de Fluorescência da DC4 em acetonitrila em função da concentração: (1) 2,9e-5, (2) 6,6e-5, (3) 1,3e-4 e (4) 2e-4 M.

A partir dos dados obtidos acima, verifica-se que os valores de coeficiente de absortividade (ε) da DC4 para os três solventes são da ordem de grandeza de 10^4. Tais valores são característicos de transição do tipo π,π*, ou seja, provenientes de absorção de alta intensidade. Verifica-se também que com o aumento da polaridade do solvente (acetonitrila para água) houve deslocamento batocrômico (deslocamento para região de menor energia) de 6 nm para o comprimento de onda de absorção máxima (λ_1) [Turro et al 1967 and Baltrop et al 1978], confirmando a característica transição do tipo π,π*. Devido à alta polaridade da DC4 (2 cargas positivas ligadas no N do anel imídico) não foi possível utilizar solventes como acetona e isooctano. Os experimentos realizados por Aveline apresentaram deslocamento hipsocrômico para a molécula N,N´-bis(2,2-dimetoxietil)-1,4,5,8-naftalenodiimida em função do aumento da polaridade do solvente (benzeno, diclorometano, etil éter, acetona, acetonitrila e metanol) [Aveline et. al. 1997].

Embora a sonda DC4 não apresente nenhum grupo protonável, monitorou-se o comportamento espectroscópico da mesma em tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM e tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 com força iônica 273 mM. Em tampão acetato 0,05 M pH 4,4 força iônica 15,2 mM (Figura 4.12) observa-se a presença de bandas vibracionais estruturadas centradas em (λ_1) 381 nm (ε 29.224 $M^{-1}.cm^{-1}$), (λ_2) 361 nm (ε 22.897 $M^{-1}.cm^{-1}$) e um ombro por volta de (λ_3) 340 nm. Para concentrações na faixa de 1,02 x 10^{-5} até 4,15 x 10^{-5} M, a DC4 segue a lei de Lambert-Beer (Figura 4.13) indicando a ausência de agregação.

Utilizando tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 com força iônica 273 mM (Figura 4.14), observa-se a presença de bandas vibracionais estruturadas centradas em (λ_1) 382 nm (ε 22.523 $M^{-1}.cm^{-1}$), (λ_2) 360 nm (ε 20.378 $M^{-1}.cm^{-1}$) e um ombro por volta de (λ_3) 340 nm. Para concentrações na faixa de 1,07 x 10^{-5} até 5,20 x 10^{-5} M, a DC4 segue a lei de Lambert-Beer indicando a ausência de agregação, conforme Figura 4.15.

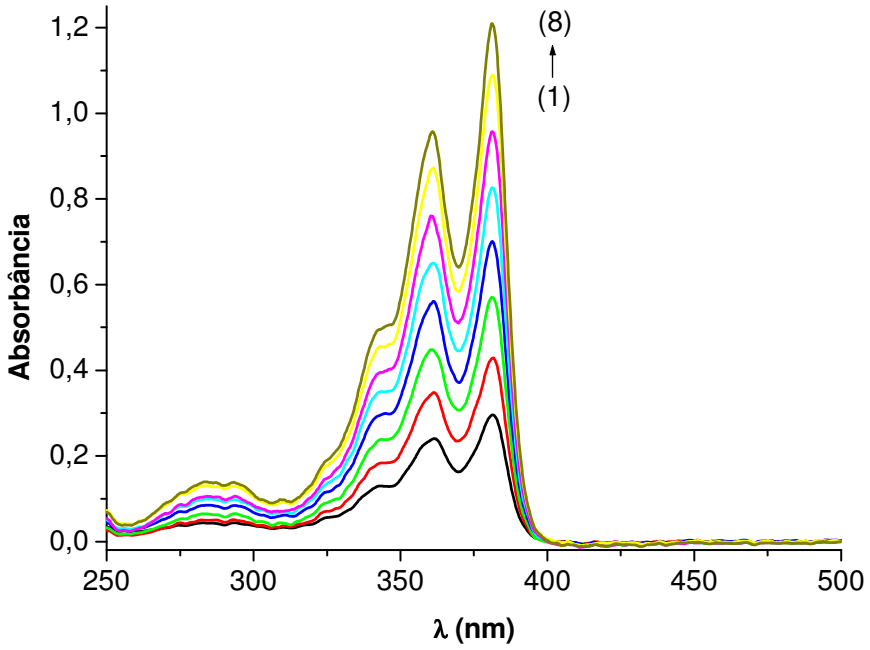


Figura 4.12: Espectro de Absorção da DC4 em tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM em função da concentração molar (1) 1,02 x 10^{-5}, (2) 1,51 x 10^{-5}, (3) 1,98 x 10^{-5}, (4) 2,44 x 10^{-5}, (5) 2,89 x 10^{-5} , (6) 3,23 x 10^{-5}, (7) 3,74 x 10^{-5} e (8) 4,15 x 10^{-5} M.

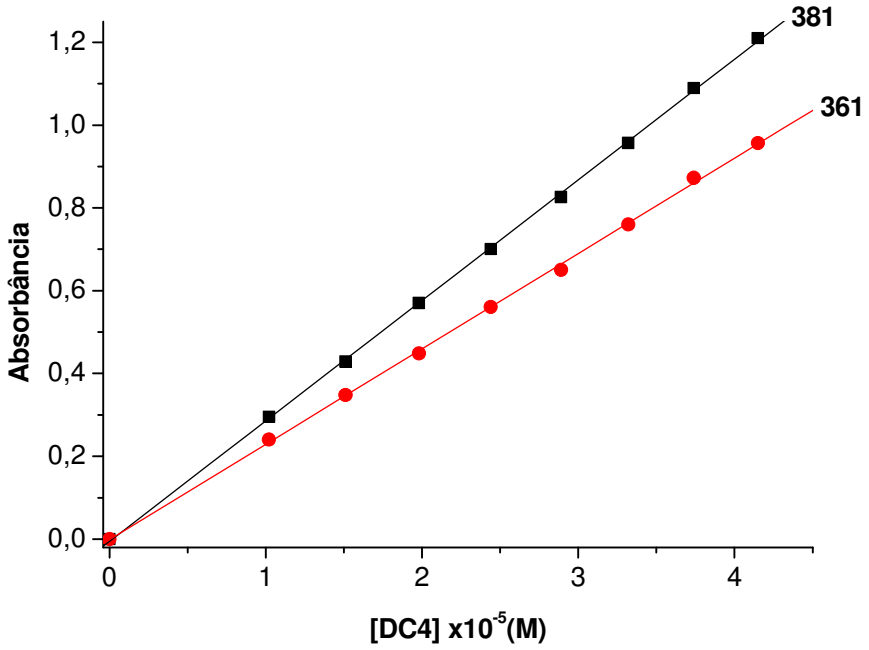


Figura 4.13: Representação Gráfica da Lei de Lambert-Beer para a DC4 em tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM.

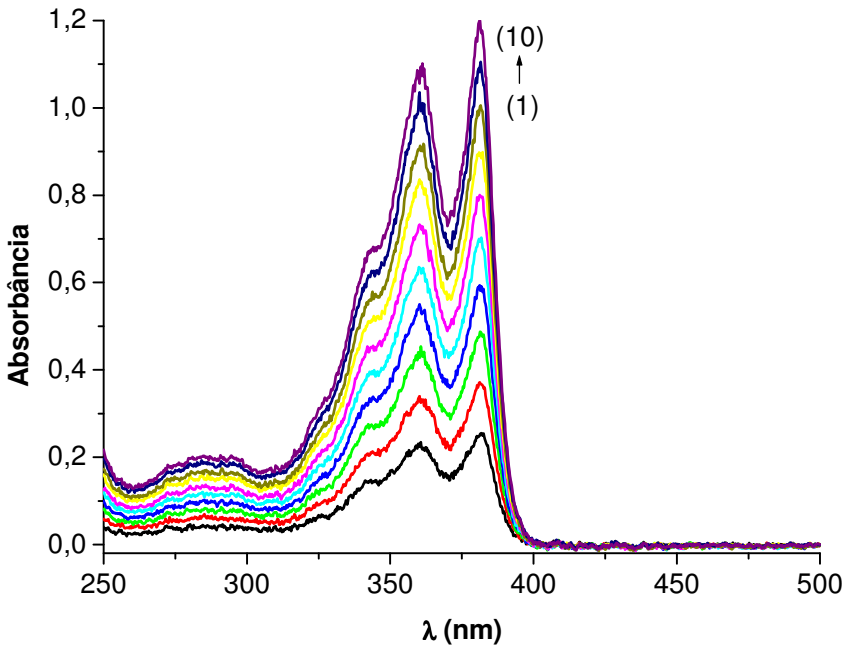


Figura 4.14: Espectro de Absorção da DC4 em tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 com força iônica 273 mM em função da concentração molar (1) 1,07 x 10^{-5}, (2) 1,81 x 10^{-5}, (3) 2,08 x 10^{-5}, (4) 2,57 x 10^{-5}, (5) 3,04 x 10^{-5} , (6) 3,49 x 10^{-5}, (7) 3,94 x 10^{-5} e (8) 4,37 x 10^{-5}, (9) 4,79 x 10^{-5} e (10) 5,20 x 10^{-5} M.

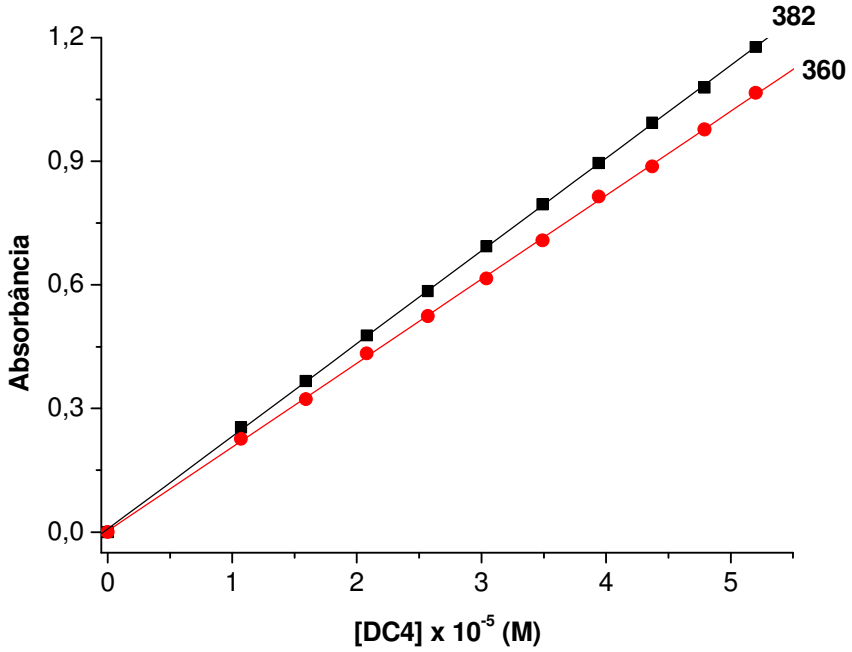


Figura 4.15: Representação Gráfica da Lei de Lambert-Beer para a DC4 em tampão fosfato 0,1M pH 8,0 com força iônica 273 mM.

A posição das bandas vibracionais da DC4 em água, em tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM e em tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 com força iônica 273 mM são praticamente idênticas, conforme Tabela 4.1, entretanto, observa-se uma diminuição do coeficiente de absortividade da DC4 em função do aumento de pH . Dados da literatura mostram que o coeficiente de absortividade da molécula N,N´-di(fosfonoetil)-1,4,5,8-naftalenodiimida (DPN) aumenta em função do aumento de pH [Rodrigues et. al. 1999]. A molécula DPN é carregada negativamente para valores de pH maior que 1,5.

Entretanto, é necessário ressaltar que a molécula DPN contêm duas cargas negativas em valores de pH acima de 6,7 e que a DC4 apresenta duas cargas positivas. Os dados obtidos para estas duas sondas sugerem que na presença de cargas opostas (sonda e tampão) verifica-se diminuição do coeficiente de absortividade e na presença de cargas iguais há aumento do coeficiente de absortividade. Este efeito de interação entre o tampão e o grupo cromofórico que afeta a absortividade da sonda necessita ser explorado com mais critério.

Tabela 4.1: Comprimentos de onda de absorção e emissão de fluorescência e coeficiente de absortividade da DC4 em diferentes solventes.

Solvente	**Absorção (nm)**		**Coef. Absort. ($M^{-1}.cm^{-1}$)**		**Emissão $_{(\lambda exc.\ 360nm)}$ (nm)**	
	λ_1	λ_2	ε_1	ε_2	λ_1	λ_2
água	381	360	27.613	22.016	391	412
etanol	377	357	26.924	21.921	384	404
acetonitrila	376	356	28.243	22.260	384	404
pH 4,4	381	361	29.224	22.897	ñ det.	ñ det.
pH 8,0	382	360	22.523	20.378	ñ det.	ñ det.

Ñ det. = não determinado

Considerando que moléculas derivadas de naftalenodiimidas são susceptíveis à hidrólise alcalina [Kim et al. 2008], foram obtidos espectros UV/Vis da DC4 em diferentes valores de pH, conforme Figura 4.16. A DC4 na presença de solução tampão (Ácido Cítrico 25 mM /Fosfato 25 mM /Ácido Bórico 25 mM) nos seguintes valores de pH: 3,9 e 6,8 apresenta bandas vibracionais bem resolvidas centradas em 381 e 360 nm e um ombro por volta de 345nm e a presença da banda estreita de alta energia (236nm). A presença desta banda de alta energia, atribuída a naftalenodiimida, também foi observada por Aveline [Aveline et al. 1997]. De acordo com dados obtidos por outros pesquisadores [Cuccovia et al. 2005 e Kim et al. 2008] pode-se concluir que a DC4 não sofreu hidrólise, nestes valores de pH, devido à presença das bandas vibracionais bem resolvidas pertinentes ás naftalenodiimidas. Entretanto com o aumento de pH (pH 11,6), observa-se a banda larga centrada em 308 nm e a banda estreita de alta energia em 229 nm atribuída à naftalenodiamida. A mudança de banda vibracional estruturada para uma banda sem resolução vibracional indica que houve hidrólise da naftalenodiimida em meio alcalino.

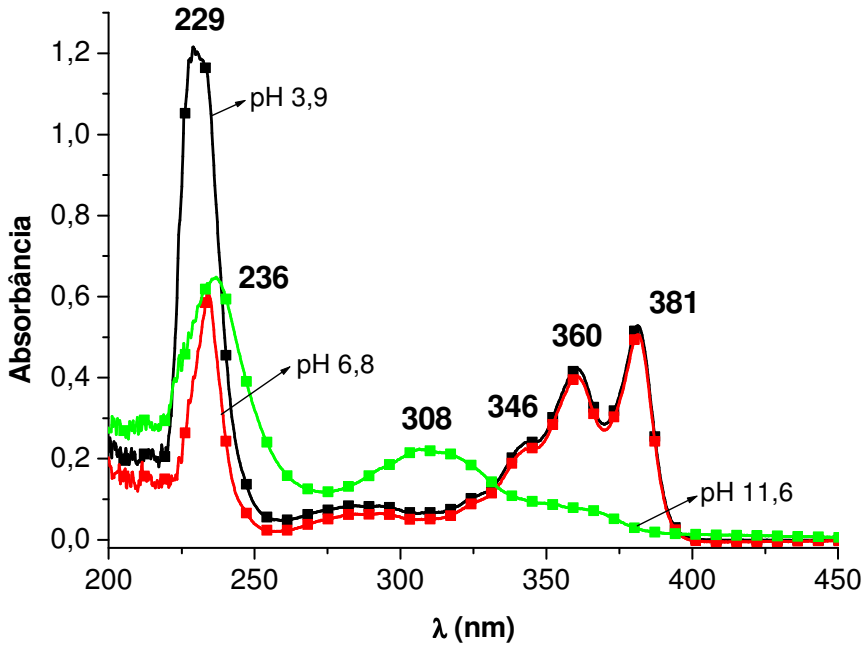


Figura 4.16. Espectros de absorção da DC4 em função do tampão (Ácido Cítrico 25 mM / Fosfato 25 mM /Ácido Bórico) nos seguintes valores de pH: 3,9, 6,8 e 11,6 (solução de NaOH).

Mantendo uma faixa de pH mais estreita é possível acompanhar as etapas da hidrólise alcalina da DC4, conforme Figura 4.17. Para valores de pH desde 5,9 até 9,5 observa-se a presença das bandas características de derivados de naftalenodiimidas (381, 360 e ombro 342). Elevando o pH para 10, observa-se uma pequena contribuição da banda centrada em 381 e a presença de uma nova banda majoritária centrada em 350nm, indicando a presença de uma nova espécie. Em pH 10,6 e 11,1 observa-se somente a presença de uma banda larga com comprimento de onda máximo em 350nm, referente á naftalenoimida. A formação desta nova espécie, a monoimida, é oriunda da abertura de um dos anéis imídicos. Em pH 11,5 observa-se a diminuição e o alargamento da banda centrada em 350nm indicando a formação de uma terceira espécie. Em pH 11,9 observa-se somente a presença

de uma banda larga com comprimento de onda máximo em 308nm que é responsável pela abertura do segundo anel levando a formação da diamida.

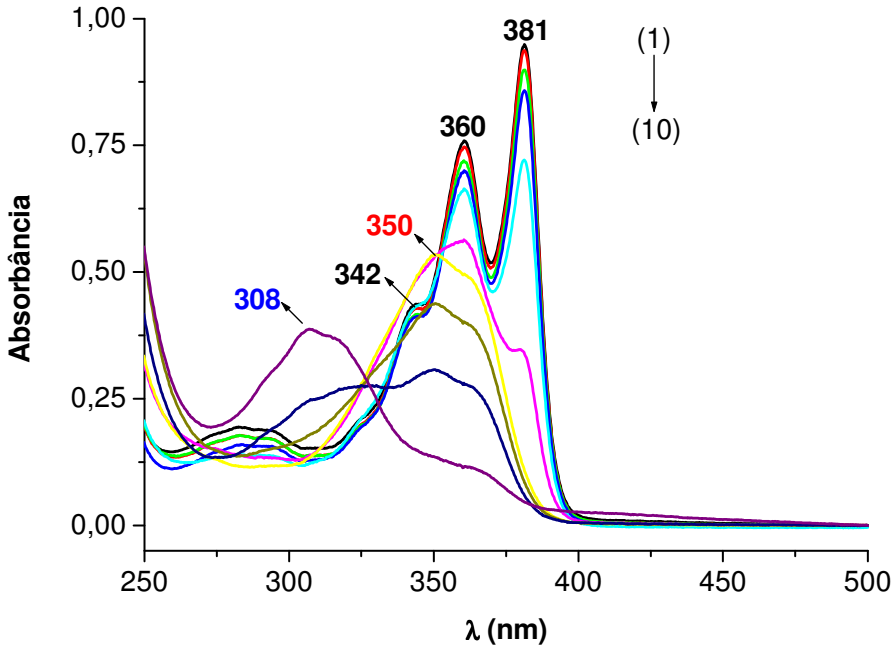


Figura 4.17: Espectros de absorção da DC4 em função do tampão: (Ácido Cítrico 25 mM/ Fosfato 25 mM/Ácido Bórico 25 mM) nos seguintes valores de pH (1) 5,9 com força iônica 118 mM, (2) 7,0 com força iônica 179 mM, (3) 8,1 com força iônica 219 mM, (4) 9,0 com força iônica 234 mM, (5) 9,5 com força iônica 241 mM , (6) 10 com força iônica 246 mM, e em soluções aquosas de NaOH (7) 10,6 e (8) 11,1, (9) 11,5 e (10) 11,9.

A posição das bandas de absorção das espécies formadas durante a hidrólise alcalina da DC4 estão de acordo com os obtidos por outros pesquisadores [Kheifets et al. 1982 and Kim et a.l 2008] confirmando a hidrólise subsequente da diimida para monoimida e finalmente para diamida. Kheifets estudou a hidrólise alcalina de naftalenodiimidas com cargas positivas e com cargas negativas, ao passo que Kim [et al. 2007] utilizou somente as naftalenodiimidas carregadas positivamente com dois e três grupos metilenos distante do anel

imídico; e ambos através das técnicas de Absorbância UV/VIS e de RMN identificaram as espécies oriundas desta hidrólise alcalina, conforme Figura 4.18.

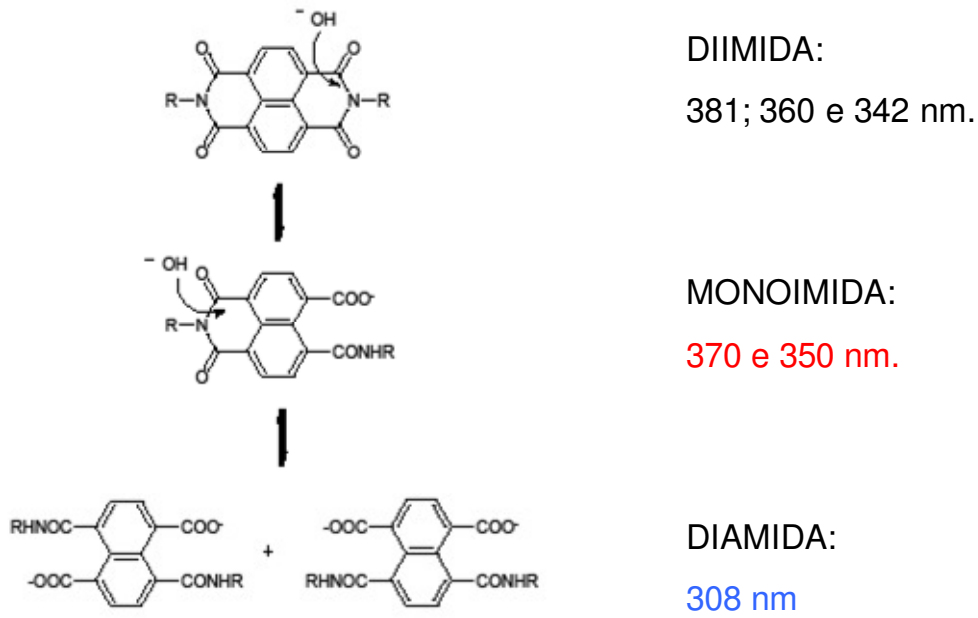


Figura 4.18 : Mecanismo de hidrólise catalisada por base das naftalenodiimidas (Kim et al 2008) e os comprimentos de onda das espécies formadas.

Outra particularidade importante dos derivados de naftalenodiimidas é a capacidade de serem reduzidos quimicamente e monitorados por UV/VIS. A primeira redução da diimidas leva á formação do ânion radical que é relativamente mais estável do que o seu diânion. A posição das bandas de absorção da forma neutra, do ânion radical e do diânion da DC4 são distintas como é apresentado na Figura 4.19. Dados da literatura [Gosztola et al 2000 e Andric et al 2004] mostram que as diimidas em sua forma neutra apresentam bandas de absorção bem resolvidas por volta de 380 e 360 nm independente do substituinte ligado ao anel imídico. Em contrapartida, a posição das bandas de absorção para o ânion radical e o diânion varia em função do substituinte ligado ao anel imídico. Gosztola [Gosztola et al 2000]

cita que transições singlete-singlete nos diânions ocorrem em energias mais altas que as transições dublete-dublete nos ânions radicais.

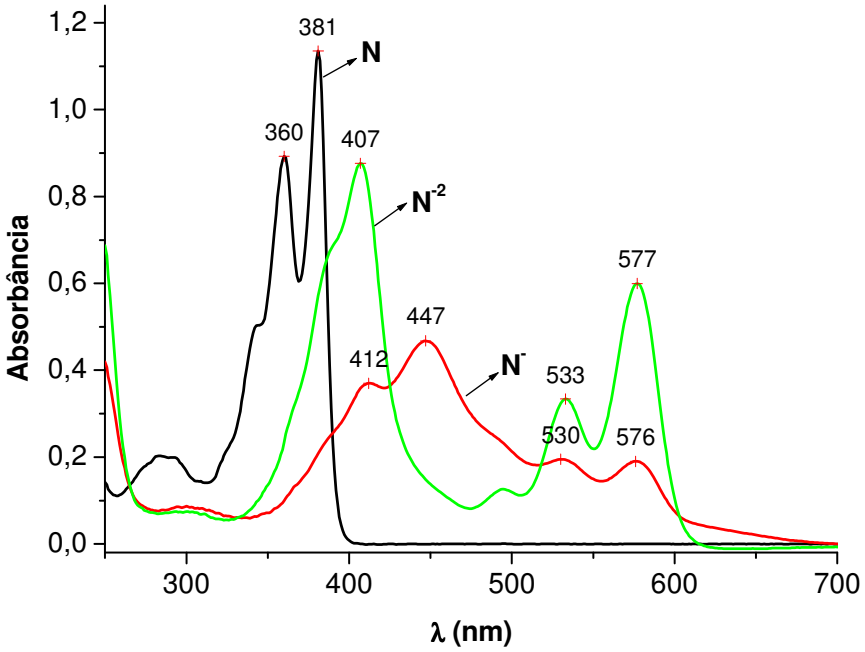


Figura 4.19: Espectro de Absorção da DC4 na forma neutra (N) e na forma reduzida, com ditionito de sódio, ânion radical (N^-) e diânion (N^{-2}) em tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 com força iônica 273 mM.

4.1.4. Caracterização Fotofísica da DPN:

Embora a caracterização da DPN esteja bem definida na literatura [Rodrigues et al. 1999, Brochsztain et al. 2003 e Campos et al. 2004], optou-se por sua utilização pois a mesma é dependente do pH do meio. Sua solubilização é favorecida em pH neutro e alcalino, devido a deprotonação do seu grupo fosfonato, ligado ao nitrogênio imídico, que leva á formação de seu ânion radical e diânion, conforme apresentado na Figura 4.25. Ao passo que valores de pH acima de 10 a sonda DPN é hidrolisável. Portanto, a caracterização fotofísica

da DPN foi realizada em pH 8,0 (tampão fosfato 0,1 M com força iônica 273 mM) e pH 4,4 (tampão 0,05 M com força iônica 15,2 mM).

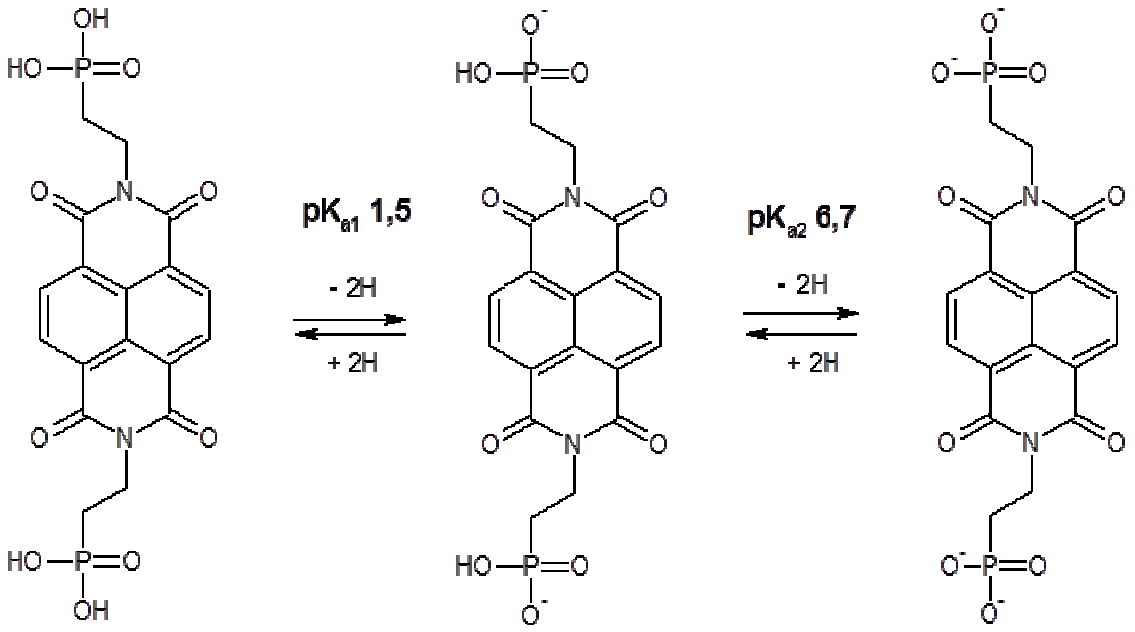


Figura 4.20: Equilíbrio de Protonação da DPN no estado fundamental.

A Figura 4.21 apresenta o espectro de absorção da sonda DPN em solução tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 com força iônica 273 mM. Observa-se a presença das bandas vibracionais bem resolvidas centradas 383 (ε_{383} 26.743 $M^{-1}.cm^{-1}$) e 362nm (ε_{362} 22.833 $M^{-1}.cm^{-1}$) com um ombro por volta de 345nm, as quais são características da DPN em sua forma monomérica. Para concentrações de DPN na faixa de 1,04 $x10^{-5}$ até 5,0 x 10^{-5}M em solução tampão 0,1 M pH 8,0 com força iônica 273 mM, verifica-se que a DPN segue a lei de Lambert-Beer (Figura 4.22) indicando a ausência de agregação.

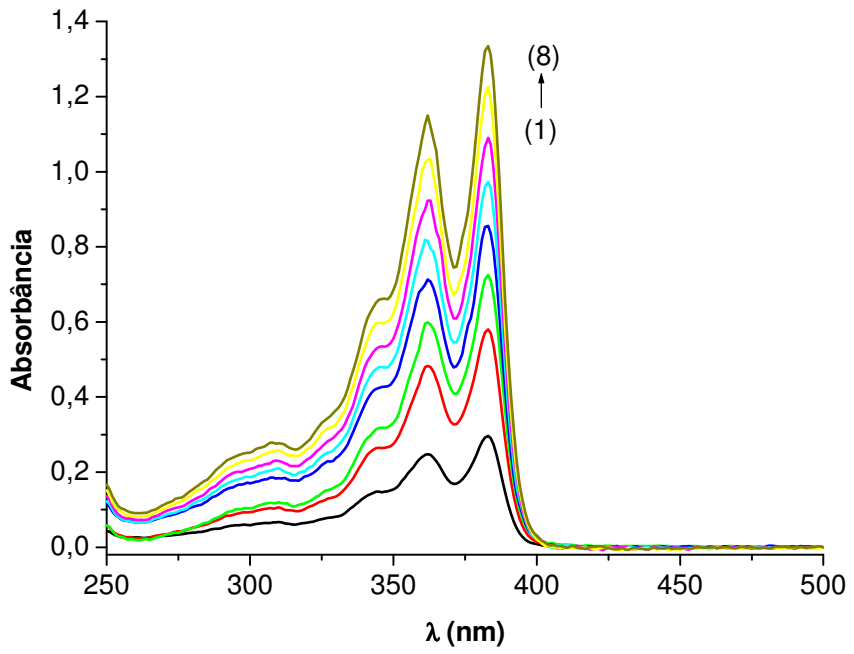


Figura 4.21: Espectro de absorção da DPN em solução tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 com força iônica 273 mM em função da concentração molar de DPN (1) 1,05 x10^{-5}, (2) 2,05 x10^{-5}, (3) 2,55 x10^{-5}, (4) 3,05 x10^{-5}, (5) 3,54 x10^{-5} , (6) 4,03 x10^{-5}, (7) 4,51 x10^{-5} e (8) 5,0 x10^{-5} M.

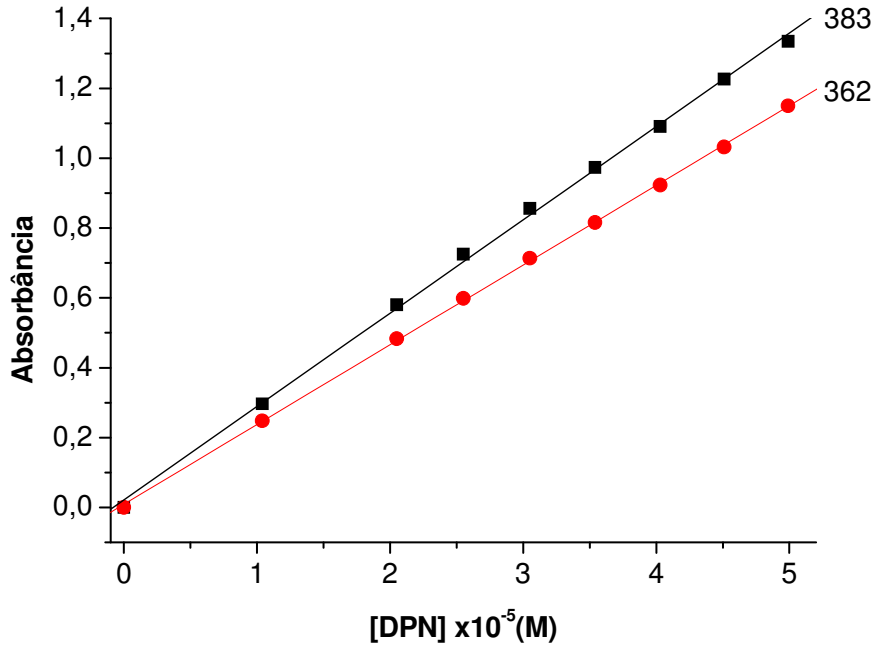


Figura 4.22: Representação Gráfica da Lei de Lambert-Beer para a DPN em solução tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 com força iônica 273 mM.

Com relação ao comportamento da sonda DPN em solução tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM, verifica-se a presença das bandas vibracionais bem resolvidas centradas 382 nm (ε_{382} 23.648 $M^{-1}.cm^{-1}$) e 362nm (ε_{362} 19.632 $M^{-1}.cm^{-1}$) com um ombro por volta de 345nm, conforme a Figura 4.23 . Para concentrações de DPN até 4,94 x 10^{-5}M em solução tampão 0,1 M pH 8,0 com força iônica 273 mM, verifica-se que a DPN segue a lei de Lambert-Beer (Figura 4.24) indicando a ausência de agregação.

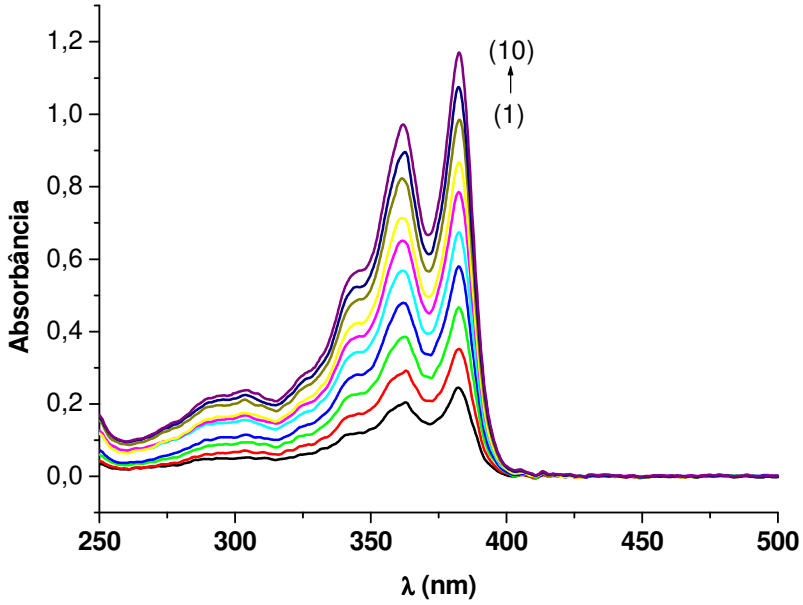


Figura 4.23: Espectro de absorção da DPN em solução tampão fosfato 0,05M pH 4,44 com força iônica 15,2 mM em função da concentração molar de DPN (1) 1,02 x 10^{-5}, (2) 1,51 x 10^{-5}, (3) 1,98 x 10^{-5}, (4) 2,44 x 10^{-5}, (5) 2,89 x 10^{-5} , (6) 3,32 x 10^{-5}, (7) 3,74 x 10^{-5}, (8) 4,15 x 10^{-5}, (9) 4,55 x 10^{-5} e (10) 4,94 x 10^{-5}M.

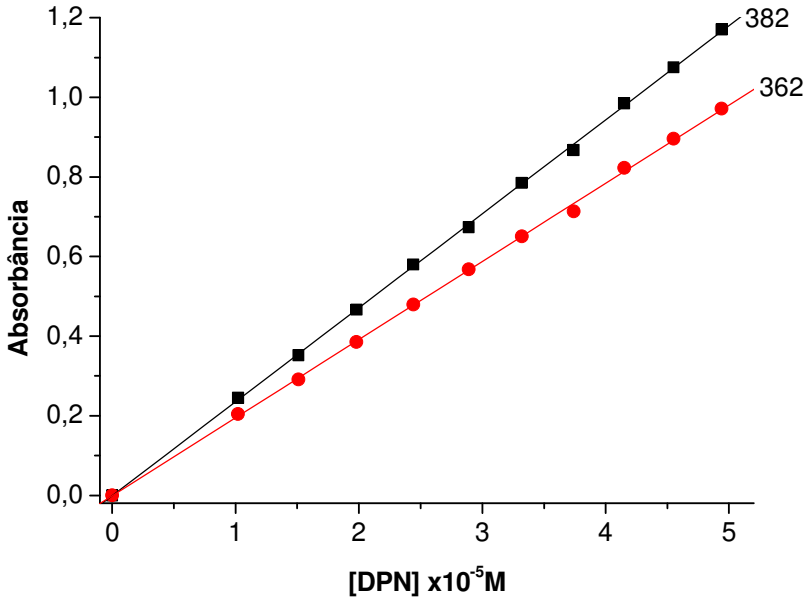


Figura 4.24: Representação Gráfica da Lei de Lambert-Beer para a DPN em solução tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM.

Estes resultados experimentais estão de acordo com os dados descritos na literatura [Rodrigues et al. 1999], no qual é feita a menção de que há uma diminuição do coeficiente de absortividade (ε) da DPN á medida que o pH diminui. Os dados de absorção da DPN em função do pH obtidos experimentalmente e pelo autor constam na Tabela 4.2.

Embora a carga negativa do grupo fosfonato esteja distante da parte cromofórica da DPN por 2 grupos CH_2, observou-se que deve haver algum tipo de interação entre o cromóforo e a carga negativa, em virtude da variação do coeficiente de absortividade. Ao contrário da DC4 que apresenta aumento de coeficiente de absortividade com a diminuição do pH. Neste caso, sua carga positiva encontra-se distante da parte cromofórica por 2 grupos CH_2 (Tabela 4.1).

Tabela 4.2 : Comprimento de onda de absorção e coeficiente de absortividade da DPN em função do pH.

Solução	pH	λ_{max}^{abs} (nm)	ε_{max} ($M^{-1}cm^{-1}$)
0,1M $HClO_4$[A]	1	345, 362, 383	21.100
0,05M Tampão Acetato	4,4	345, 362, 382	23.648
0,01M Tampão Fosfato[A]	7,1	345,362, 383	26.600
0,05M Tampão Fosfato	8	345,362, 383	26.743
0,01M Tampão Borato[A]	10,1	345,362, 383	28.900

[A] dados obtidos por Rodrigues et al. 1999.

4.2. Interação da DC4 com surfactantes

Dados da literatura mostram que diimidas aromáticas com cargas negativas associam-se sobre micelas de surfactantes carregados positivamente [Figueredo et al. 2005]. Procurou-se explorar este tipo de associação entre a diimida aromática DC4, tanto em sua forma neutra como em sua forma reduzida, e entre os surfactantes:

- - SDS (Dodecilsulfato de Sódio) - surfactante aniônico – $CH_3(CH_2)_{11}SO_4^-Na^+$.
- - BRIJ-35 (Polioxietileno(23)dodecanol) – surfactante não iônico – $CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_{23}OH$.
- -CTACl (Cloreto de cetiltrimetilamônio) – surfactante catiônico – $CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Cl^-$.

A princípio começamos a investigação monitorando a possível interação eletrostática entre DC4 e SDS na presença do agente redutor ditionito de sódio. Sendo assim, preparou-se uma solução contendo SDS (2,7mmol) e ditionito de sódio (2,9mmol) em pH 8 (Na_2HPO_4 0,2 M / Ácido cítrico 0,1 M – Tampão Mcllvaine com força iônica 1,14 M) seguindo da adição de DC4 (1mmol) em um erlenmeyer. Após a adição da DC4 observou-se a formação de uma solução de coloração "violeta" contendo um precipitado branco. Esta coloração violeta indica a redução total da DC4 em seu diânion. Quando esta solução violeta é agitada na presença de oxigênio do ambiente, observa-se que a solução torna-se roséa indicando a presença do ânion radical que é oriundo da oxidação do diânion da DC4. A formação do precipitado branco indica que houve interação eletrostática atrativa entre a DC4 (sonda catiônica) e o SDS (surfactante aniônico). A formação deste precipitado não era esperada, pois dados da literatura [Figueredo et al. 2005] mostra a incorporação da molécula N-dodecil-N'-(2-

fosfonoetil)-1,4-5,8-naftalenotetracarboxílico em micelas de CTABr. Portanto o ditionito de sódio (agente redutor da DC4) foi eliminado com o intuito de verificar a ocorrência de precipitação entre a DC4 e o SDS. Sendo assim, foram obtidos espectros de absorção da DC4 em pH 8 (Na_2HPO_4 0,2 M / Ácido cítrico 0,1 M – Tampão McIlvaine com força iônica 1,14 M) contendo diferentes adições sucessivas de SDS (contendo DC4 para corrigir a concentração de DC4).

4.2.1. Interação da DC4 com SDS

Conforme a Figura 4.25 (à esquerda e à direita) observa-se a presença das bandas vibracionais estruturadas centradas em 380 e 360 com um ombro por volta de 342nm, as quais são características da DC4 em sua forma monomérica. Porém, com o aumento da concentração de SDS, inicialmente, verifica-se diminuição da intensidade de absorção da DC4 para valores de até $2{,}0 \times 10^{-4}$ M de SDS (ponto de inflexão) conforme Figura 4.25 (à esquerda), seguido pelo aumento da intensidade de absorção da DC4 até $5{,}0 \times 10^{-4}$ M (Figura 4.25 à direita) . Em termos da posição das bandas de absorção não há variação, porém nota-se a presença de um ponto isosbéstico, em 391 nm, indicando equilíbrio entre duas espécies, ou seja, sugerindo a formação de uma nova espécie.

Outro detalhe importante a ser observado é que o aumento da concentração de SDS altera a relação entre a intensidade das bandas de absorção vibracionais (Intensidade 380/Intensidade360), ou seja, para valores extremos de SDS a intensidade da banda centrada em 380 nm é maior que a banda centrada em 360nm. Ao passo que em valores intermediários a intensidade de ambas as bandas são praticamente iguais e em alguns casos, a intensidade da banda em 360 nm é maior que a intensidade da banda em 380nm. Este detalhe foi observado por Guerta [Guerta et al 2007] ao estudar o comportamento fotofísico de 7 derivados de

naftalenodiimidas em solventes de diferentes polaridades. O autor menciona que quando a intensidade da banda de absorção centrada em 380 nm é maior do que a intensidade da banda centrada em 360 nm a naftalenodiimida se encontra em sua forma monomérica, ou seja, não associada; e quando a intensidade da banda em 380 nm é menor do que a intensidade da banda em 360 nm, ou seja, ocorre inversão das bandas de absorção, verifica-se a presença de dímeros. Seguindo esta linha de pensamento, pode-se dizer que ocorre a formação de agregados na faixa $8,3x10^{-5}$ a $4,0x10^{-4}$ M de SDS para $4,0x10^{-5}$ M de DC4 em tampão (Na_2HPO_4 0,2 M/Ácido Cítrico 0,1M com força iônica 1,14 M) pH 8,0.

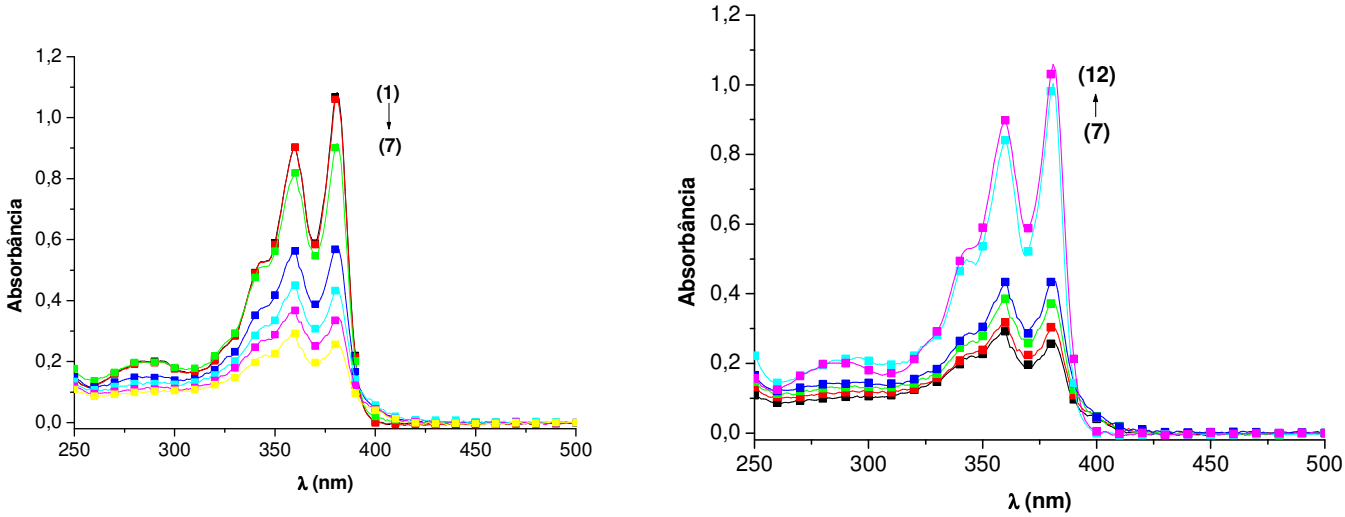


Figura 4.25: Espectro de Absorção da DC4 ($4x10^{-5}$ M) em tampão (Na_2HPO_4 0,2 M/Ácido Cítrico 0,1 M com força iônica 1,14 M) pH 8,0 após diferentes adições sucessivas de SDS (direita): (1) zero, (2) $2,0x10^{-5}$, (3) $4,8x10^{-5}$, (4) $8,3x10^{-5}$, (5) $1,6x10^{-4}$, (6) $1,8x10^{-4}$, (7) $2,0x10^{-4}$ e (esquerda): (7) $2,0x10^{-4}$, (8) $2,7x10^{-4}$, (9) $3,2x10^{-4}$, (10) $4,0x10^{-4}$,(11) $4,9x10^{-4}$ e (12) $5,0x10^{-4}$ M.

Para ter certeza da formação dos agregados entre DC4 e SDS, o experimento acima descrito foi repetido e, para tal surpresa, os resultados não foram 100% reprodutíveis conforme é observado na Figura 4.26. Dois pontos estão de acordo com resultados obtidos no experimento anterior: presença do ponto isosbéstico em 391 nm e a variação da intensidade de absorção da DC4 com o aumento da concentração de SDS (ponto de inflexão). Um ponto em discordância foi a formação de agregados na faixa de $5{,}6x10^{-4}$ a $1{,}1x10^{-3}$ M de SDS para $4x10^{-5}$ M de DC4, a qual é superior á faixa obtida para o experimento anterior. Diante desta dificuldade foram obtidos espectros de absorção da DC4 utilizando a faixa de "possíveis agregados" para investigar a formação de agregados. Porém os resultados foram negativos já que o aspecto do espectro de absorção da DC4 apresenta suas características de forma monomérica, como é observado na Figura 4.27. Outro aspecto a ser observado é o aumento de intensidade da banda de absorção da DC4 em função da concentração de SDS, conforme região ampliada na Figura 4.27. Provavelmente esta variação seja devido a erro de pipetagem, já que existe um delta de 0,07 de absorbância entre as concentrações extremas. Convém ressaltar que estes espectros foram obtidos separadamente, ou seja, cada alíquota do estoque de SDS contendo DC4 para corrigir a concentração foi adicionada separadamente.

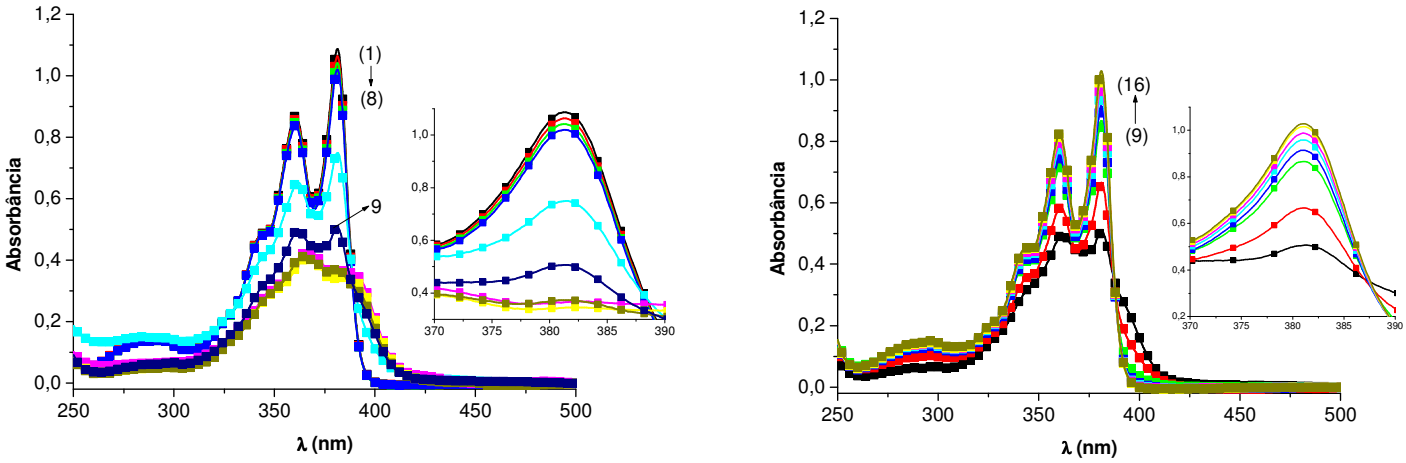


Figura 4.26: Espectro de Absorção da DC4 ($4x10^{-5}$M) em tampão (Na_2HPO_4 0,2 M/Ácido Cítrico 0,1M com força iônica 1,14 M) pH 8,0 após diferentes adições sucessivas de SDS (direita): (1) zero, (2) $4,9x10^{-5}$, (3) $9,9x10^{-5}$, (4) $1,9x10^{-4}$, (5) $3,8x10^{-4}$, (6) $5,6x10^{-4}$, (7) $7,4x10^{-4}$, (8) $9,1x10^{-4}$ e (9) $1,1x10^{-3}$ (esquerda): (9) $1,1x10^{-3}$, (10) $1,2x10^{-3}$, (11) $1,4x10^{-3}$, (12) $1,5x10^{-3}$, (13) $1,7x10^{-3}$,(14) $1,8x10^{-3}$, (15) $2,1x10^{-3}$ e (16) $2,3x10^{-3}$ M.

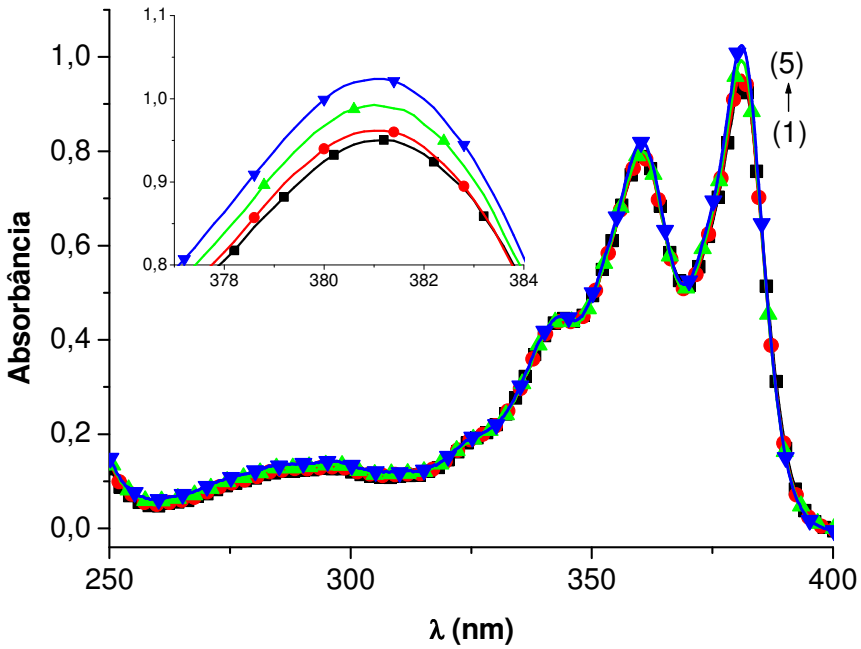


Figura 4.27: Espectro de Absorção da DC4 ($4x10^{-5}$M) em tampão pH 8,0 (Na_2HPO_4 0,2 M/Ácido Cítrico 0,1 M com força iônica 1,14 M) após as seguintes adições de SDS: (1) $6,0x10^{-4}$, (2) $8,7x10^{-4}$, (3) $1,4x10^{-3}$, (5) $1,8x10^{-3}$ M para a "possível formação de agregados".

Diante da falta de reprodutibilidade, investigou-se a possibilidade do ácido cítrico, contido no tampão Mcllvaine (pH 2,2 – 8,0), estar interagindo com a DC4. Então foram obtidos espectros de absorção da DC4 após a adição de diferentes alíquotas de citrato trissódico sólido em uma cubeta de quartzo contendo $4x10^{-5}$ M de DC4 em água bidestilada. A princípio foi verificado que tanto o ácido cítrico como o citrato trissódico não absorvem radiação eletromagnética na faixa de 250 à 800nm.

Conforme a Figura 4.28, verifica-se a presença das bandas vibracionais bem resolvidas centradas em 381 e 360 nm com um ombro por volta de 340 nm que são características da DC4 em sua forma monomérica. Á medida que a concentração de citrato trissódico aumenta observa-se a inversão da intensidade das bandas de absorção e a presença de dois pontos isosbésticos centrados em 342 e 388 nm. Como supracitado esta inversão da intensidade das bandas de absorção ($I_{380\ nm}$ é menor que $I_{360\ nm}$) é característica da formação de agregados. Deste modo, é possível inferir que ocorre interação eletrostática atrativa entre as cargas positivas do DC4 e as cargas negativas do citrato trissódico. Em virtude do pH_{medido} no interior da cubeta ser 7,5 pode-se afirmar a existência de 3 cargas negativas do citrato trissódico, já que o ácido cítrico apresenta 3 diferentes valores de pka (pk_{a1} 3,13; pk_{a2} 4,76 e pk_{a3} 6,40 [Lurie et al. 1975]). Lembrando que o pH foi medido após a adição da décima alíquota, quando a solução tornou-se saturada. O cristal de citrato trissódico formado no interior da cubeta contendo DC4 foi mantido intacto com o intuito de investigar os agregados formados neste cristal através da técnica de microscopia óptica.

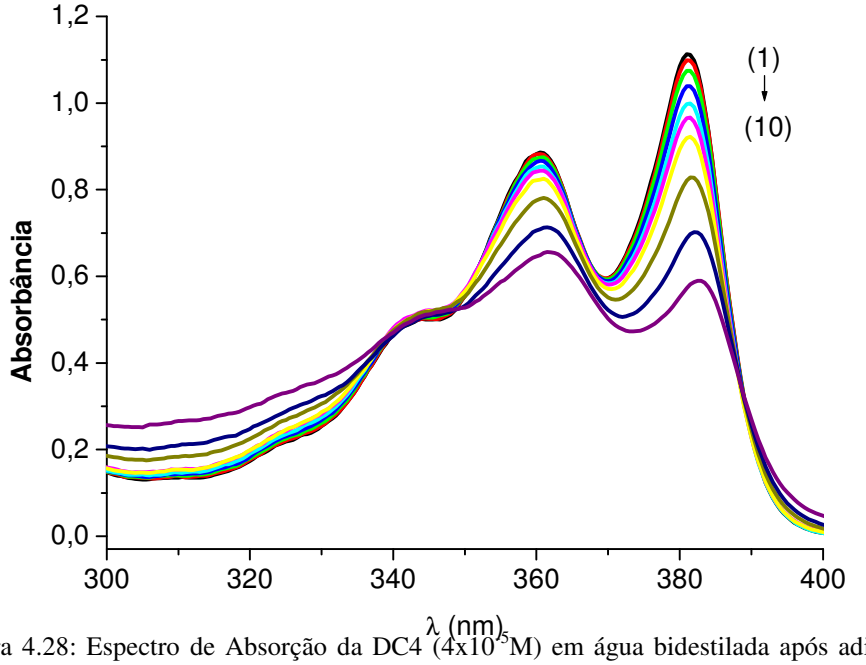


Figura 4.28: Espectro de Absorção da DC4 ($4x10^{-5}$M) em água bidestilada após adições sucessivas de citrato trissódico sólido: (1) zero; (2) 12,6; (3) 32,1; (4) 52,9; (5)79,4; (6) 126,7; (7) 199,6; (8) 610; (9) 1.183,5 e (10) 2.897,5 mg .

Mediante a comprovação da formação de agregados entre a DC4 e ácido cítrico contido no tampão Mcllvaine, o tampão foi substituído por água bidestilada para investigar a possível interação do DC4 com o SDS. De acordo com o espectro de absorção da DC4 em água contendo diferentes adições sucessivas do estoque de SDS, verifica-se a presença das bandas vibracionais centradas em 381 (maior intensidade) e 360 nm (menor intensidade) com um ombro por volta de 340 nm (Figura 4.29 à esquerda). Com o aumento da concentração de SDS observa-se diminuição da intensidade das bandas de absorção, porém com inversão da intensidade destas bandas, para valores de até $1,2x10^{-3}$ M de SDS. A partir deste valor (ponto de inflexão), a intensidade das bandas de absorção aumenta em função da concentração de SDS adicionada (Figura 4.29 à direita). Verifica-se a presença de ponto isosbéstico em 391nm, indicando equilíbrio entre duas espécies. Conforme supracitado, a inversão da intensidade das bandas de absorção (I_{380} é menor que a I_{360}) indica a formação de agregados.

Estes dados supõem a formação de agregados entre DC4 e SDS para valores de SDS na faixa $4{,}8x10^{-4}$ a $3{,}4x10^{-3}$M. Comparando os espectros de absorção com os espectros de excitação ($\lambda_{em.}$ 410 nm) de fluorescência da DC4 em água (Figura 4.30) verifica-se que ambos são semelhantes.

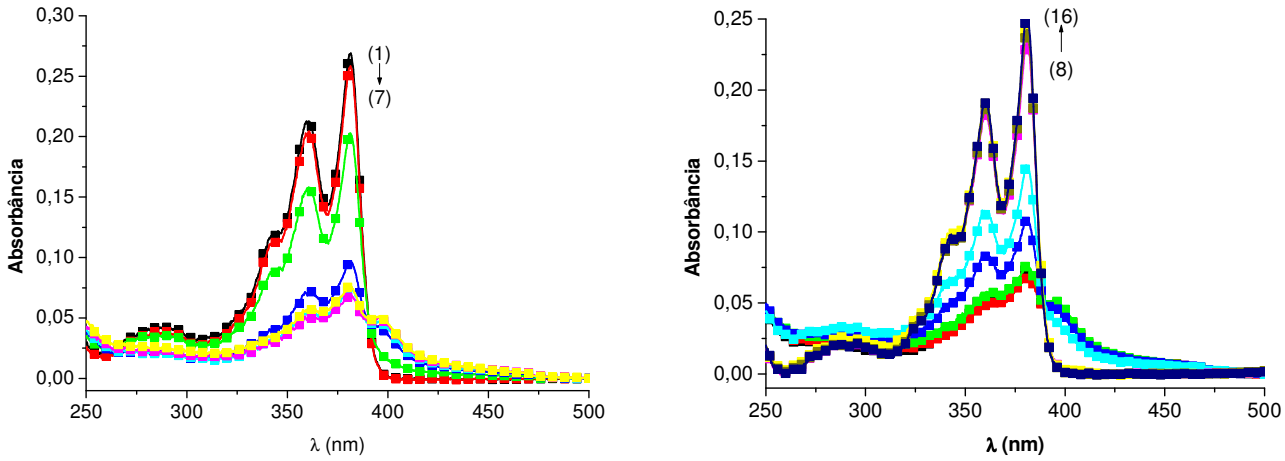


Figura 4.29: Espectro de Absorção da DC4 ($1x10^{-5}$ M) em água bidestilada após diferentes adições sucessivas de SDS (direita): (1) zero, (2) $9{,}9x10^{-5}$, (3) $2{,}9x10^{-4}$, (4) $4{,}8x10^{-4}$, (5) $6{,}5x10^{-4}$, (6) $8{,}3x10^{-4}$, (7) $1{,}2x10^{-4}$ e (esquerda): (8) $8{,}3x10^{-4}$, (9) $1{,}2x10^{-3}$, (10) $2{,}1x10^{-3}$, (11) $3{,}4x10^{-3}$ (12) $4{,}3x10^{-3}$, (13) $6{,}3x10^{-3}$, (14) $8{,}0x10^{-3}$, (15) $1{,}1x10^{-2}$ e (16) $3{,}6x10^{-2}$ M (adição de cristal).

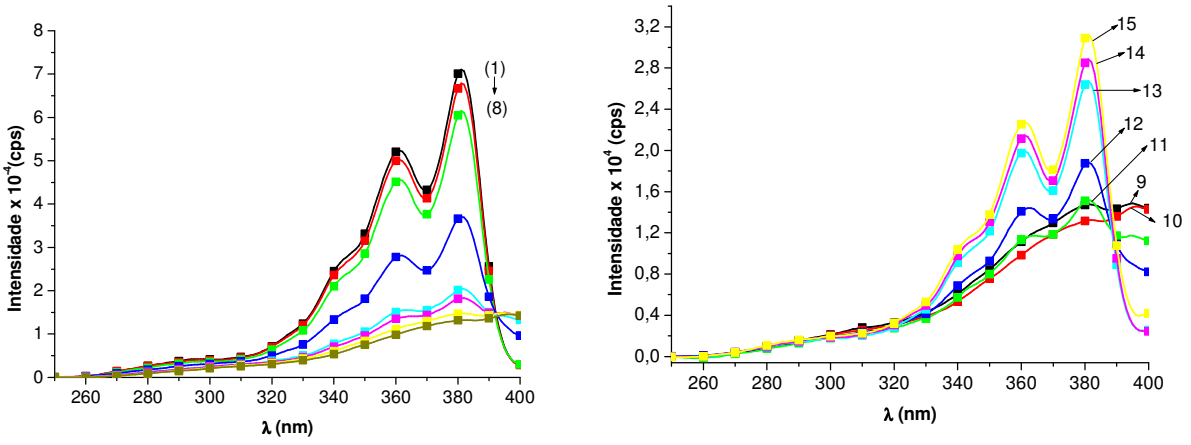


Figura 4.30: Espectro de Excitação de Fluorescência ($\lambda_{em.}$ 410nm) da DC4 ($1x10^{-5}$ M) em água bidestilada após adições sucessivas de SDS (esquerda): (1) zero, (2) $9,9x10^{-5}$, (3) $2,91x10^{-4}$, (4) $4,8x10^{-4}$, (5) $6,5x10^{-4}$, (6) $8,3x10^{-4}$, (7) $1,2x10^{-3}$, (8) $2,1x10^{-3}$, (direita) (9) $1,2x10^{-3}$, (10) $2,1x10^{-3}$, (11) $3,4x10^{-3}$, (12) $6,3x10^{-3}$, (13) $8,0x10^{-3}$, (14) $1,1x10^{-2}$, (15) $3,6x10^{-2}$ M.

Com relação aos espectros de emissão de fluorescência ($\lambda_{exc.}$ 340 nm) da DC4 em água bidestilada contendo SDS, verifica-se a presença das bandas vibracionais centradas em 391 e 412 nm e um ombro por volta de 435 nm para concentrações de SDS até $2,91x10^{-4}$ M (Figura 4.31 à esquerda). Lembrando que estas bandas são características da DC4 em sua forma monomérica. Quando a concentração de SDS atinge $4,8x10^{-4}$ M, observa-se inversão de banda, sugerindo a formação de agregado. Para concentrações de SDS entre $6,5x10^{-4}$ a $3,4x10^{-3}$ M (Figura 4.31 à esquerda e à direita) verifica-se a presença de uma banda larga de baixa energia centrada em 420nm. Dados da literatura apontam que a presença desta banda larga é característica de derivados de naftalenodiimidas em sua forma agregada [Guerta et al 2007 e Barros et al 1997]. Para concentrações de SDS acima de $6,3x10^{-3}$M, o espectro retoma a forma monomérica da DC4. Estes resultados indicam que existe um processo de agregação entre a DC4 e o SDS, que é dinâmico devido sua agregação-desagregação em função do aumento da concentração de SDS.

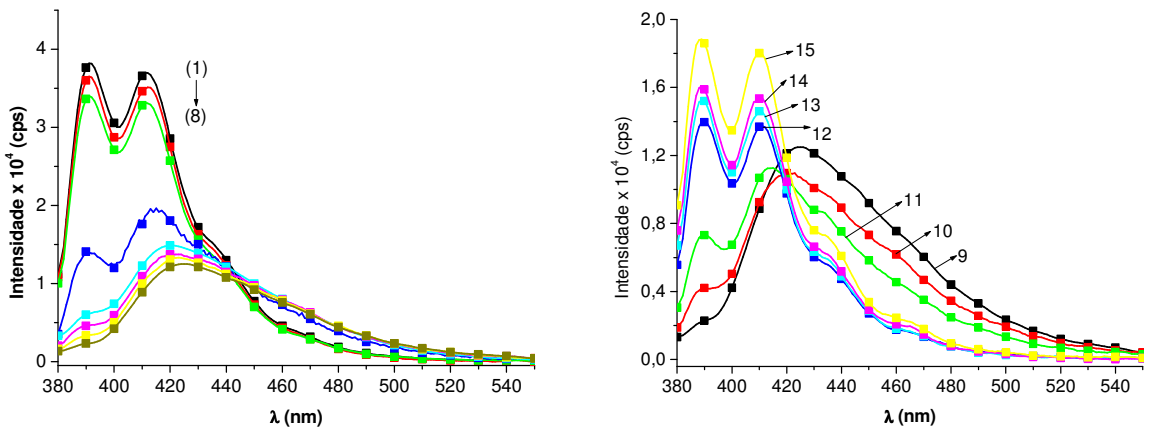


Figura 4.31: Espectro de Emissão de Fluorescência ($\lambda_{exc.}$ 340 nm) da DC4 ($1x10^{-5}$ M) em água bidestilada após adições sucessivas de SDS (esquerda): (1) zero, (2) $9,9x10^{-5}$, (3) $2,91x10^{-4}$, (4) $4,8x10^{-4}$, (5) $6,5x10^{-4}$, (6) $8,3x10^{-4}$, (7) $1,2x10^{-3}$, (8) $2,1x10^{-3}$, (direita) (9) $1,2x10^{-3}$, (10) $2,1x10^{-3}$, (11) $3,4x10^{-3}$, (12) $6,3x10^{-3}$, (13) $8,0x10^{-3}$, (14) $1,1x10^{-2}$, (15) $3,6x10^{-2}$ M.

Com o intuito de desvendar esta dinâmica de agregação-desagregação, espectros de absorção da DC4 em água bidestilada após diferentes adições sucessivas de SDS foram repetidos e novamente, sem sucesso, obteve-se uma diferente faixa de concentração de SDS para a formação do agregado entre DC4 e SDS em água. Porém, um detalhe foi observado: a formação do agregado é dependente do tempo. O fator crucial para verificar este fato, foi expor a cubeta contra a luz após cada adição de SDS; tornando possível visualizar a formação de um precipitado muito tênue. Por conseguinte, coletaram-se espectros de absorção da DC4, em água bidestilada, após uma única adição de SDS ao longo de 2 h 25 min. De acordo com a Figura 4.32, inicialmente observa-se a presença das bandas vibracionais da DC4 em sua forma monomérica e, ao longo do tempo, a presença de um ponto isosbéstico em 391 nm como nos resultados anteriores. Observa-se, também, que a intensidade de absorção das bandas vibracionais da DC4 diminui em função do tempo (Figura 4.33) e que a mesma estabiliza por volta de 60 minutos.

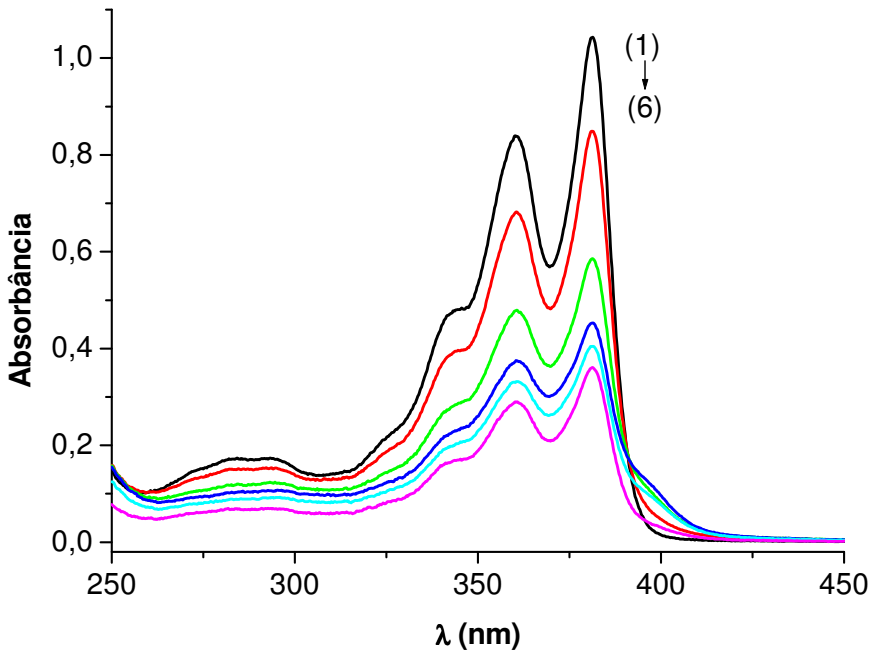


Figura 4.32: Espectro de Absorção da DC4 ($4x10^{-5}$ M), em água bidestilada, contendo SDS ($3x10^{-4}$ M) em uma única adição em função do tempo: (1) zero, (2) 4, (3) 8, (4) 15, (5) 45 e (6) 145 minutos.

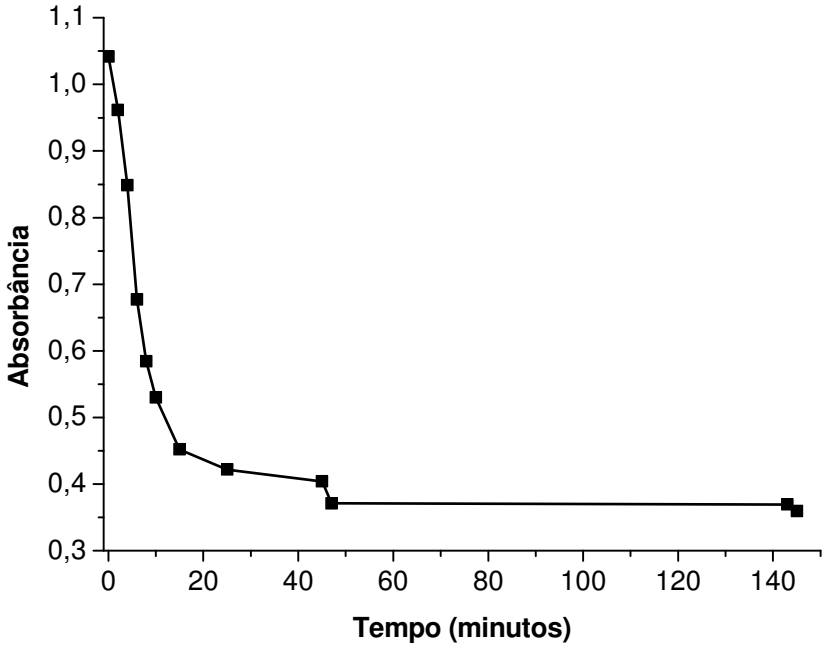


Figura 4.33: Representação gráfica da Intensidade de Absorção da DC4 ($4x10^{-5}$ M), em água, após uma única adição de SDS ($3x10^{-4}$ M) em função do tempo.

Visto que a formação do agregado é função do tempo, foram preparadas soluções aquosas contendo diferentes razões molares de DC4 e SDS na faixa de zero a 42. Estas soluções foram colocadas em tubo cônico e mantidas a temperatura ambiente por um período de 24 horas para que a precipitação entre DC4 e SDS fosse completa. Após este período, estas soluções foram mantidas a 30°C por 2 horas, centrifugadas e na sequencia foram coletados espectros de absorção da solução sobrenadante. As Figuras 4.34 a 4.37 apresentam o precipitado formado nos tubos cônicos.

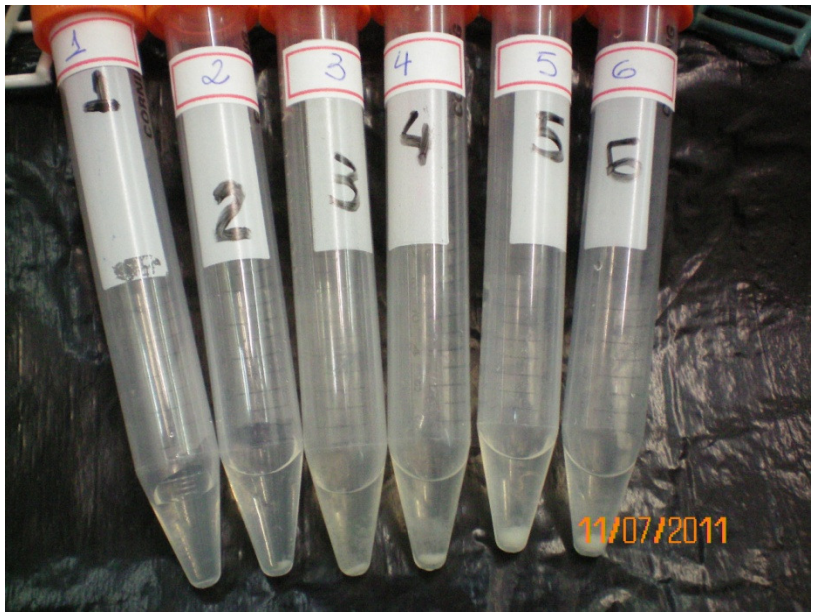


Figura 4.43: Tubos cônicos contendo as seguintes razões molares de [SDS]/[DC4]: (1) zero; (2) 0,5; (3) 1,0; (4) 1,5; (5) 2,0 e (6) 2,5.

Figura 4.35: Tubos cônicos contendo as seguintes razões molares de [SDS]/[DC4]: (7) 3,0; (8) 3,5; (9) 4,0; (10) 4,5; (11) 5,0 e (12) 5,5.

Figura 4.36. : Tubos cônicos contendo as seguintes razões molares de [SDS]/[DC4]: (13) 6,0; (14) 6,5; (15) 7,0; (16) 7,5; (17) 8,0 e (18) 8,5.

Figura 4.37: Tubos cônicos contendo as seguintes razões molares de [SDS]/[DC4]: (19) 9,0; (20) 9,5; (21) 10,0; (22) 20; (23) 30,0 e (24) 40.

De acordo com o espectro de absorção da solução sobrenadante da DC4 contendo diferentes razões molares de [SDS]/[DC4], Figura 4.38, observa-se a presença das bandas vibracionais bem resolvidas centradas em 381 nm, 360 nm e um ombro por volta de 340 nm. Estas bandas são características da DC4 em sua forma monomérica. Mas com o aumento da razão molar, verifica-se diminuição da intensidade das bandas de absorção e posteriormente um aumento desta intensidade. Estes resultados são semelhantes àqueles obtidos com adições sucessivas de SDS. Esta variação de intensidade das bandas de absorção da DC4 indica que ocorre um processo de agregação e desagregação entre a DC4 e o SDS, já que a concentração inicial de DC4 é a mesma para todos os tubos cônicos. Conforme Figura 4.39 verifica-se que este processo de "agregação-desagregação" ocorre em 4 etapas:

1. Etapa Rápida de Formação do Agregado – Na faixa de razão molar de zero a 3,5 verifica-se uma brusca diminuição da intensidade da banda de absorção, indicando o início de agregação entre a DC4 e o SDS. Esta diminuição de intensidade é devida á

menor concentração de DC4 livre em solução, já que parte da DC4 que, inicialmente, estava livre em solução começa a se associar ao SDS á medida que a concentração deste aumenta.

2. Etapa de Estabilização do Agregado – Dentro da larga faixa de razão molar (3,5 a 18) verifica-se que a intensidade de absorção atinge um valor mínimo, indicando que praticamente toda a DC4 está agregada ao SDS.
3. Etapa Rápida de Desagregação - Na faixa de razão molar de 18 a 24 verifica-se um aumento da intensidade da banda de absorção, mostrando o início de desagregação entre a DC4 e o SDS. Nesta etapa um leve aumento da concentração de SDS é suficiente para perturbar o equilíbrio do agregado, levando ao aumento de DC4 livre em solução.
4. Etapa Final – Dentro de uma faixa larga de razão molar (24 a 42) verifica-se que ocorre aumento da intensidade de absorção, porém este aumento atinge um valor máximo que é inferior a intensidade de absorção da DC4 totalmente livre em solução (na ausência de SDS). Esta condição mostra que desagregação entre a DC4 e o SDS é parcial, ou seja, ainda existe a presença de agregados entre DC4 e SDS. Nesta etapa verifica-se que a concentração de DC4 livre em solução é maior do que a concentração da DC4 no agregado.

Estes dados mostram que a dinâmica de formação de agregados entre a DC4 e o SDS é complexa e ocorre através da interação eletrostática atrativa entre as cargas positivas da DC4 e negativas do SDS. O precipitado obtido nos tubos cônicos foi guardado com o intuito de investigar suas características através da técnica de microscopia óptica.

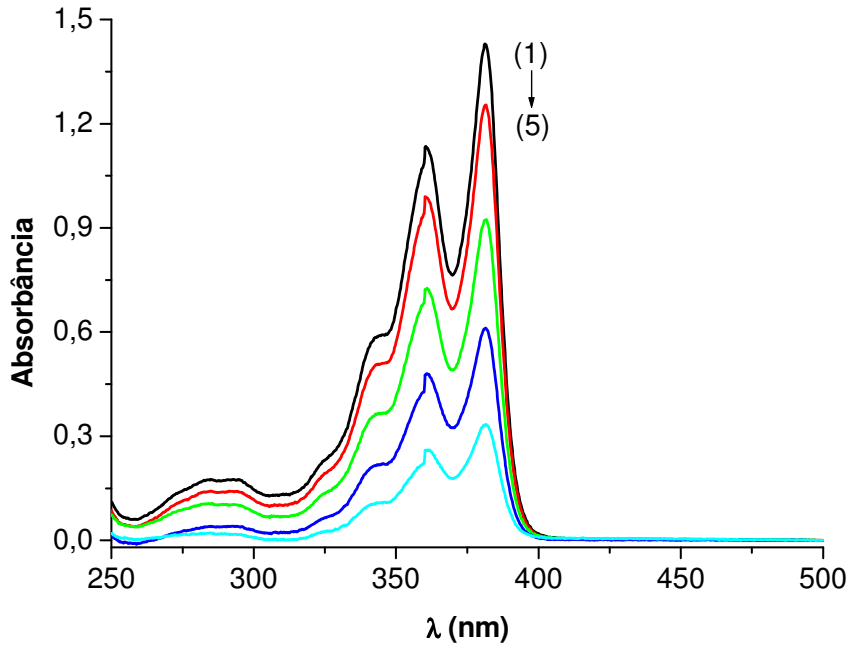


Figura 4.38: Espectro de Absorção da solução sobrenadante de DC4 contendo as seguintes razões molares de [SDS]/[DC4] (1) zero, (2) 0,5; (3) 1,0; (4) 1,5 e (5) 2,0.

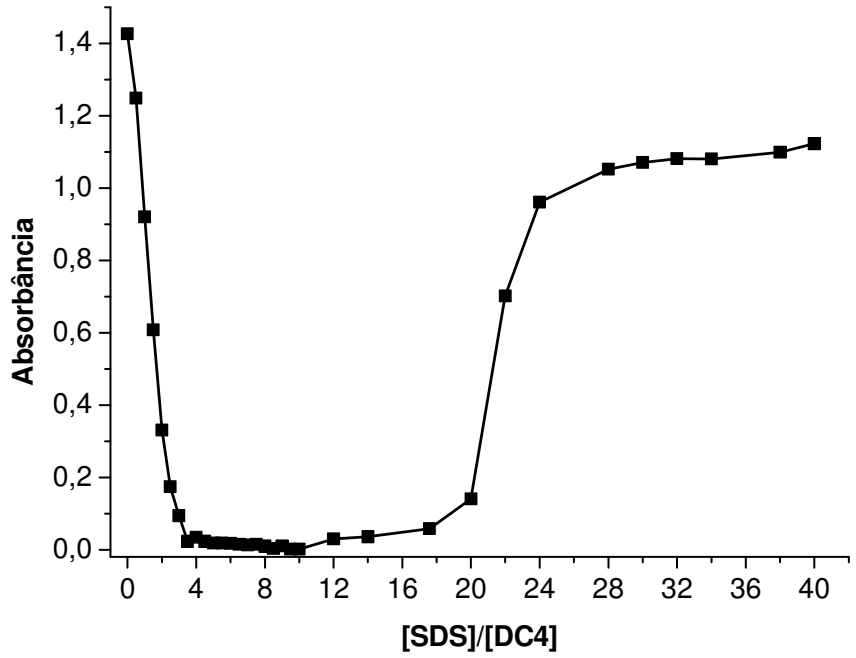


Figura 4.39: Representação gráfica da Intensidade de Absorção da solução sobrenadante de DC4 contida no tubo cônico em função da razão molar de SDS e DC4.

4.2.2. Interação da DC4 com BRIJ-35

Mediante os dados conclusivos entre DC4 e SDS, o surfactante aniônico foi substituído por um surfactante não-iônico ($CH_3(CH_2)_{11}(OCH_2CH_2)_{23}OH$), para investigar a ocorrência de formação de agregados. Deste modo, foram coletados espectros de absorção da DC4 após diferentes adições sucessivas do estoque de BRIJ-35 (contendo DC4 para corrigir a concentração de DC4). De acordo com a Figura 4.40, observa-se a presença das bandas vibracionais centradas em 381 e 361 nm e um ombro por volta de 340nm, as quais são características forma monomérica da DC4. A intensidade destas bandas de absorção permanece inalterada independentemente da concentração de BRIJ-35 adicionada. Portanto, conclui-se a ausência de interação entre a DC4 (sonda catiônica) e o surfactante não-iônico.

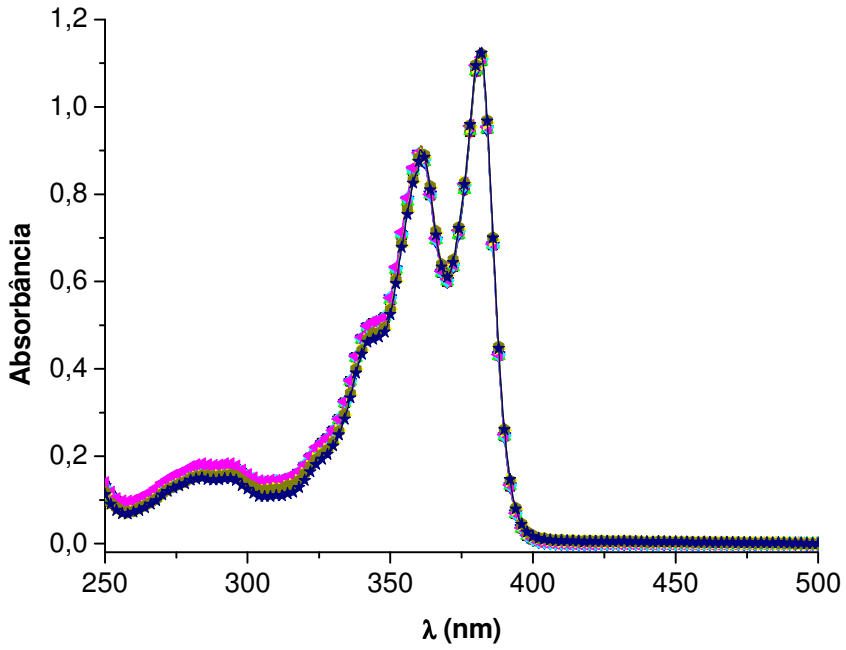


Figura 4.40: Espectro de Absorção da DC4 ($4x10^{-5}$ M) em água após adições sucessivas de BRIJ-35 com as seguintes concentrações: 0; $3,9x10^{-5}$; $8,7x10^{-5}$; $1,7x10^{-4}$; $3,4x10^{-4}$; $8,4x10^{-4}$; $9,1x10^{-4}$; $1,4x10^{-3}$ e $2,0x10^{-3}$ M.

4.2.3. Interação da DC4 com CTACl.

Por último, foi investigada a ocorrência de interação entre a DC4 e um surfactante catiônico ($CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Cl^-$). Portanto foram obtidos espectros de absorção da DC4 após adições sucessivas de CTACl. A Figura 4.41 apresenta as bandas vibracionais características da DC4 em sua forma monomérica (380 e 360 e ombro 340nm). Após a adição da primeira alíquota de CTACl houve uma leve diminuição da intensidade de absorção devido a diluição da DC4, já que ao estoque de CTACl não foi adicionado DC4 para correção da concentração. Mesmo na presença de excesso de CTACl não houve alteração significativa da intensidade das bandas de absorção. Para atingir a condição de excesso de CTACl (6,6M), foi adiconado CTACl "sólido" na cubeta, o qual tornou-se totalmente solúvel após agitação. De acordo com estes resultados, comprova-se que não há interação entre a DC4 (sonda catiônica) e o surfactante catiônico.

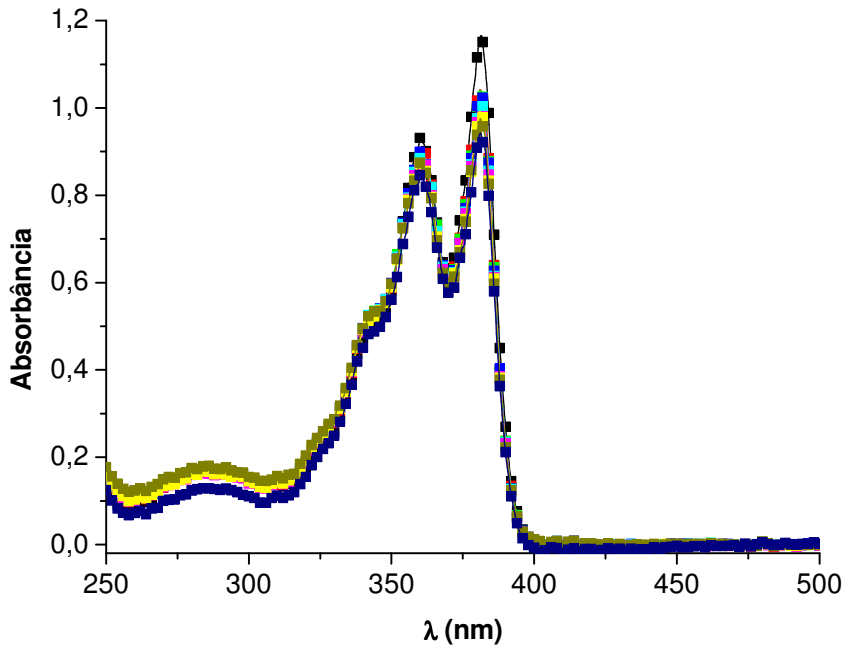


Figura 4.41: Espectro de Absorção da DC4 ($4x10^{-5}$ M) em tampão pH 8 (Na_2PO_4 0,2 M/Ácido Cítrico 0,1 M com força iônica 1,14 M) após adições sucessivas de CTACl com as seguintes concentrações: 0; $9,9x10^{-6}$; $2,9x10^{-5}$; $6,5x10^{-5}$; $1,3x10^{-4}$; $2,4x10^{-4}$; $3,9x10^{-4}$; $1,1x10^{-3}$ e 6,56 M.

4.3. Interação da DPN com CTABr

Dando continuidade ao estudo de interação eletrostática entre cargas opostas, foi utilizada a sonda carregada negativamente DPN com o surfactante catiônico brometo de cetiltrimetilamônio (CTABr - $(CH_3(CH_2)_{15}N^+(CH_3)_3Br^-)$ para monitorar tais interações. Para este experimento, foram preparadas diversas soluções contendo diferentes razões molares de CTABr e DPN, conforme materiais e métodos (Item 3.3.3.). As soluções foram preparadas em tubo cônico e mantidas a temperatura ambiente por 24horas. Após este período, os tubos foram acondicionados em um banho à 30 °C por duas horas e na sequencia foram centrifugadas. Retirou-se 200 µL da solução sobrenadante e adicionou-se em uma cubeta de quartzo contendo 1800 µL de solução tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força iônica

15,2 mM. A concentração final de DPN, na ausência de CTABr, no interior da cubeta é $3,4x10^{-5}$ M. Foram obtidos espectros de absorção desta solução sobrenadante de DC4 para monitorar a concentração de CTABr livre em solução, já que houve precipitação entre ambos.

De acordo com a Figura 4.42, observa-se a presença das bandas de absorção centradas em 382 e 361 nm e um ombro por volta de 340nm, as quais são características da DPN em sua forma monomérica. Com o aumento da razão molar [CTABr]/[DPN] de até $3,7x10^{-2}$ M, verifica-se diminuição da intensidade de absorção da DPN presente na solução sobrenadante (Figura 4.42 à esquerda), devido a diminuição da DPN livre em solução. Tal fato é indicativo de agregação entre DPN e o CTABr oriunda da interação eletrostática atrativa. Para razão molar [CTABr]/[DPN] acima de 0,1, observa-se o aumento da intensidade das bandas de absorção (Figura 4.42 á direita) referente ao aumento da concentração de DPN livre em solução. Estes dados mostram que existe um processo acentuado de agregação-desagregação entre a DPN e o CTABr, conforme Figura 4.43. Estes resultados de agregação-desagregação são semelhantes aos obtidos entre DC4 e SDS, entretanto uma diferença de 4 carbonos entre o SDS (C12) e o CTABr (C16) é bastante significativa para este processo.

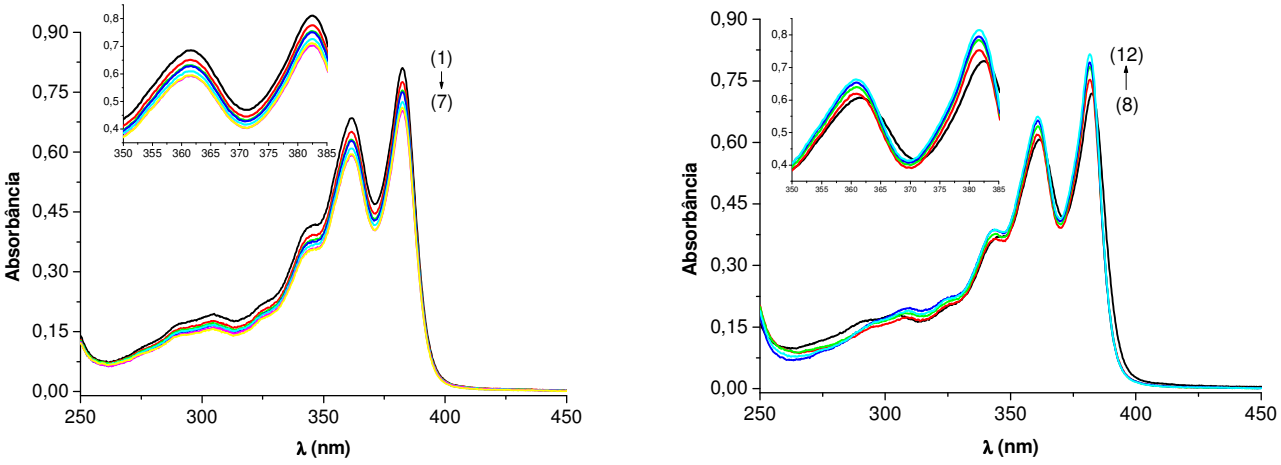


Figura 4.42: Espectro de Absorção da solução sobrenadante de DPN em tampão acetato 0,05M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM contendo as seguintes razões molares de [CTABr]/[DPN] (1) zero; (2) 7,5e-3; (3) 1,4e-2; (4) 1,8e-2; (5) 2,2e-2; (6) 2,6e-2; (7) 3,7e-2; (8) 0,1; (9) 0,2; (10) 0,3; (11) 0,4 e (12) 0,5.

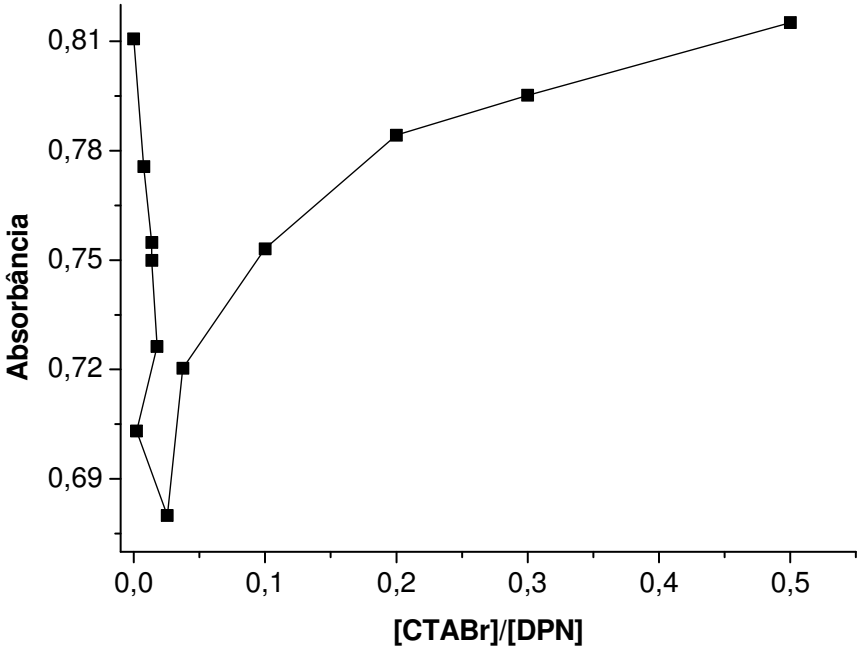


Figura 4.43: Representação gráfica da Intensidade de Absorção da solução sobrenadante de DC4 contida no tubo cônico em função das seguintes razões molares de CTABr e DPN: zero; $7,4x10^{-3}$; $1,37x10^{-2}$; $1,77x10^{-2}$; $2,16x10^{-2}$; $2,55x10^{-2}$; $3,73x10^{-2}$; 0,1; 0,2; 0,3 ;0,4 e 0,5.

4.4. Interação da DPN com DC4.

Considerando que as sonda DPN e a sonda DC4 possuem cargas opostas, foi investigada a possibilidade de interação entre estas sondas em solução tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM.

De acordo com espectro de absorção da solução contendo diferentes razões molares de [DPN]/[DC4] (Figura 4.44) observa-se a presença das bandas centradas em 381 e 360 nm e um ombro por volta de 340 nm. Estas bandas são características dos derivados das naftalenodiimidas em sua forma monomérica. Para este experimento, a concentração total das sondas foi mantida constante ($2{,}04 \times 10^{-5}$M). Com o aumento da razão molar ocorre diminuição da intensidade das bandas de absorção, indicando a formação de agregados entre a DC4 e a DPN no estado excitado. Observa-se, também, a presença de dois pontos isosbésticos em 387 e 335 nm sugerindo a formação de duas novas espécies.

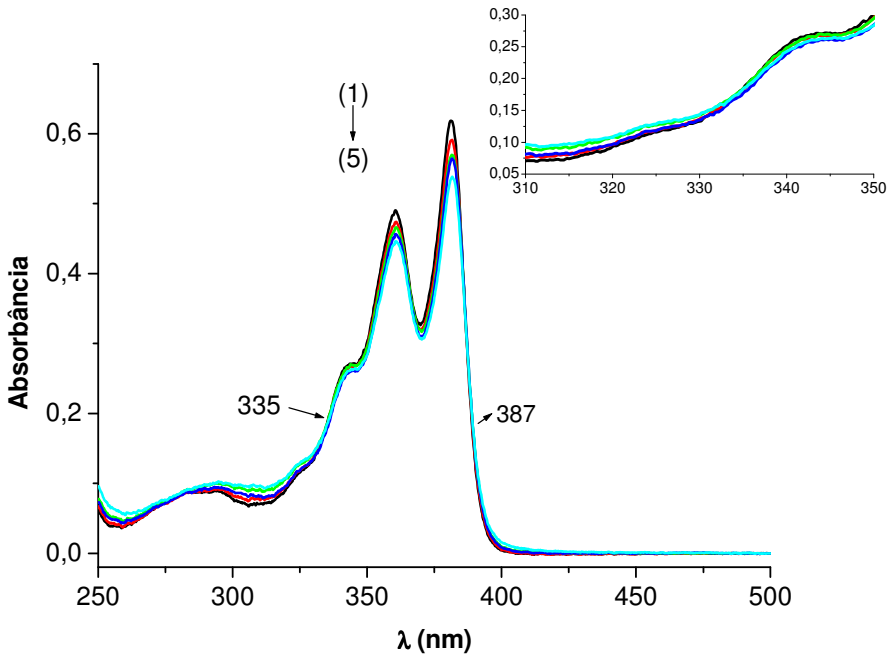


Figura 4.44: Espectro de Absorção da DPN e DC4 em solução tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM contendo as seguintes razões molares de [DPN]/[DC4] (1) zero; (2) 0,2; (3) 0,5; (4) 0,6 e (5) 0,8.

O espectro de emissão da solução tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM contendo diferentes razões molares [DPN]/[DC4] (Figura 4.45) apresenta as bandas de emissão de fluorescência centradas em 391 e 411 nm e ombro por volta de 435 nm. Com o aumento da razão molar [DPN]/[DC4], verifica-se diminuição da intensidade das bandas de emissão, indicando a formação de agregados. Derivados de naftalenodiimidas não carregados formam agregados em acetonitrila e em solventes contendo anel aromático devido ao empilhamento π [Barros et al. 1997, Rodrigues et al. 1999]. Neste caso, a banda bem estruturada característica da forma monomérica é transformada em uma banda larga centrada em comprimentos de onda mais baixos. Sendo assim, supõe-se que a formação de agregados entre a DC4 e a DPN trata-se de interação eletrostática atrativa.

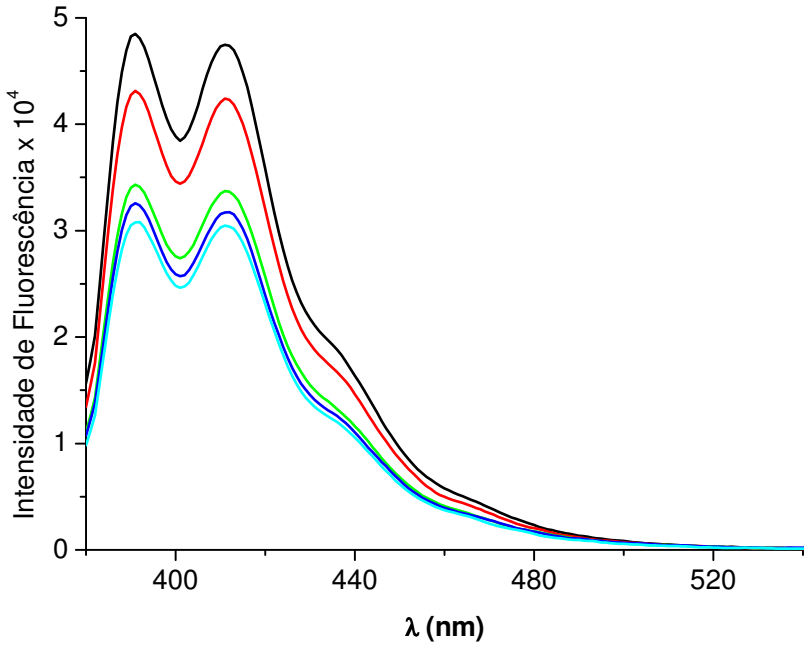


Figura 4.45: Espectro de Emissão de Fluorescência ($\lambda_{exc.}$ 340nm) da DPN e DC4 em solução- tampão acetato 0,05 M pH 4,4 com força iônica 15,2 mM contendo as seguintes razões molares de [DPN]/[DC4] (1) zero; (2) 0,2; (3) 0,5; (4) 0,6 e (5) 0,8.

4.5. Caracterização da mistura sólida para ensaios de microscopia óptica.

4.5.1. Caracterização da mistura sólida contendo DC4 e ditionito de sódio.

Inicialmente, foram obtidas imagens da sonda DC4 e do ditionito de sódio separadamente, e na sequencia observou-se as imagens dos sólidos misturados.

A Figura 4.46 (à esquerda) apresenta a imagem de uma pequena alíquota da sonda DC4 colocada sobre uma lâmina de vidro. Enquanto que a Figura 4.46 (à direita) apresenta a imagem da sonda DC4 totalmente solubilizada após a adição de 20µL de solução tampão fosfato 0,1 M pH 8,0. Em virtude da sonda DC4 ser carregada positivamente era de se esperar sua total solubilização. As imagens apresentadas na Figura 4.46 foram obtidas por microscopia óptica de fluorescência.

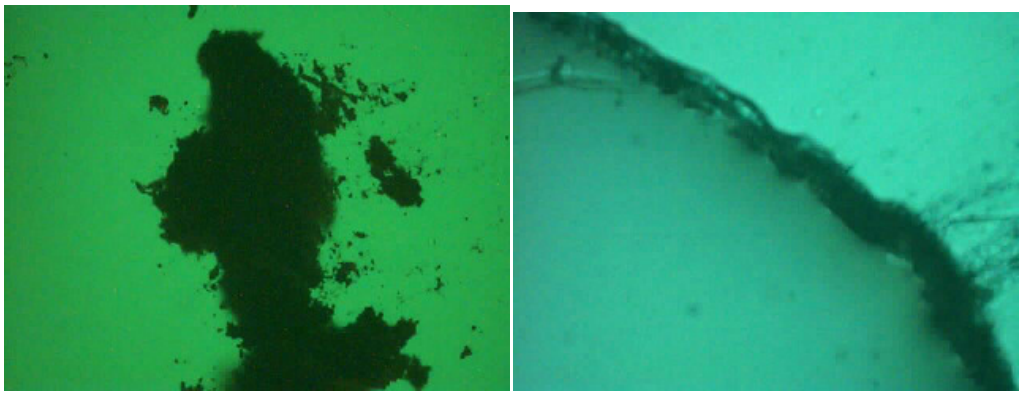


Figura 4.46: Imagens da sonda DC4 na forma de sólido (à esquerda) e solubilizado em tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 (à direita) obtidas por microscopia óptica de fluorescência.

A Figura 4.47 (à esquerda) apresenta a imagem de uma pequena alíquota de ditionito de sódio colocado sobre uma lâmina de vidro, e a Figura 4.47 (à direita) apresenta a imagem do ditionito de sódio totalmente solubilizado após a adição de 20µL de solução tampão fosfato 0,1 M pH 8,0. As imagens apresentadas na Figura 4.47 foram obtidas por microscopia óptica de fluorescência.

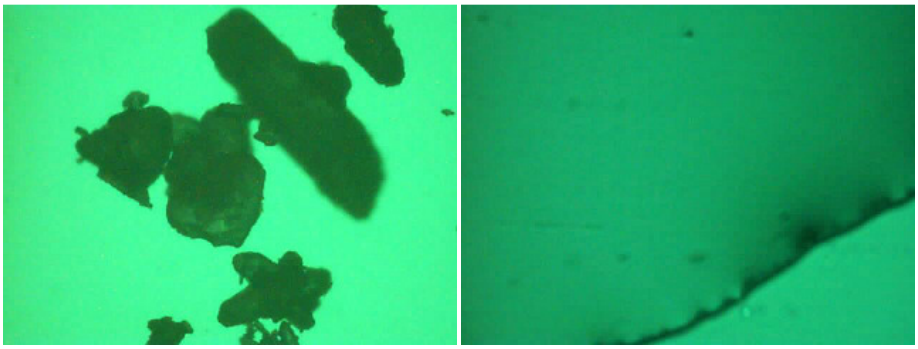


Figura 4.47: Imagens do ditionito de sódio na forma sólida (à esquerda) e totalmente solubilizado em tampão fosfato 0,1M pH 8,0 (à direita) obtidas por microscopia óptica de fluorescência.

Com relação à mistura sólida, os cristais da sonda DC4 e do agente redutor ditionito de sódio foram colocados em contato sobre uma lâmina de vidro. Sobre esta mistura foi colocada uma lamínula de vidro, e obteve-se a imagem apresentada na Figura 4.48. Esta imagem foi obtida por microscopia óptica de contraste de fase associada à microscopia óptica de polarização utilizando uma lente objetiva com aumento de 12,5x.

De acordo com a Figura 4.48 observa-se que os cristais de ditionito de sódio apresentam a coloração branca, ao passo que os cristais da sonda DC4 apresentam coloração amarela com centros escurecidos. Entretanto, é possível observar nesta imagem pequenos pontos luminosos presentes na interface entre a sonda DC4 e o ditionito de sódio. A presença destes pontos luminosos indica o início de uma reação de óxido-redução entre o ditionito de sódio e a sonda DC4 somente com a umidade do ambiente.

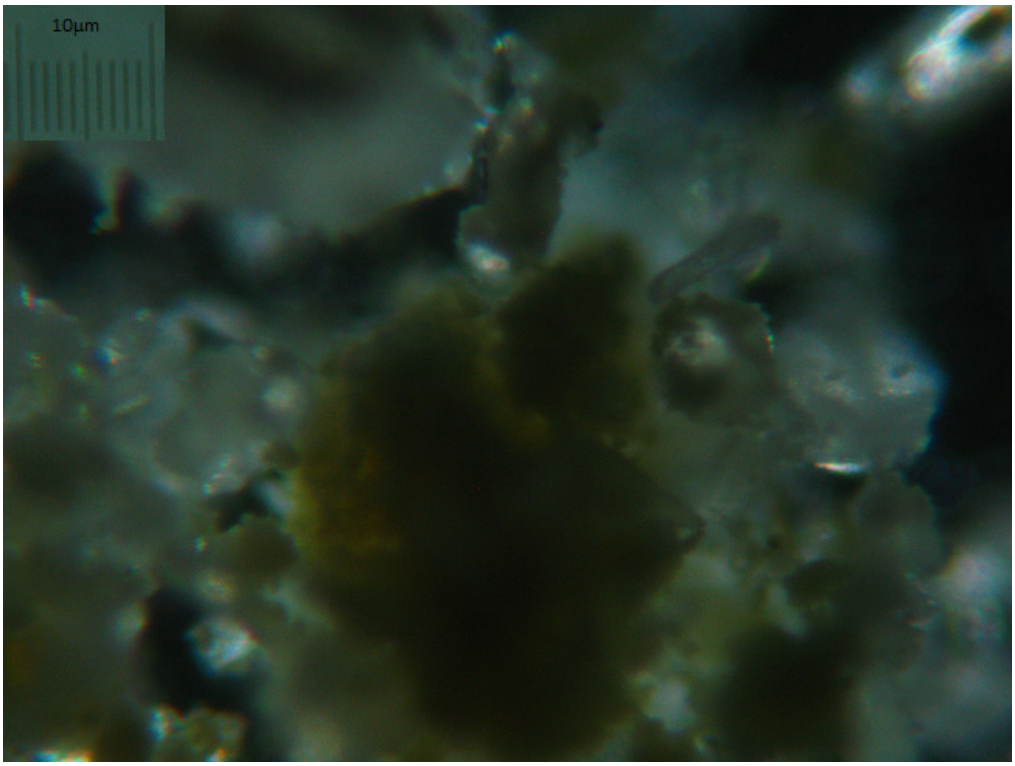


Figura 4.48: Imagem da mistura sólida contendo cristais de ditionito de sódio e da sonda DC4 obtida por microscopia óptica de contraste de fase associada à microscopia de polarização.

Para dar continuidade com a reação, adicionou-se 20µL de solução tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 entre a lâmina e a lamínula para hidratar os cristais. Tal situação pode ser observada na Figura 4.49, momento em que a coloração dos cristais sofre uma mudança drástica, indicando a reação de óxido-redução entre a DC4 e o ditionito de sódio. Conforme a Figura 4.49, observa-se regiões com a coloração "vermelha" indicando a formação do diânion da DC4 e regiões com a coloração "amarelo-esverdeada" referente à DC4 que não reagiu. A imagem apresentada na Figura 4.49 foi obtida por microscopia óptica de contraste de fase associada à microscopia óptica de polarização utilizando uma lente objetiva com aumento de 12,5x.

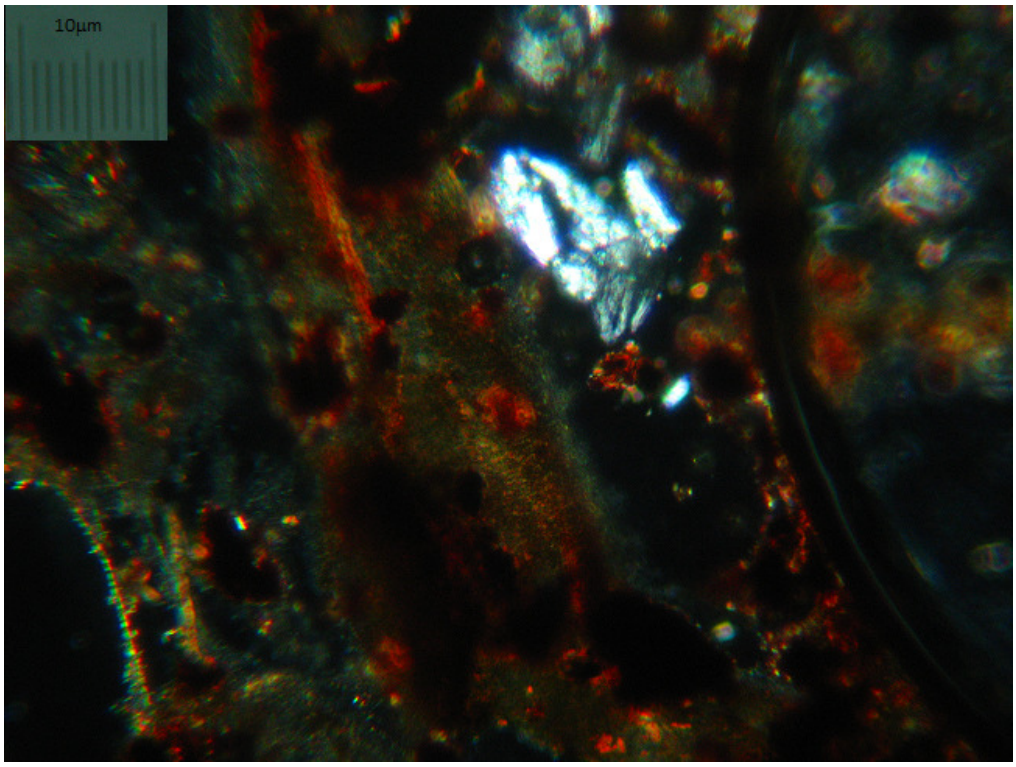


Figura 4.49: Imagem da mistura sólida contendo cristais de DC4 e ditionito de sódio após a adição de 20 µL de tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 obtida por microscopia óptica de contraste de fase associada à microscopia óptica de polarização.

Em virtude do fluxo de solvente ser inibido pela lamínula, verificou-se que esta reação ocorre mais rapidamente nas regiões onde o solvente interage com a mistura sólida. Deste modo, adicionou-se, uma segunda alíquota contendo 20 µL de solução tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 sobre a mistura, momento no qual foi possível observar alteração de coloração, conforme Figura 4.50. A imagem apresentada na Figura 4.50 foi obtida por microscopia óptica de contraste de fase associada à microscopia óptica de polarização utilizando uma lente objetiva com aumento de 12,5x. Esta imagem apresenta o centro reacional entre a DC4 e o ditionito de sódio, no qual apresenta coloração mais escurecida; e nos arredores observa-se a coloração "rosa" e na região externa observa-se a coloração "amarela" que é característica da DC4 que não reagiu. Convém ressaltar que para obter os espectros de absorção da DC4, do diânion da DC4 e de seu ânion radical em solução (vide Figura 4.19) foi observada a mudança

de coloração as quais não foram mencionadas anteriormente. Deste modo, pode-se inferir que a coloração "rosa" é característica do diânion e que o seu descoramento leva a formação do ânion radical e finalmente solução incolor referente à DC4. A DC4 na presença de excesso de ditionito de sódio é totalmente reduzida ao seu diânion (coloração vinho-rosa), quando em solução. Este, por sua vez, na presença de oxigênio do ambiente oxida-se ao ânion radical (coloração castanha) e posteriormente em DC4 na forma neutra (sem coloração).

Reações de óxido-redução entre o a DC4 e o ditionito de sódio em solução estão descritos na literatura por alguns autores [Andric et al. 2000, Rodrigues et al. 1999, Campos et al. 2004 e Figueredo et al. 2005], porém não há estudos sobre óxido-redução entre ditionito de sódio e derivados de naftaleno diimidas em fase sólida.

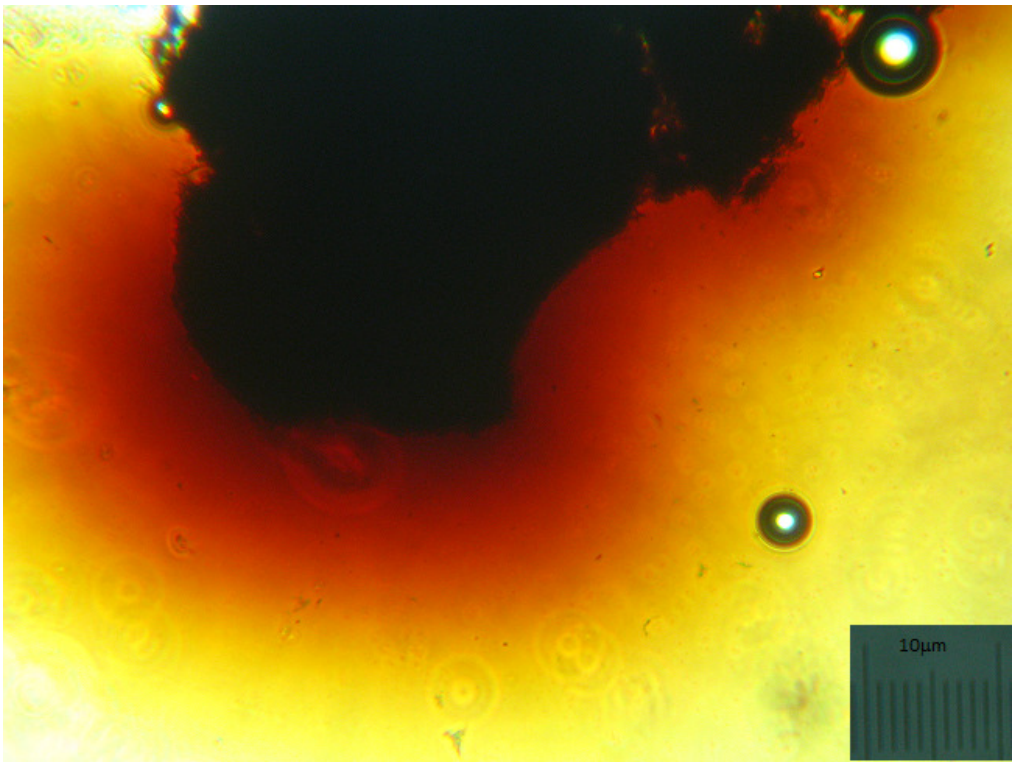


Figura 4.50: Imagem da mistura sólida contendo a sonda DC4 e o agente redutor ditionito de sódio após a adição de 40 µL de tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 obtida por microscopia óptica de contraste de fase associada à microscopia óptica de polarização.

A Figura 4.51 apresenta a imagem da mistura sólida seca devido ao calor da fonte de luz do microscópio óptico, na qual é possível observar a formação de estruturas na forma de agulhas com comprimento por volta de 20µm. Estas estruturas na forma de agulhas possivelmente são agregados de DC4 na forma de diânion ou de seu ânion radical, já que a DC4 apresenta duas cargas positivas que impedem sua auto-agregação por repulsão eletrostática. A imagem apresentada na Figura 4.51 foi obtida por microscopia óptica de contraste de fase associada à microscopia óptica de polarização utilizando uma lente objetiva com aumento de 12,5x.

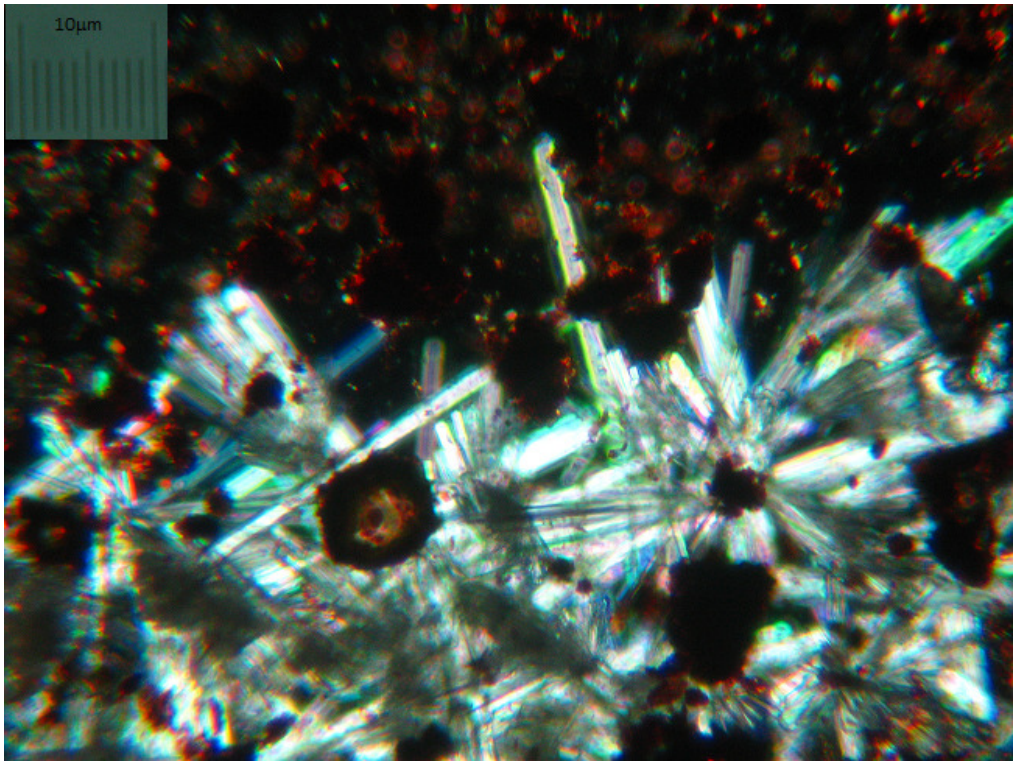


Figura 4.51: Imagem da mistura sólida seca da sonda DC4 e do agente redutor ditionito de sódio entre a lâmina e a lamínula de vidro.

Considerando que a lamínula colocada sobre a mistura sólida dificulta a visualização da reação, optou-se por repetir o experimento sem colocar a lamínula sobre a mistura sólida. Deste modo, preparou-se uma lâmina de vidro com uma mistura sólida da sonda DC4 e do agente redutor ditionito de sódio. Adicionou-se 10 µL de solução tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 e capturou-se imagens sequencias desta reação. A Figura 4.52 apresenta a imagem da mistura sólida, no momento da adição de 10 µL de tampão fosfato 0,1 M pH 8,0, onde é possível observar o início da reação de óxido-redução entre o ditionito de sódio e a DC4. A coloração "rosa" indica a formação do diânion da DC4. A Figura 4.52 foi obtida por microscopia de polarização utilizando uma lente objetiva com aumento de 25x.

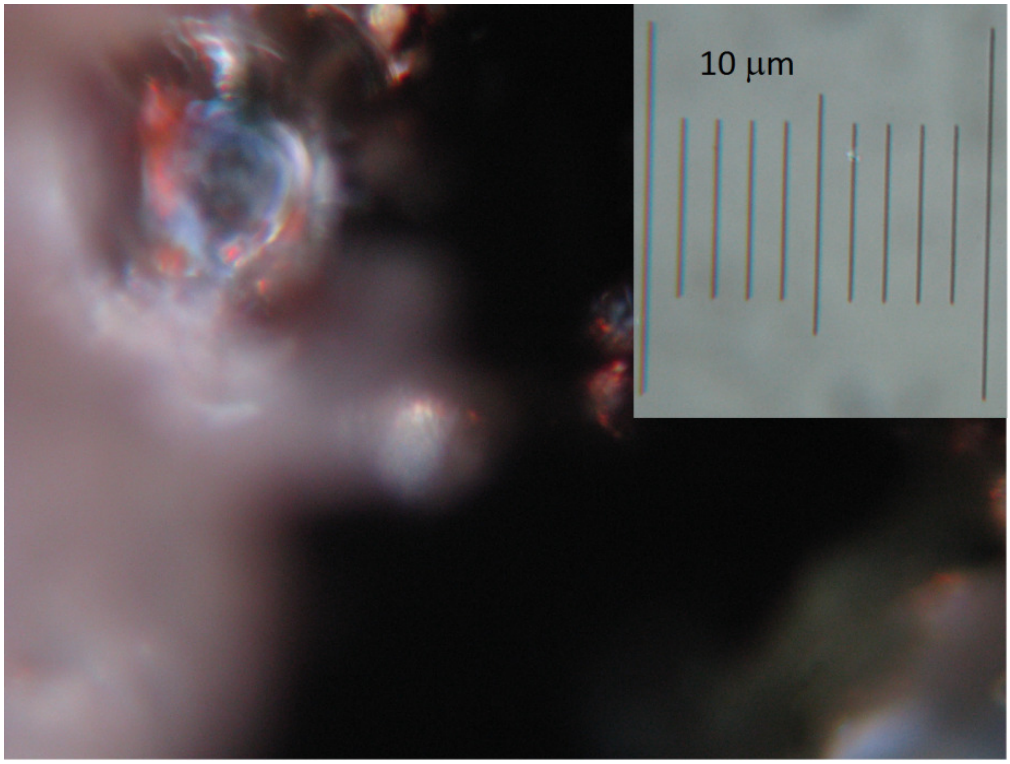


Figura 4.52: Imagem da mistura sólida contendo DC4 e ditionito de sódio após adiçãode 10 µL de tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 obtida por microscopia óptica de polarização.

A Figura 4.53 foi obtida, por microscopia óptica de polarização utilizando uma lente objetiva com aumento de 25x, 30 segundos após a adição do tampão. Nesta imagem é possível observar que as bolhas do solvente se deslocam, levando a um aumento do centro reacional. Convém ressaltar que foi necessário deslocar a platina do microscópio óptico.

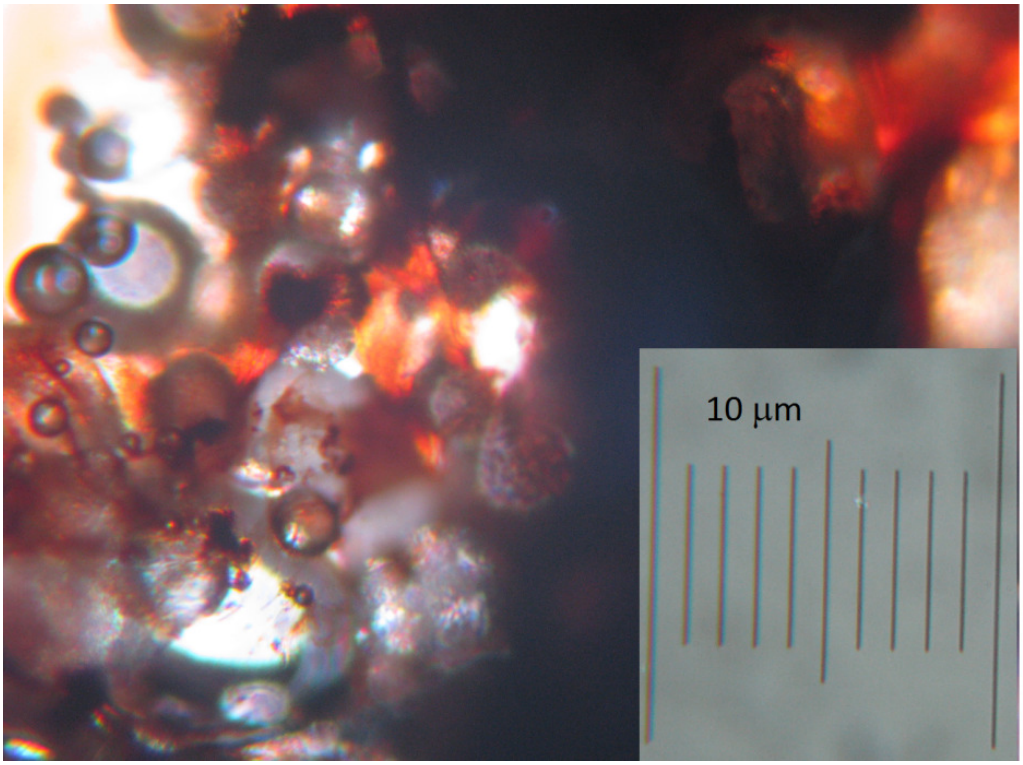


Figura 4.53: Imagem do centro de reação 30 segundos após adição de 10 µL de solução tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 obtida por microscopia óptica de polarização.

Na sequencia foi capturada a imagem apresentada na Figura 4.54 (à esquerda) obtida por microscopia óptica de polarização com polarizador fechado utilizando objetiva com aumento de 25x, na qual se observa a formação de estruturas com formato de agulhas com diferentes comprimentos. Esta mesma imagem de cristais com o formato de agulhas com coloração predominante “rosa-vinho” foi observado por microscopia óptica de fluorescência,

conforme Figura 4.54 (à direita). Na condição em que as Figuras 4.54 (a) e (b) foram obtidas ainda há excesso de ditionito de sódio para reduzir a naftaleno diimida e formar o diânion. Outro detalhe importante que foi observado neste experimento com a lâmina "aberta" é que com o passar do tempo os agregados na forma de agulha presentes na solução se desfazem e a coloração da solução torna-se castanha e, posteriormente torna-se incolor. Desta forma, pode-se inferir que estas estruturas podem ser consideradas como agregados do diânion da DC4.

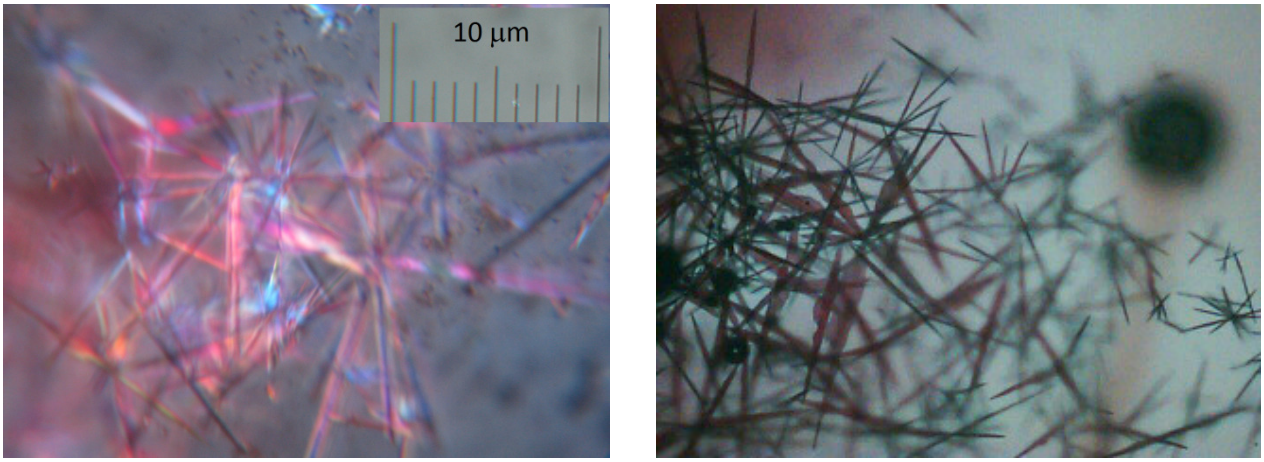


Figura 4.54: Imagem dos cristais do diânion da DC4 obtidos por microscopia óptica (à esquerda) de polarização com polarizador fechado e (b) por fluorescência.

Para confirmar se a formação dos agregados na forma de agulhas é oriunda do diânion ou do ânion radical da DC4, foram coletados espectros de absorbância da DC4 através da técnica de reflectância difusa. Para a preparação da amostra, foi colocado sobre uma lâmina de vidro 20µL de uma solução estoque da sonda DC4 ($1x10^{-3}$ M) em tampão fosfato 0,1 M pH 8,0. Posteriormente, adicionou-se 20µL de uma solução tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 contendo ditionito de sódio sobre a solução de DC4 depositada sobre a lâmina. Para o preparo da solução de ditionito de sódio, primeiramente borbulhou-se uma corrente de

nitrogênio no interior do frasco contendo o tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 e adicionou-se o ditionito de sódio. Manteve-se a corrente de nitrogênio por alguns instantes para evitar a presença de oxigênio.

A Figura 4.55 apresenta os espectros de absorção da DC4 na ausência e presença de ditionito de sódio. Inicialmente foi coletado o espectro 1 referente a 20 µL de uma solução contendo $1x10^{-3}$ M de DC4 em tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 depositada sobre a lâmina. O espectro 1 apresenta as bandas de absorção da DC4 em sua forma monomérica com bandas centradas em 381 nm e 361nm. Na sequencia, adicionou-se 20 µL da solução de ditionito de sódio em tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 sobre a "gota" da sonda DC4 e coletou-se o espectro 2. No exato momento da adição do ditionito de sódio, o centro da "gota" apresentou coloração "rosa". Conforme espectro 2, verifica-se a presença das bandas centradas em 336, 387 (ombro), 406, 534 e 578 nm que são características do diânion da DC4. O espectro 3 foi coletado quando a "gota" "rosa" começou a apresentar uma auréola de coloração castanha, apresentando as seguintes bandas de absorção 362, 381, 406, 535 e 577 nm. Neste espectro 3 provavelmente inicia-se o processo de oxidação do diânion em ânion radical, em virtude da lâmina estar exposta ao oxigênio do ambiente. O espectro 4 foi coletado quando a "gota" apresentou coloração castanha, no qual é possível observar as seguintes bandas de absorção: 361, 381, 408, 535 e 578nm. No espectro 4 aparentemente, observa-se uma mistura das bandas referentes a DC4 em sua forma monomérica e em sua ânion radical. E finalmente, quando a "gota" apresentou-se incolor foi coletado o espectro 5, o qual é característico da forma monomérica da DC4. Considerando a maneira como este experimento foi realizado, é possível identificar as espécies presentes em condições extremas, ou seja, identificar o diânion (coloração intensa rosa) e a DC4 na forma monomérica (incolor). Porém, em condições intermediárias é possível verificar uma mistura de espectros, ou seja, mistura de espécies.

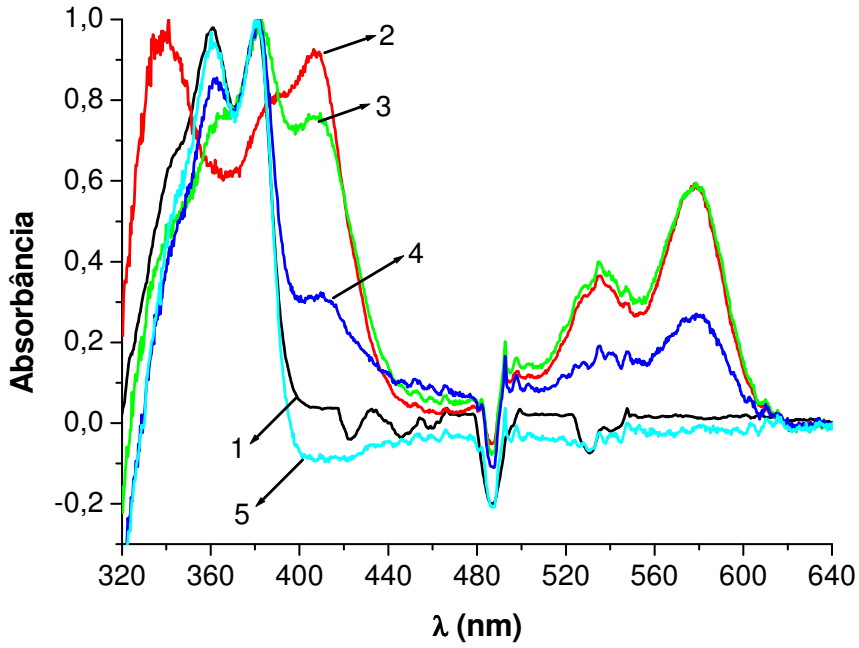


Figura 4.55: Espectro de Absorbância da DC4 ($1x10^{-3}$ M) nas condições: (1) em solução tampão 0,1 M pH 8,0, (2) após a adição de 20 µL de ditionito de sódio, (3) coloração rosa, (4) coloração rosa-castanho e (5) coloração incolor.

Conforme apresentado na Figura 4.19, no qual foram obtidos os espectros de absorção da DC4 em sua forma neutra, diânion e ânion radical, é possível identificar as espécies presentes em solução separadamente, já que foi borbulhado corrente de nitrogênio no preparo das soluções e no interior da cubeta para obter os espectros de absorção da DC4. Os valores de comprimento de onda, coloração das espécies neutra, diânion e ânion radical da DC4 obtidos nos experimentos de "lâmina aberta" e "cubeta fechada" são apresentados na Tabela 4.3.

Estes resultados confirmam que as estruturas na forma de agulhas obtidas na reação de óxido-redução entre a sonda DC4 e o agente redutor ditionito de sódio é formada por agregados do diânion da DC4.

Tabela 4.3: Dados de comprimento de onda, coloração das espécies neutra, diânion e ânion radical da DC4.

Amostra	Espectro	Tempo	Coloração	Comprimento de onda (nm)				
DC4	1	T0	incolor	361	381			
DC4 + ditionito	2	T1	rosa	336	406	534	578	
DC4 + ditionito	3	T2	rosa/castanho	362	381	406	535	577
DC4 + ditionito	4	T3	castanho	361	382	408	535	578
DC4 + ditionito	5	T4	incolor	360	381			
DC4 Neutra			incolor	360	381			
Diânion Radical			rosa		407	533	577	
Ânion Radical			castanho		412	447	530	576

4.5.2 Caracterização da mistura sólida contendo DC4 e citrato trissódico.

De acordo com os resultados obtidos no Item 4.2.1. verificou-se a ocorrência de agregados entre a sonda DC4 e o citrato trissódico, em solução saturada, no interior da cubeta de quartzo. Convém lembrar que esta solução saturada foi preparada com uma solução tampão acetato 0,05 M pH 4,4. Neste valor de pH, o citrato trissódico apresenta duas cargas negativas que provavelmente interagem com as duas cargas positivas da DC4 formando agregados. Retomando a caracterização da mistura sólida, foi retirada uma pequena alíquota do cristal contendo DC4 e citrato trissódico, a qual foi colocada sobre uma lâmina de vidro. A Figura 4.56 apresenta a imagem do cristal de DC4 e citrato trissódico, na qual é possível observar aglomerados luminosos sem estrutura definida. Após a adição de 20 µL de solução tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 o cristal torna-se totalmente solubilizado (imagem não apresentada). A

Figura 4.56 foi obtida por microscopia óptica de polarização utilizando uma lente objetiva com aumento de 25x.

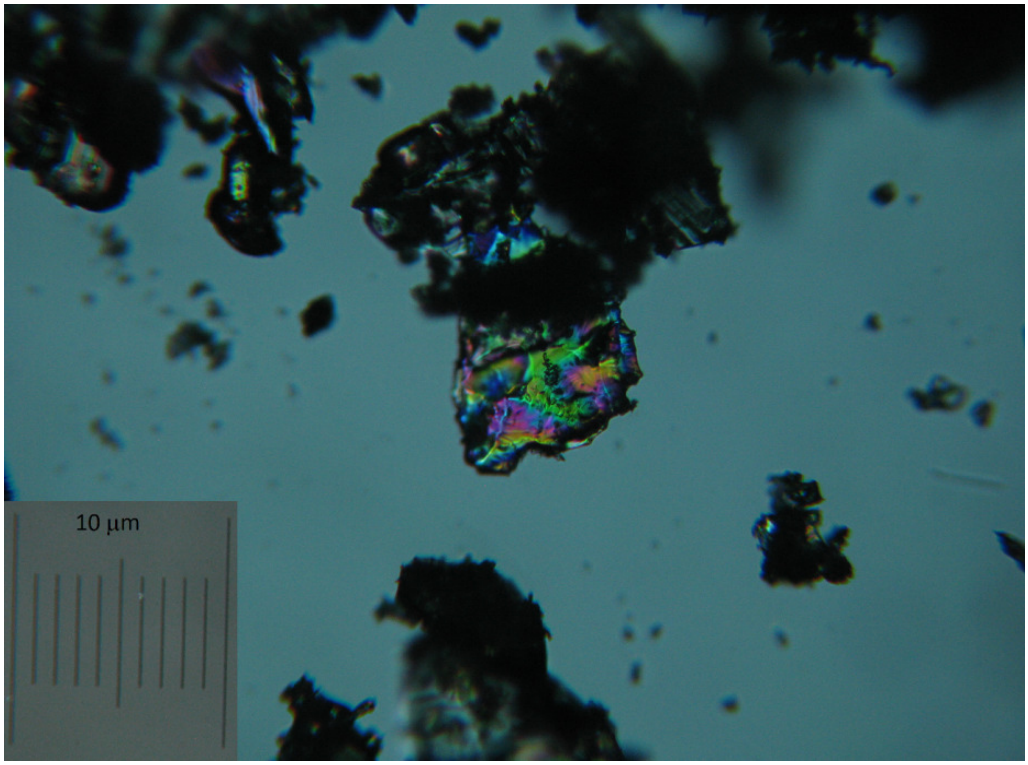


Figura 4.56: Imagem do cristal formado no interior da cubeta contendo DC4 e Citrato trissódico obtida por microscopia óptica de polarização.

Em um segundo experimento, foi colocado uma pequena alíquota do cristal de DC4 e citrato trissódico e adicionou-se uma pequena alíquota de ditionito de sódio sólido. Na sequencia, adicionou-se 20 µL de solução tampão fosfato 0,1 M pH 8,0, ressaltando que valores de pH inferior a 7,0 ocorre a decomposição do ditionito de sódio, e observou-se a reação como auxílio de um microscópio óptico. A Figura 4.57 apresenta a imagem do cristal contendo DC4 e citrato trissódico e ditionito após a adição de tampão fosfato 0,1M pH 8,0. Nesta imagem é possível observar a solubilização do agregado formado entre a DC4 e o citrato trissódico bem como uma bolha com um ponto luminoso de coloração "rosa" característico da formação do diânion da DC4. A reação prossegue ao longo do tempo com a

solubilização total do cristal formando bolhas com pontos luminosos de coloração “rosa”, conforma observa-se na Figura 4.58. As Figuras 4.57 e 4.58 foram obtidas por microscopia óptica de fluorescência utilizando uma lente objetiva com aumento de 10x.

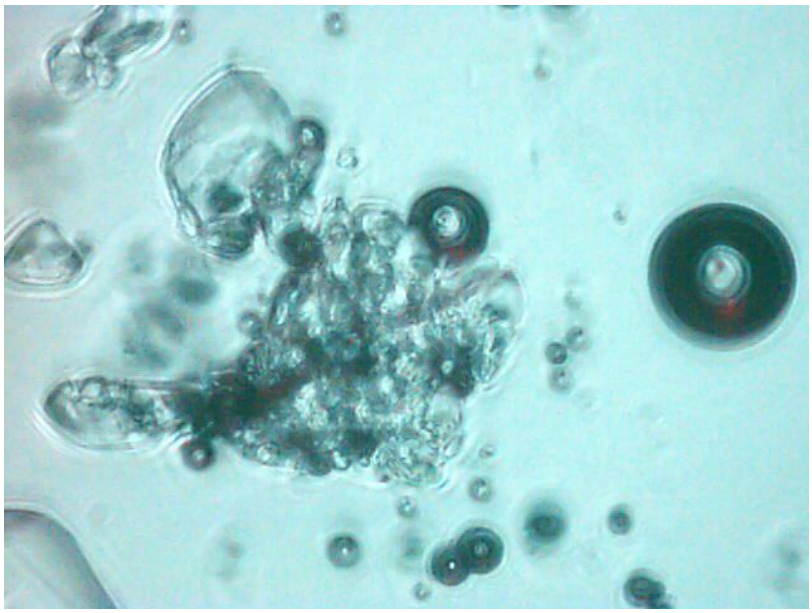


Figura 4.57: Imagem do cristal de DC4 e citrato de trissódico após a adição de ditionito de sódio e tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 obtida por microscopia óptica de fluorescência.

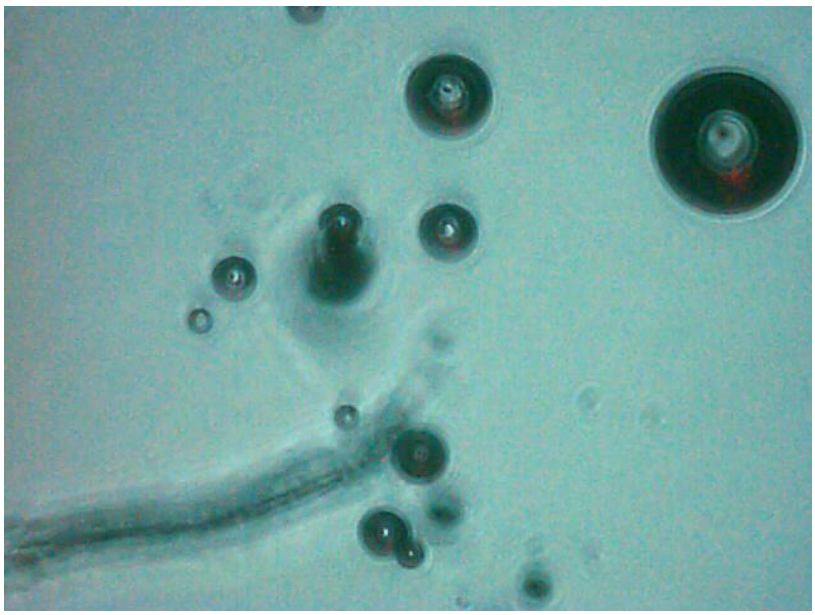


Figura 4.58: Imagem do cristal de DC4 e citrato trissódico totalmente solubilizado por solução tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 obtida por microscopia óptica de fluorescência.

4.5.3. Caracterização da mistura sólida contendo precipitado de DC4 e SDS.

Conforme os resultados obtidos no Item 4.2.1. verificou-se a formação de precipitados entre a sonda DC4 e o surfactante SDS os quais foram preparados conforme Item 3.3.2.6. Deste modo, foi selecionado o tubo cônico 10 contendo SDS e DC4 com a razão molar [SDS]/[DC4] igual a 4,5. A solução sobrenadante foi retirada do tubo cônico e uma pequena alíquota do precipitado obtido foi colocada sobre uma lâmina de vidro com 10 µL de água destilada. A Figura 4.59 apresenta a imagem do precipitado entre SDS e DC4 obtida por microscopia óptica de polarização utilizando uma lente objetiva com aumento de 25x. Conforme Figura 4.59, observa-se que precipitado entre SDS e DC4 apresenta-se na forma de pequenos filamentos.

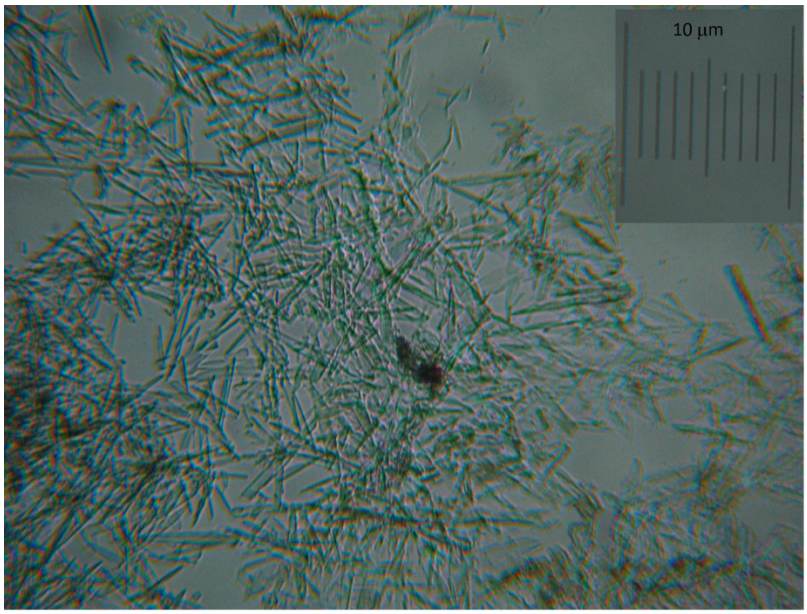


Figura 4.59: Imagem do precipitado entre DC4 e SDS obtida por microscopia óptica de polarização.

Preparou-se uma segunda amostra para acompanhar a reação de redução da DC4 contida no precipitado de DC4 e SDS utilizando ditionito de sódio como agente redutor. Deste modo, foi colocado sobre uma lâmina, na seguinte ordem: uma pequena alíquota do precipitado de DC4 e SDS e uma pequena alíquota do ditionito de sódio sólido. Em seguida, adicionou-se 20 µL de uma solução tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 e capturou-se imagens desta reação. Após 30 segundos da adição do tampão fosfato 0,1 M pH 8,0, observa-se a presença dos cristais de ditionito sobre os filamentos do precipitado e um ponto luminoso referente a formação do diânion, conforme Figura 4.60. O filme obtido da reação entre o precipitado de DC4 e SDS e o ditionito de sódio mostra que esta reação processa-se lentamente, pois aos poucos ocorre a solubilização do precipitado que por sua vez, libera a sonda DC4 para reagir com os cristais de DC4. A Figura 4.61 apresenta a imagem do precipitado capturada após 4 minutos da adição do tampão fosfato 0,01M pH 8,0, no qual é possível observar um agregado de precipitando (sinalizado com seta em vermelho) solubilizando-se no solvente.

Comparando a formação do diânion radical da DC4 com relação às misturas solidas de DC4 e ditionito, DC4 e citrato trissódico e o precipitado contendo DC4 e SDS, pode-se inferir que a reação mais rápida ocorre entre DC4 e ditionito, e que a reação mais lenta ocorre entre o precipitado contendo DC4 e SDS e o ditionito de sódio.

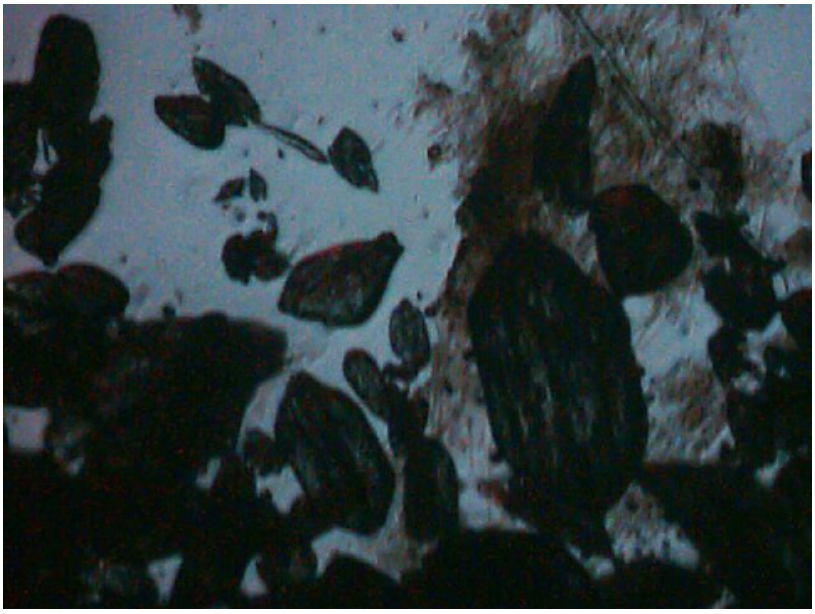


Figura 4.60. Imagem do precipitado entre a sonda DC4 e o surfactante SDS com ditionito de sódio após a adição de tampão fosfato pH 8,0 obtida por microscopia óptica de fluorescência.

Figura 4.61: Imagem do precipitado entre a sonda DC4 e o surfactante SDS com ditionito de sódio após 4 minutos da adição de tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 obtida por microscopia óptica de fluorescência.

4.5.4. Caracterização da mistura sólida contendo DPN e ditionito de sódio.

Com o intuito de verificar a formação de agregados entre a sonda DPN e o ditionito de sódio, foi colocada uma ponta de espátula da sonda DPN e uma ponta de espátula de ditionito de sódio sobre uma lâmina de vidro. Adicionou-se 20µL de solução tampão fosfato e capturaram-se imagens da reação de óxido-redução entre a sonda DPN e o ditionito de sódio. Conforme a Figura 4.62, observa-se a intensa coloração "rosa" característica do diânion radical formado devido a redução da DPN, e a presença de cristais de ditionito de sódio não solubilizados.

Figura 4.62: Imagem da mistura sólida contendo DPN e ditionito de sódio após adição de 20µL de tampão fosfato pH 8,0 obtida por microscopia óptica de fluorescência.

A Figura 4.63 apresenta a imagem da mistura sólida contendo a sonda DPN e o ditionito de sódio 40 segundos após a adição da solução tampão fosfato. Nesta imagem é possível observar a intensa coloração "rosa" do diânion formado, cristais de ditionito de sódio não solubilizados e uma região ao centro da imagem devido à formação de agregados do diânion da DPN. Esta região de agregados torna-se uma fronteira, já que na parte superior direita da imagem verifica-se que a coloração é menos intensa que a coloração do diânion e que na parte inferior direita a coloração apresenta uma mancha mais descorada que pode ser a oxidação do diânion. Entretanto, não foi possível observar a se a estrutura deste agregado apresenta formato de agulhas como os obtidos entre a reação da DC4 e o ditionito de sódio no Item 4.5.1. As imagens apresentadas nas Figuras 4.62 e 4.63 foram obtidas por microscopia óptica de fluorescência utilizando uma lente objetiva com aumento de 4x.

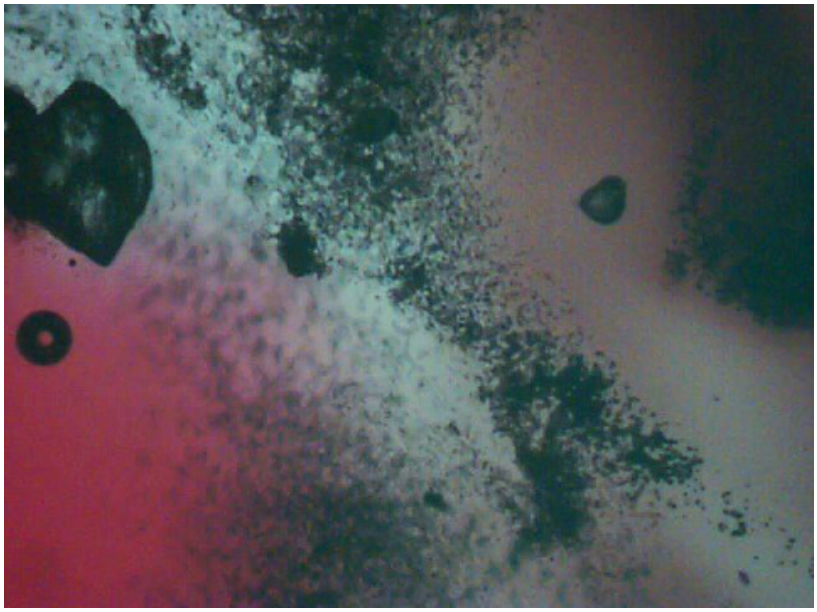


Figura 4.63: Imagem da mistura sólida contendo DPN e ditionito de sódio após 40 segundos da adição de 20µL de tampão fosfato 0,1 M pH 8,0 obtida por microscopia óptica de fluorescência.

4.6. Caracterização das nanopartículas de óxido de cério

As nanopartículas de óxido de cério, utilizadas neste trabalho, foram preparadas pelo método de precipitação por hidróxido. A precipitação química é largamente utilizada para a síntese de materiais sólidos a partir de solução. Este método utiliza uma reação na fase líquida para preparar compostos insolúveis que são precipitados cristalinos ou amorfos. O precipitado normalmente é composto de partículas finas. Normalmente, a preparação das partículas de cério é efetuada pela calcinação do gel precipitado de hidróxido ou oxalato obtido através da reação de um sal de cério inorgânico ($Ce(NO_3)_3$, $CeCl_3$, $CeSO_4$ e $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$) em solução aquosa com uma solução alcalina (NaOH, NH_4OH e $(NH_2)_2.H_2O$) ou ácido oxálico [Trovarelli et al. 2002].

As partículas de cério foram preparadas através da reação de precipitação entre o cloreto de cério pentahidratado (sal de cério inorgânico) e o hidróxido de amônia (solução alcalina) em solução aquosa na presença de excesso de peróxido de hidrogênio. A preparação das nanopartículas de óxido de cério prosseguiu da seguinte forma:

1. Adição lenta do hidróxido de amônia sobre a solução aquosa de cloreto de cério conduziu a formação do precipitado de $Ce(OH)_3$, em virtude de seu pequeno valor do produto de solubilidade (Ksp 7 x 10^{-21}) [Zhou et al. 2003]. O $Ce(OH)_3$ formado, por sua vez, foi oxidado lentamente a $Ce(OH)_4$ na presença de oxigênio do ambiente, conforme Vogel [Vogel et al. 1979].
2. Adição do Peróxido de Hidrogênio sobre a solução aquosa de cloreto de cério contendo hidróxido de amônia conduziu a formação de um gel precipitado marrom/avermelhado. Dados da literatura [Vogel et al. 1979] mostram que este gel precipitado marrom/avermelhado refere-se ao peróxido de cério ($CeO_2.H_20_2.H_20$). O

peróxido de cério é instável e sob aquecimento obtém-se o hidróxido de cério ($Ce(OH)_4$). Método semelhante foi utilizado por Cólon e seus colaboradores [Cólon et al. 2000] ao caracterizarem partículas mistas de cério e lantânio, obtidas pelo método sol-gel, utilizando nitrato de cério e nitrato de lantânio na presença de peróxido de hidrogênio. Eles verificaram que o peróxido de hidrogênio, além de oxidar o Ce(+3) em Ce(+4), forma ligações peroxídicas frágeis com as partículas de cério, as quais sob calcinação, produzem pós com alta área superficial.

3. Adição de ácido clorídrico concentrado sobre o precipitado marrom/avermelhado em banho ultrasônico levou a formação de uma suspensão coloidal amarelo transparente de $Ce(OH)_4$. Em contrapartida, com o aumento de pH desta suspensão coloidal, observa-se a formação de um precipitado amarelo característico do $Ce(OH)_4$. A formação da suspensão coloidal ou do precipitado das partículas de cério é uma função reversível e dependente do pH , ou seja, adicionando-se ácido clorídrico sobre o precipitado amarelo obtém-se novamente a suspensão coloidal. Estes resultados são consistente com os dados experimentais [Nabavi et al. 1993]. Nabavi ao estudar o comportamento de sóis de óxido de cério em função do pH (Figura 4.46) verificou que o processo de dispersão e agregação das partículas pode ser dividido em 3 diferentes zonas:

Zona 1 pH = 1,4 a 3,0: Solução Límpida

Zona 2 pH = 3,5 a 5,0: Solução turva com separação de fase com a formação de precipitado “leve”.

Zona 3 pH = 7,0 a 11,0: Rápida separação de fase com formação de precipitado denso.

Na faixa de pH 3 a 5 existe uma zona de agregação reversível e para valores de pH 7 a 10,5 ocorre precipitação irreversível. Nabavi concluiu que as nanopartículas de óxido de

cério são meramente estabilizadas por repulsão eletrostática e que o aumento de pH ou força iônica resulta em agregação das partículas, com consequente desestabilização da suspensão coloidal. Estes dados comprovam a estabilização da suspensão coloidal em meio ácido. Entretanto, Sehgal [Sehgal et al. 2005] conseguiu estabilização das nanopartículas de cério em meio alcalino através da adsorção de ácido poliacrílico sobre a superfície das nanopartículas. Em meio alcalino os grupos carboxílicos do ácido poliacrílico apresentam carga negativa de modo que contribuem para a estabilização das nanopartículas através de interações repulsivas.

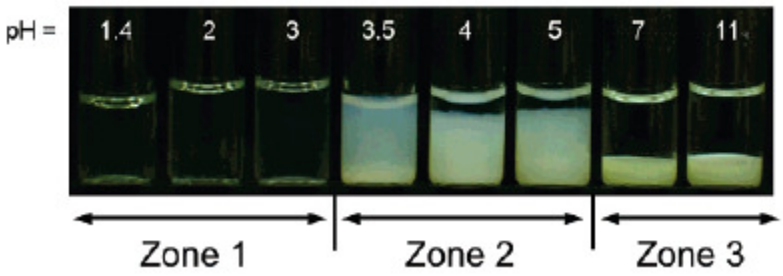


Figura 4.46: Comportamento do sol de CeO_2 em função do pH. Condições iniciais (primeiro frasco esquerda) pH 1,4, e concentração em peso c =1% em peso. O pH da suspensão foi ajustado com hidróxido de amônio. Acima de pH 3,5 uma separação de fase macroscópica é observada através do aparecimento de um precipitado branco (fase inferior) [Figura extraída de Sehgal et al. 2005].

Para a caracterização das partículas de cério, uma alíquota do precipitado de peróxido de cério foi colocada na estufa a 80 °C por 24 horas. Após o aquecimento as partículas apresentaram coloração amarela - claro, as quais foram caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raios-X, Infravermelho e Espalhamento de Luz.

A Figura 4.47 apresenta a imagem das partículas de óxido de cério obtidas por microscopia eletrônica de varredura, na qual é possível observar partículas com o formato esférico e pequenos aglomerados esféricos e retangulares com diferentes tamanhos.

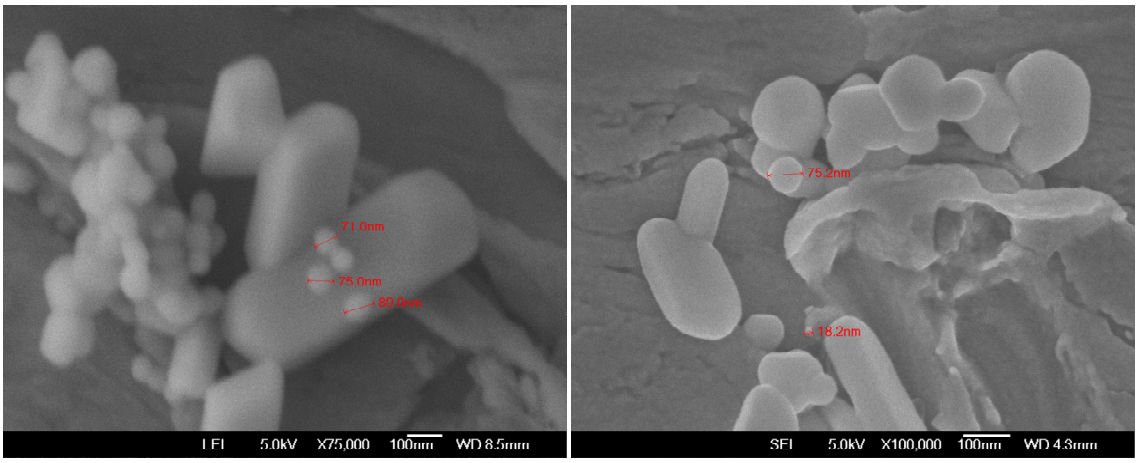


Figura 4.47: Imagem das partículas de óxido de cério, após calcinação a 80°C por 24horas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

A Figura 4.48 apresenta o difratograma de raios-X das partículas de óxido de cério. Os picos de difração, das partículas de óxido de cério obtidas, são identificados como característicos da estrutura cúbica tipo fluorita do óxido de cério (grupo espacial Fm3m). Ao passo que os picos de difração do CeO_2 de acordo com a ficha ICCD 34-0394 [Mucillo et al. 2005] são apresentados na parte inferior da Figura 4.48. Portanto, para as partículas obtidas observa-se o alargamento dos picos de difração, o qual está relacionado com o tamanho relativamente pequeno dos cristalitos. O valor do tamanho médio do cristalito estimado pelo método de Scherrer para a reflexão (111) (pico de maior intensidade) é igual a 3,3 nm. O método de Scherrer é utilizado para estimar valores de tamanho do cristalito para partículas esféricas de até 100 nm, conforme a equação:

$$\mathbf{t = (k.\lambda)/(\beta.\cos\theta)}$$

Onde:

t = tamanho do cristalito

K = constante dependente da forma do cristalito (0.89)

λ = comprimento de onda dos raios-X

β = largura à meia altura (rad)

θ = ângulo de Bragg

De acordo com os dados da literatura, encontram-se partículas com tamanho do cristalito na faixa de 5 a 20 nm, obtidas pelo método de precipitação. Os estudos realizados por Mucillo [Mucillo et al. 2005] mostram que a presença de hidróxido de amônio ou ácido oxálico,como agente precipitante, levam a formação de cristalitos com tamanho médio entre 5,8 e 6,7 nm, respectivamente. Entretanto, o aumento da temperatura de calcinação afeta o tamanho do cristalino, já que partículas calcinadas a 100, 400, e 600 °C apresentam os seguintes tamanho de cristalito de: 17,3; 17,8 e 20,3 nm, respectivamente [Kockrick et al. 2008]. Dong [Dong et al. 1997] obteve partículas com tamanho de cristalito na faixa de 8 á 85 nm utilizando temperaturas de calcinação entre 250 a 1000 °C. Chen [Chen et al. 2005] também observou o aumento do tamanho do cristalito á baixas temperaturas de calcinação (30 a 90 °C). De modo que partículas calcinadas á 30 °C e a 90 °C por um período de 2 horas apresentaram tamanho do cristalito igual a 7,4 nm e 16,4 nm, respectivamente. Embora o tamanho de cristalino das partículas de óxido de cério estimado por difração de raios-X obtidas nesta tese tenha valores pertinentes aos encontrados na literatura, pode-se inferir que há divergências na estimativa do tamanho de cristalito. Esta divergência é claramente observada ao comparar o tamanho do cristalito obtido por microscopia eletrônica de varredura e por difração de raios-X, no qual é possível estimar 3,3 nm e na faixa de 18,2 a 89 nm, respectivamente. Dados da literatura mostram que o método de Scherrer para estimar

tamanho de cristalito apresentam desvios, já que este método é adequado para partículas esféricas com tamanho de até 100 nm [Hall et. al. 2000].

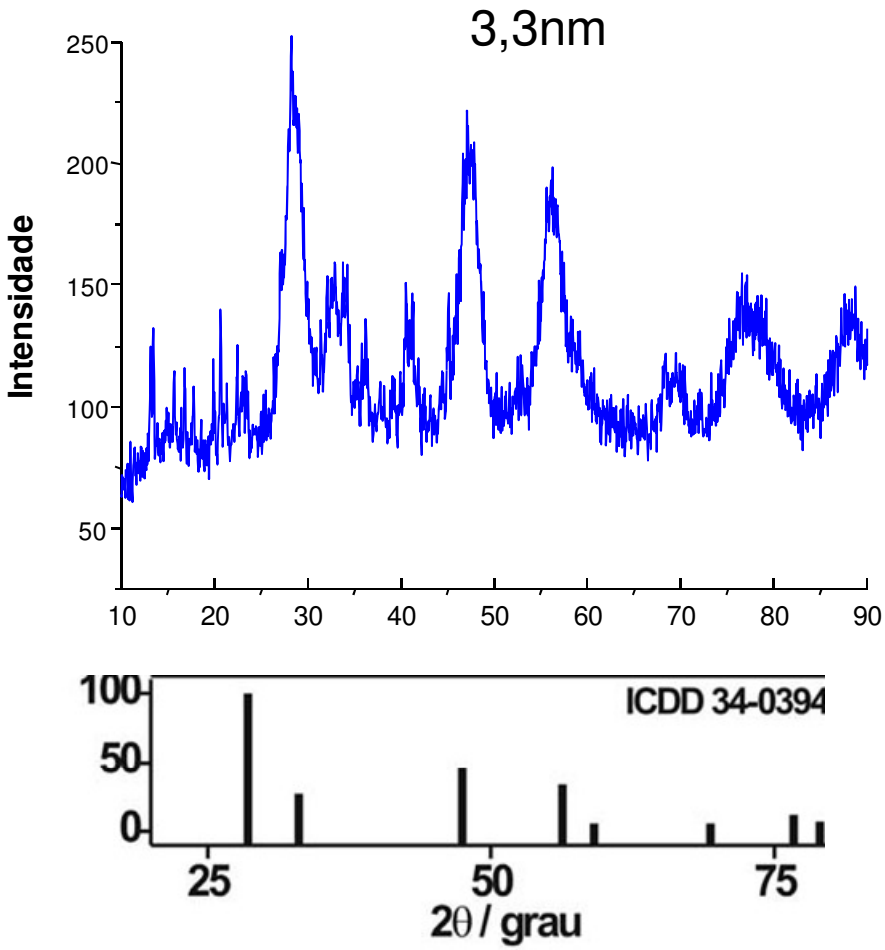


Figura 4.47: Difratograma de Raios-X das partículas de Óxido de Cério após calcinação a 80 °C por 24 horas.

Retomando a caracterização das partículas de óxido de cério, verifica-se a presença das bandas de absorção centradas em 3360, 1634, 1518, 1314, 961 e 508 cm^{-1} no espectro de absorção de IR (Figura 4.49). A banda alargada em 3360 cm^{-1} está associada ao estiramento dos grupos OH da água adsorvida na superfície das partículas. De acordo com a literatura as demais bandas na região de baixo número de onda estão associadas à ligação metal-oxigênio [Mucillo et al. 2005].

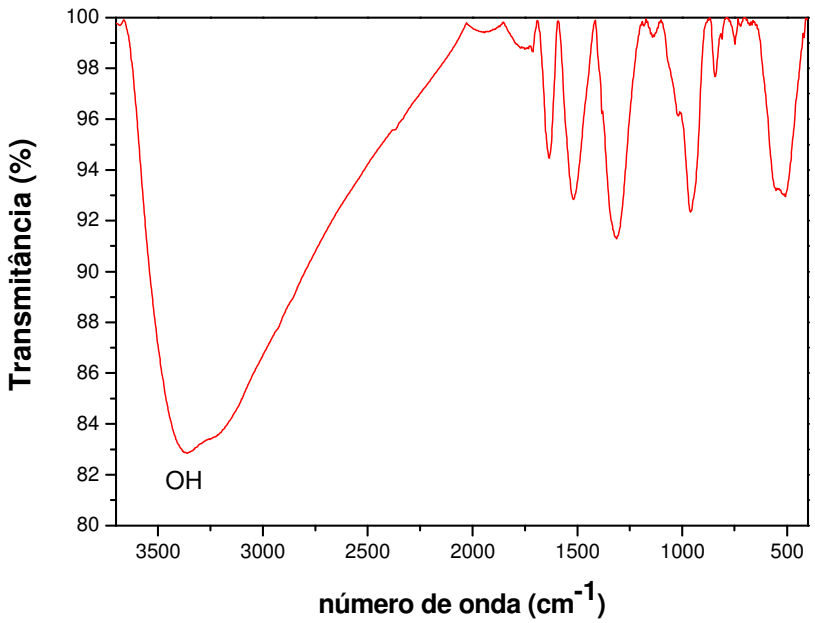


Figura 4.49: Espectro de infravermelho das nanopartículas de óxido de cério após calcinação a 80 °C por 24 horas.

Para a determinação do ponto isoelétrico por espalhamento de luz das partículas de óxido de cério preparou-se uma suspensão contendo 100 mg das nanopartículas de óxido de cério e 1000 mL de cloreto de sódio 0,1 M. A Figura 4.50 apresenta a mobilidade eletroforética das nanopartículas de óxido de cério em função do pH. Verifica-se que a mobilidade eletroforética varia de potencial positivo para potencial negativo com o aumento de pH em virtude do aumento da concentração de íons hidroxila. Em pH 4,8 onde a mobilidade eletroforética é nula, ponto no qual verifica-se a ausência de cargas na superfície. Estes dados de mobilidade eletroforética juntamente com os dados obtidos por Nabavi são suficiente para confirmar a estabilização da suspensão coloidal em meio ácido (até pH 3,0) por meio de interações eletrostáticas repulsivas, e que a desestabilização desta suspensão é dirigida pelo aumento de pH o qual leva a formação de agregados. Estudos realizados por Sehgal [Sehgal et al. 2005] mostram que é possível estabilizar solução coloidal de nanopartículas de cério em meio alcalino através da adsorção de ácido poliacrílico sobre a superfície das nanopartículas.

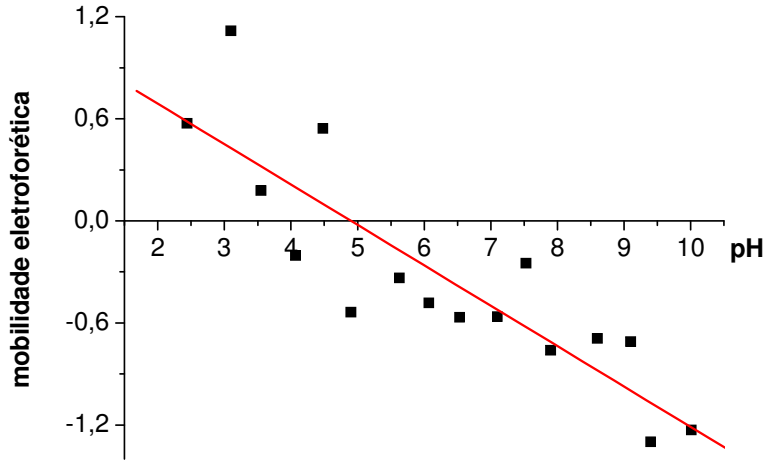


Figura 4.50: Mobilidade eletroforética das nanopartículas de óxido de cério em função do pH.

4.7. Caracterização do Material Híbrido $DC4_{RED}$- Coloidal

A interação do ânion radical da sonda fluorescente DC4 ($DC4_{RED}$) com as nanopartículas de óxido de cério deu origem a um novo material orgânico-híbrido que apresenta um comportamento diferenciado em relação aos seus compostos individualmente. Sendo assim, prossegui-se com a caracterização fotofísica deste novo material.

A Figura 4.51 apresenta o espectro de absorção do material híbrido $DC4_{RED}$-CeO_2 (DC4 reduzida com ditionito de sódio na presença de nanopartículas de óxido de cério) em função de solução tampão (citrato 25 mM /fosfato 25 mM /borato 25 mM). Em pH 2,9, verifica-se a presença das bandas de absorção vibracionais centradas em 380 e 360 nm. Para valores de pH acima de 4,8, observa-se o aumento da intensidade de absorção das bandas centradas em 380 e 360 nm, as quais apresentam um leve deslocamento batocrômico (383 e 364 nm, respectivamente), em relação ao pH 2,9, e a presença de uma nova banda de

absorção de alta energia centrada em 260 nm. Acima de pH 8,0 (Figura 4.52) a intensidade das bandas de absorção diminui e o comprimento de onda, de ambas as bandas, atingem um máximo de 388 e 367 nm em pH 12. Dentro da larga faixa de pH utilizada pode-se afirmar que o material orgâno-híbrido $DC4_{RED}$-CeO_2 não sofre hidrólise alcalina já que as bandas de absorção permanecem inalteradas. Estes dados sugerem que as nanopartículas de óxido de cério interagem com a DC4 impedindo o ataque nucleofílico da base frente a DC4.

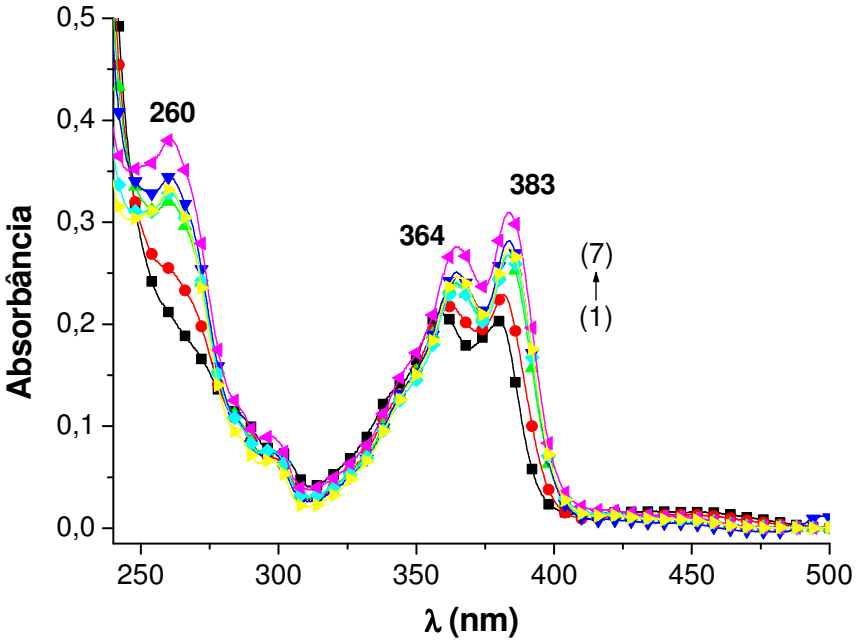


Figura 4.51: Espectro de absorção da $DC4_{red}$-CeO_2 em solução tampão (citrato 25 mM /fosfato 25 mM /borato 25 mM) nos seguintes valores de pH: (1) 2,9; (2) 4,0; (3) 4,8; (4) 5,4; (5) 6,6; (6) 7,7 e (7) 8,9.

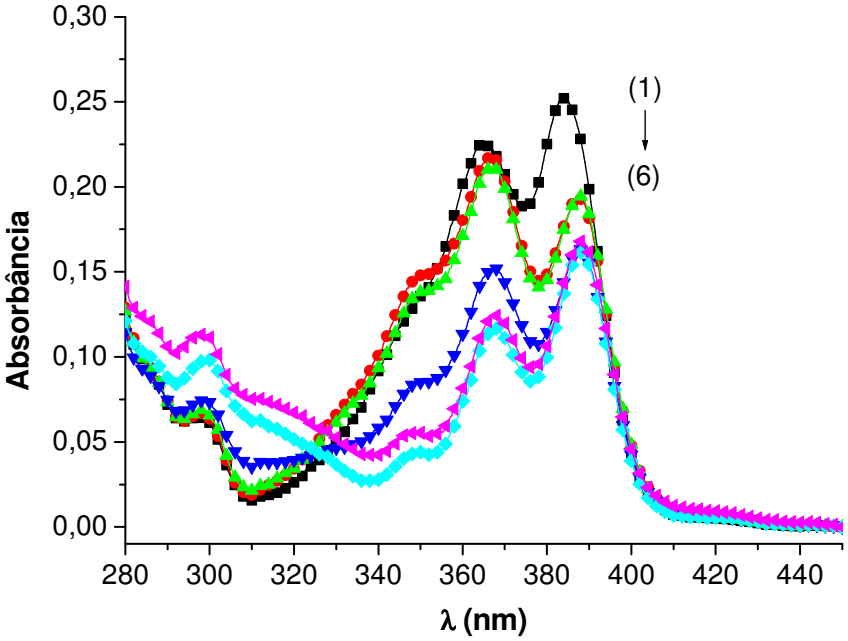


Figura 4.52: Espectro de absorção da $DC4_{red}$-CeO_2 em tampão (citrato 25 mM /fosfato 25 mM /borato 25 mM) nos seguintes valores de pH: (1) 7; (2) 8; (3) 9; (4) 10 e em solução de NaOH para pH: (5) 11 e (6) 12.

A Figura 4.53 apresenta os espectros de emissão de fluorescência (λ_{exc} 360 nm) do material organo-híbrido $DC4_{red}$-CeO_2 em função do pH. Em pH 2,9 observa-se a presença da banda vibracional bem resolvida com comprimento de onda em 391e 412 nm e um ombro por volta de 435 nm, sendo que o material híbrido apresenta as mesmas bandas de emissão referente à DC4. Em pH 5,3, observa-se o aumento de intensidade das bandas centradas em 391 e 412 nm e uma região do espectro (460 à 565 nm) levemente distorcida em relação ao espectro anterior. Esta região torna-se mais definida em pH 8,9 quando é observada a presença de uma nova banda larga de baixa energia centrada em 509nm, indicando a formação de um material híbrido fluorescente. Para valores de pH acima de 8,9, observa-se que a intensidade de emissão deste material híbrido aumenta.

Estes resultados indicam que ocorre a formação de um material organo- híbrido que é resultante da interação eletrostática atrativa entre a DC4 e as nanopartículas de óxido de cério, ou seja, interação da carga positiva da DC4 com a carga negativa da nanopartícula de óxido de cério. Neste ponto, convém lembrar que o ponto isoelétrico das nanopartículas é 4,8, portanto acima deste valor ocorre a formação de cargas negativas na superfície das nanopartículas de óxido de cério.

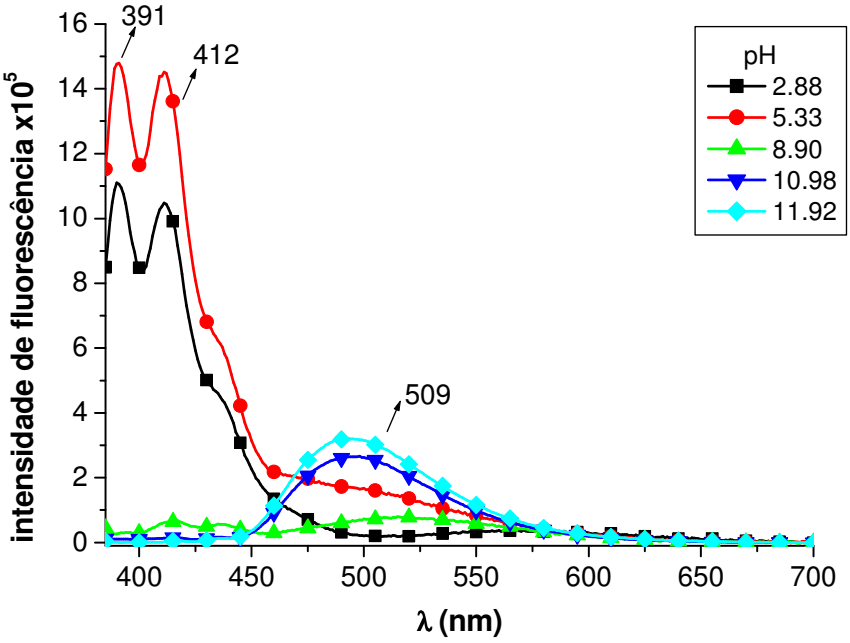


Figura 4.53: Espectro de Emissão de Fluorescência ($\lambda_{exc.}$ 360nm) do $DC4_{RED}$-CeO_2 em função do pH.

5. Conclusões

Estudos foram realizados para o desenvolvimento de um novo material organo-híbrido derivado de nanopartículas de óxido de cério e de uma nova molécula naftaleno diimida (DC4). Este material organo-híbrido além de impedir a hidrólise alcalina da sonda DC4, conduz a formação de espécies excímeros da diimida que são estabilizadas ao se adsorverem nas ranhuras da superfície das nanopartículas de óxido de cério. A Figura 5.1 apresenta o mecanismo proposto para esta "adsorção".

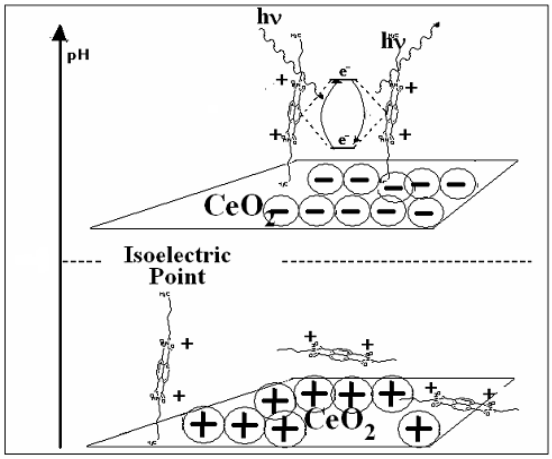


Figura 5.1: Ilustração do mecanismo de agregação da DC4 sobre a superfície do CeO_2.

As nanopartículas de óxido de cério foram obtidas pelo método de precipitação por hidróxido. Nanopartículas esféricas com tamanho médio de cristalito igual a 3,3nm foram caracterizadas por difração de Raios-X (método Scherrer), porém a presença de aglomerados foi observada. As nanopartículas formam soluções coloidais estáveis em pH < 4,8 (ponto isoelétrico) e acima do pI, inicia-se o processo de agregação. De modo que este processo de dispersão- agregação até certo ponto é reversível.

As propriedades de absorção e emissão da naftaleno diimida carregada positivamente DC4 indicaram que a mesma encontra-se em sua forma monomérica, ou seja, não apresentou

auto-agregação em água, etanol e acetonitrila em concentrações de até ~2.10^{-4} M. Embora o cromóforo da DC4 não seja "molhado" pelo solvente, foi observado uma diminuição do coeficiente de absortividade em função do aumento de pH por efeito através do espaço. Investigações sobre a possibilidade de interações do tipo eletrostática entre a DC4 e surfactantes como CTACl (catiônico) e BRIJ-35 (não-iônico) evidenciaram a ausência de agregados nos estados excitado e fundamental. Em contra partida, a presença de citrato de sódio ou o surfactante SDS (aniônico) na presença de DC4 apresentou formação de agregados. O espectro de absorção da DC4 com citrato de sódio apresentam dois pontos isosbésticos, a inversão das intensidades da primeira e segunda banda vibrônicas e ainda desvios batocrômicos que estão associados à "imobilização" rotacional da DC4. Na presença de SDS também se observou a formação de agregados com uma cinética de associação "lenta".

O estudo de mistura sólida por microscopia revelou um novo tema de investigação que é o estudo de reações químicas por microscopia. No presente caso, a formação de cristais com a coloração "rosa" do diânion das sondas DC4 e DPN como produtos da reação de óxido-redução entre naftalenodiimida e ditionito de sódio. Associou-se ainda o uso de reflectância difusa sobre lâminas de microscopia para comprovação das observações.

6. Referências Bibliográficas

Andric, G.; Boas, J. F.; Bond, A.M.; Fallon, G.D.; Ghiggino, K.P.; Hogan, C. F.; Hutchinson, J.A.; Lee, M.A.P, Langford, S. J.; Pilbrow, J.R., Troup, G.J e Woodward, C. (2004) Spestroscopy of Naphtalene Diimides and Their Anion Radicals. Aust. J. Chem. 2004,57, 1011-1019.

Angaldi, M. A.; Gosztola, D.; Wasielewski, M. R. (1998) Characterization of photovoltaic cells using poly(phenylvinylene) with perylene diimide electron acceptors. J. Appl. Phys., 1998, 83, 6187.

Aveline, B. M., Matsugo, S., and Redmond.,R. W. (1997) Photochemical Mechanisms Responsible for the Versatile Applicationof Naphtalimides and Naphtaldiimides in Biological Systems. J. Am. Chem. Soc. 1997,119, 11785-11795.

Baltrop, J. A. And Coyle, J. D. (1978) Principles of Photochemistry page 62, John Wiley & Sons Ltd.

Barros, T. C.; Brochsztain, S.; Toscano, V. G.; Berci, P. e Politi, M.J. (1997) Photophysical Characterization of a 1,4,5,8-naphalenediimide derivative. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 111 (1997) 97-104.

Brochsztain, S.; Campos, I. B.; Nantes, I. I. e Rodrigues, F. A. (2003) Photoinduced electron transfer in silica-supported self-assembled thin films containing a 1,4,5,8-naphtalenetetracarboxylic diimide and citrochrome C. J. Mater.Chem., 2004, 14, 54-60.

Bryce, R.M. e Murph, L.C. (1984) Organic Metals. Nature, Vol. 309, 119-126.

Campos, I. B.; Nantes, I. L.; Politi, M. J. e Brochsztain, S. (2004) Photochemical Reduction of Cytochrome C by 1,4,5,8-Naphtalenediimide Radical Anion. Protochemistry and Photobiology, 2004,80, 518-524.

Cao,H.; Chang,V.; Hernandez,R. e Heagy, M.D. (2005) Matrix Screening of Substituted *N*-Aryl-1,8-naphthalimides Reveals New Dual Fluorescent Dyes and Unusually Bright Pyridine Derivatives. *J. Org. Chem.*, 2005, *70* (13), pp 4929–4934.

Castaldelli, E.; Triboni, E. R.; Demets, G. J-F. (2011) Self-assembled naphtahlenediimide derivative films for light-assisted electrochemical reduction of oxygen. Chem, Commun., 2011, 47, 5581-5583.

Chen, H; Chang, H; (2005) Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method. Ceramics International 31(2005) 795-802.

Cólon, G.; Navío, J. A.; Monaci, R. e Ferino, I. (2000) CeO_2-La_2O_3 Catlytic System Part I. Preparation and characterisation of catalysts. Phys. Chem. Chem. Phys., 2000,2,4453-4459.

Cuccovia, I. M.; Barros, T.C.; Farah, J.P.S.; Masini, J.C.; Chaimovich, H. And Politi, M.J. (2006) Mechanism of 1,4,5,8-naphtalene tetracarboxylic acid dianhydride hydrolysis and formation in aqueous solution. Org. Biomol. Chem., 2006, 4, 71-82.

Di Antonio, M.; Doria, F.; Mella, M.; Merli, D. ; Profumo, A. e Freccero, M. (2007) Novel Naphtalene Diimides as Activable Precursors of Bysalkylating Agents, by Reduction and Base Catalysis. J. Org. Chem.2007, 72, 8354-8360.

Ferreira-Netto, J. C. (2005) Espectroscopia de Absorção Molecular na Região do Ultravioleta/Vísivel – Curso SENAICETIND

Gosztola, D.; Niemczyk, M.P.; Svec, W.; Lukas, A. S. and Wasielewski, M. R. Excited Doublets of Eletrochemically Generated Aromatic Imide and Diimide Radical Anions. J. Phy. Chem. A 2000,14,6545-6551.

Guerta, A. C. (2007) Propriedades Fotoquímicas e Fotofísicas de Novos Materiais Derivados de Quinolinas e di-Naftalimidas. Dissertação de Mestrado Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Hall, B. D.; Zanchet, D. and Ugarte, D. (2000) Estimating nanoparticle size from diffraction measurements. Journal of Applied Crystalography, 2000, 33, 1335-1341.

Haremsa, S. (1991) Naphtalimide dyes and Pigments. In Ullmann's Enciclopedia of Industrial Chemistry. Publisher VCH

Kheifets, G.M.; Martyushima, N.V.(1982) Hydrolysis of N,N'-disubstituted diimides of 1,4,5,8-naphtalene tetracarboxylic acid I. Structure of the hydrolysis products and equilibrium position in relation to pHof the medium. Zh. Org. Khim., 1982, 18, 1528-1535.

Kheifets, G.M.; Martyushima, N.V.(1982) Hydrolysis of N,N'-disubstituted diimides of 1,4,5,8-naphtalene tetracarboxylic acid II. Kinetics of reversible hydrolysis catalyzed by bases. Zh. Org. Khim., 1982, 18, 1537-1544.

Kim, Michelle B., "The Hydrolysis of Naphthalene Diimides" (2007). Chemistry Theses. Paper 7. http://digitalarchive.gsu.edu/chemistry_theses/7

Kim, M. B.; Dixon, D.W. (2008) Hydrolysis of Aliphatic naphthalene diimides: effect of charge placementin the side chains. Journal of Physical Organic Chemistry Vol. 21, Issue 9, page 731-737.

Kockrick, E.;Schrage, C.; Grigas, A.; Geiger, D.; Kaskel, S. (2008) Synthesis and catalytic properties of microemulsion-derived cerium oxide nanoparticles. Journal of Solid State Chemistry 181(2008) 1614-1620.

Kolosov,D.; Adamovich,V.; Djurovich, P.; Thompson, M. E. and Adachi, C. (2002) 1,8-Naphthalimides in Phosphorescent Organic LEDs: The Interplay between Dopant, Exciplex, and Host Emission. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, *124* (33), pp 9945–9954

Law,K. Y. (1993) Organic Photoconductive Materials – Recent Trends and Developments. Chemical Reviews,1993, v. 93, n.1, Jan-Feb, page 449-486.

Lakowicz, J. R. (1983) Principles of Fluorescence Spectroscopy. Plennum Press, New York.

Lurie, J. (1975) Handbook of Analytical Chemistry. MIR PULBLISHERS MOSCOW.

Magalhães, J. L. (2006) Propriedades Fotofísicas de Substituintes Aromáticos em derivados da N-metil-1,8-naftalimida: uma correlação entre dados teóricos e experimentais. Tese de Doutorado – Instituto de Química de São Carlos.

Marks, T.J. (1985) Ellectrically Conductive Metallomacrocyclic Assemblies. Science, Vol. 227, 881-889.

Miller, L.L.; Zhong, C.J. e Kasai, P. (1993) Production of a Polymer with Highly Anisotropic Conductivity and Structure by Co-Electroprecipitation of an Imide Anion Radical and Polycation. J. Am. Chem. Soc. 1993,115, 5982-5990.

Miller, L. L.; Mann, K. R. (1996) π-Dimers and π-Stacks in Solution and in Conducting Polymers. Acc. Chem. Res., Vol. 29, 9,1996.

Nabavi, M.;Spalla, O.; Cabane.B (1993) Surface Chemistry of Nanometric Ceria Particles in Aqueous Dispersions. J. Colloid Interface Sci. 1993, 160, 459-471.

Parker, C. A. (1968) Photoluminescence of Solutions. Elsevier Publishing Company

Pavia, D. L.; Lampman, G.M.; Kriz, G. S. (1979) Introduction to Spectrocospy. Saunders College Publishing.

Pantos, G.D,; Pengo, P. e Sanders, J.K.M (2007) Hydrogen-Bonded Helical Organic Nanotubes. Angew. Chem., Int. Ed., 2007, 46, 194-197.

Penneau, J.F.; Stallman, B. J.; Kasai, P.H. e Miller, L. L. (1991) An Imide Anion Radical That Dimerizes and Assemble into π-Stacks in Solution. Chem Mater. 1991,3,791-796.

Peverari, C. (2007) Compostos de Terras Raras, com Alta Absortividade no Ultravioleta, como Agentes de Proteção de Radiação Solar UVA e UVB. Tese de Doutorado – FFCL – Ribeirão Preto - USP.

Rodrigues, M. A.; Brochstain, S.; Barros, T. C.; Baptista, M. S and Politi, Mário J.; (1999) pH-Dependent Excited-State Properties of N,N´-di(2-phosphonoethyl)-1,4,5,8-naphtalenediimide. Photochemistry and Photobiology, 1999, 70(1): 35-39.

Rodrigues, M.A. (2000) Propriedades da N,N´-Di(2-fosfonoetil)naftalenodiimida em solução eem filmes auto-montados à base de zircônio. Tese de Doutorado Instituto de Química - USP

Rogers, J. E.; Weiss, S.J. e Kelly, L. A. (2000) Photoprocesses of Naphtalene Imide and Diimide Derivatives in Aqueous Solutions of DNA. J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 427-436.

Sehgal, A.; Lalatonne, Y.; Berret, J. F. e Morvan (2005) Precipitation-Redispersion of Ceirum Oxide Nanoparticles with Poly(acrylic acid): Toward Stable Dispersions. Langmuir 2005,21, 9359-9364.

Silva, M. F. P. (2011) Óxidos de lantanídeos a partir da calcinação de citratos: síntese, morfologia e teste catalítico. Tese – Instituto de Química - USP

Silva, P.M.A.; (2007) Estudo da Aplicação de naftaleno-diimidas para o desenvolvimento de sensores e dispositivos: eletroquímica de eletrodos modificados de carbono vítreo e compósitos com nanotubos de carbono. Dissertação – Instituto de Química – USP

Silverstein, R.M.; Bassler, G.C.; Morril, T. C. (1979) Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Editora Guanabara

Triboni, E. R.; Berci Filho, Pedro; Berlinck, R. G. S and Politi, M. J. (2004) Efficient Sonochemical Synthesis of 3- and 4- Electron Withdrawing Ring Substituted N-Alkyl-1,8-naphtalimides from Related Anhydrides. Synthetic Communications Vol.34,11, pp 1989-1999,2004.

Trovarelli, A. (2002) Catalysis by Ceria and Related Materials. Catalytic Science Series Volume 2 Imperial College Press.

Turro, N. J. (1967) Molecular Photochemistry Page 46. W. A. Benjamin, Inc.

Ullmann, F. ;Gerhartz, W.; Yamamoto, Y.S.; Campbell, F.T.; Pfefferkorn,R. and Rounsaville,J.F. (2002) Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry. Publisher VCH

Vogel, A.I. (1979) Química Analítica Qualitativa. Editora Mestre JOU

Zhou, X. D.; Huebner, W. e Anderson,H. U.(2003) Processing of nanometer-CeO_2 particles. Chemistry of Materials (2003) Volume: 15, Issue: 2, Pages: 378-382.

Zhong, C. J.; Kwan, W. S. V.; Miller, L.L. (1992) Self-assembly of delocalized .pi.-stacks in solution. Assessment of structural effects. *Chem. Mater.*, 1992, *4* (6), pp 1423–1428

Wayne, C. E.;Wayne, R. P. (1996) Photochemistry. Oxford University Press

Wells, C.H.J. (1972) Introduction to Molecular Photochemistry. Halsted Press

Würthner, F, e Röger, C. (2007) Core-Tetrasubstituted Naphtalene Diimides: Synthesys, Optical Properties, and Redox Characteristics. J. Org. Chem, Vol.72, 8070-8075.

Súmula Curricular

1. Dados pessoais

Nome: Fátima Aparecida das Chagas

Local e data de nascimento: São Paulo – 14/02/1967

2. Educação

2.1. Doutorado em Química Orgânica

Instituto de Química USP – SP

Conclusão: em andamento.

2.2. Mestrado em Química Orgânica

Instituto de Química USP – SP

Conclusão: Setembro de 2006.

2.3. Especialização em Cosmetologia

Faculdades Oswaldo Cruz

Conclusão: Julho 1998

2.4. Graduação em Engenharia Química

Faculdade de Engenharia Industrial

Conclusão: Julho de 1991.

3. Formação Complementar

3.1. Divisão deQuímica de Materiais da SBQ e Instituto do Milênio de Materiais Complexos

Participação no curso de Nanomateriais e Nanotecnologia

Fevereiro/2008.

4. Ocupação

4.1. Flexlab Consultoria e Treinamento Ltda. – Dezembro 2008 até Maio de 2012.

Cargo: Sócia-Proprietária.

4.2. Faculdades de Ciências Farmacêuticas - 2° Semestre de 2003 e 2004.

Cargo: Monitora da disciplina de Cosmetologia.

4.3. Instituto de Química - 1° Semestre de 2003.

Cargo: Monitora da disciplina de Química Orgânica.

4.4. Colégio Anchieta – Agosto à Dezembro de 1995.

Cargo: Professora.

4.5. Rank Pneus Ltda – Agosto de 1991 à Dezembro de 1993.

Cargo: Engenheira Química.

4.6. Randra Borrachas Industriais Ltda.

Cargo: Consultora em Engenharia Química.

4.7. Farmácia de Manipulação Manipule – Maio à Agosto de 1992.

Cargo: Voluntária.

4.8. Monsanto do Brasil S.A. – Agosto de 1989 à Junho de 1991.

Cargo: Estagiária de Engenharia Química.

4.9. Philips do Brasil S.A – Setembro de 1988 à Setembro de 1989.

Cargo: Estagiária de Engenharia Química.

5. Publicações

5.1. Universidade São Francisco

Palestra "Estudos de Processos Prototropicos em Sistemas Vítreos"

Setembro/2006.

5.2. V Encontro da SBPMat

Apresentação do Pôster "Prototropic Process in Glasses and in Solid Matrices"

Outubro de 2006.