**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

Programa de Pós-Graduação em Química

NATHÁLIA D'ELBOUX BERNARDINO

**Impacto de aspectos nanoestruturais sobre a
estabilidade de corantes e pigmentos de interesse
arqueológico**

**Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890
O original se encontra disponível na Secretária de Pós-Graduação do IQ-USP**

São Paulo

Data do Depósito na SPG:
08/03/2016

NATHÁLIA D'ELBOUX BERNARDINO

**Impacto de aspectos nanoestruturais sobre a
estabilidade de corantes e pigmentos de interesse
arqueológico**

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

*Orientador (a): Prof (a). Dr (a). Dalva Lúcia Araújo de Faria
Co-Orientador (a): Prof (a). Dr (a). Vera R. L. Constantino*

São Paulo
2016

Ficha Catalográfica

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

Bernardino, Nathália D'Elboux
B523i Impacto de aspectos nanoestruturais sobre a estabilidade de
corantes e pigmentos de interesse arqueológico / Nathália
D'Elboux Bernardino -- São Paulo, 2016.
244p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.

Orientador: Faria, Dalva Lúcia Araújo de

Co-orientador: Constantino, Vera Regina Leopoldo

1. Espectroscopia vibracional : Química teórica 2. Corantes
3. Fotoquímica I. T. II. Faria, Dalva Lúcia Araújo de, orientador
III. Constantino, Vera Regina Leopoldo, co-orientador.

541.22 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

**“Impacto de aspectos nanoestruturais sobre a
estabilidade de corantes e pigmentos de interesse
arqueológico”**

NATHÁLIA D'ELBOUX BERNARDINO

**Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Doutora em Ciências - Área: Química.**

Aprovado(a) por:

**Profa. Dra. Dalva Lúcia Araújo de Faria
(Orientadora e Presidente)**

**Prof. Dr. Erick Leite Bastos
IQ - USP**

**Prof. Dr. Gianluca Camillo Azzellini
IQ - USP**

**Prof. Dr. Luiz Antonio Cruz Souza
UFMG**

**Prof. Dr. Luiz Fernando Cappa de Oliveira
UFJF**

**SÃO PAULO
07 de abril de 2016**

*“Tudo é do Pai, toda honra e toda a glória, é dele a vitória
alcançada em minha vida...”*

*Dedico todo o esforço do meu trabalho a Deus e a família
maravilhosa que ele me deu, meus pais Valmir e Augusta , meus
irmãos e meu marido Rômulo.*

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, meu maior orientador e guia neste projeto de vida.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do estado de São Paulo, FAPESP, pela concessão da bolsa de doutorado para o desenvolvimento desta TESE.

Ao CNPq pelos primeiros meses de bolsa de doutorado concedida.

À CAPES-PROEX pelo auxílio financeiro para os congressos internacionais.

Agradeço imensamente a minha orientadora, Profa. Dalva L.A. de Faria, por todos esses anos de ensinamento, dedicação para com o meu crescimento científico e pessoal, carinho, paciência e apoio. Talvez não existam palavras suficientes para lhe agradecer com todo o merecimento.

Agradeço muito a minha co-orientadora, Profa. Vera Constantino, por todo apoio, carinho, pelas palavras serenas que sempre ajudaram a acalmar a minha ansiedade.

Ao Instituto de Química da USP pela infraestrutura e por todos os queridos funcionários que sempre me ajudaram quando eu ficava incomodando.

Agradeço com muito amor aos meus pais, Valmir e Augusta, meus maiores tesouros e incentivadores, minha fonte de inspiração, e meus irmãos, Zé Mario e Débora, que sempre estiveram ao meu lado, por todo amor e dedicação, sem eles eu nada seria.

Agradeço ao meu marido, Rômulo A. Ando, amor da minha vida, por todos os ensinamentos, companheirismo, amor e por me fazer tão Feliz.

Agradeço a toda minha família, avós (*in memoriam*) tios, padrinhos, primos, muito obrigada por fazer parte da minha história e me por sempre me apoiarem.

Agradeço muito a minha sogra Sueli e meu sogro Maurício e também às minhas queridas cunhadas Laura e Nathalie.

Especial agradecimento eu dedico ao Professor Oswaldo Sala, maior exemplo de vida, superação e entusiasmo. Obrigada por me fazer amar a espectroscopia de uma maneira única, por nos passar o seu amor pela ciência.

À todos os amigos amados, Camila, Carina, Thais, Bianca, Kássio, Felips, Thiago, Caio, Fabiana, Cellys, Jocasta, Thamires e Clara que sempre me deram suporte, de longe ou de perto, por todas as palavras ditas em momentos precisos.

Agradeço a minha querida companheira de *Maya blue* Isabella Freire, pela obtenção dos resultados das palis de diferentes origens, muito obrigada por tudo!

Agradeço aos Professores do LEM, Profa. Márcia, Paola, Prof. Paulo S. e Mauro, por todo suporte e contribuição na minha formação. Em especial ao Prof. Yoshio, pela leitura e ajuda na escrita desta TESE.

Agradeço muito a todos os meus queridos LEMistas, Diego e Deh, Michele, Marcelo, Arno, Isa, Otávio, Rodrigo, Claudio M., Hanashiro, Klester, Ferfs, Tati, Mone, Vitor, Jonnatan, Jacis, Alejandra (saudades), Monica, Evandros, Jennifer, Lari, Ferfa e Terezinha.

Ao Professor Terry L. Gustafson, meu *great* supervisor durante meu estágio no exterior na *Ohio State University*, por todo o carinho com que me recebeu em seu laboratório, *Thank you!*

A Dra. Samantha Brown-Xu, por toda auxílio na realização dos experimentos de resolução temporal, pelas discussões sobre os resultados, por toda ajuda e amizade.

Ao Professor David McCamant e seus alunos de pós-graduação, Joohyan e Mike, pela disponibilidade em me receber em seu laboratório, me apresentar seus equipamentos e pelas discussões sobre meus resultados.

Agradeço muito a toda à equipe da Central Analítica do IQ-USP, pela paciência em todos os momentos.

À todos os alunos do laboratório de sólidos lamelares, em especial ao Rafael Macedo, pelas medidas e análises da isoterma de adsorção de N₂ e também pela amizade. Agradeço também ao Ricardo Couto, por toda ajuda nas medidas de TGA e difração de raios X.

Ao Professor Erick Bastos, do IQ-USP, e a sua aluna Caroline Machado, pelas análises com o programa *Color*, por toda ajuda e disponibilidade.

A Professora Ana Maria Ferreira, do IQ-USP, pelas análises de EPR.

Bom, espero que eu não tenha esquecido ninguém, mas se for o caso agradeço imensamente a todos que contribuíram direta ou indiretamente para o desenvolvimento desta TESE, MUITO OBRIGADA!!

“O sucesso é resultado de 1 % de inspiração e 99 % de transpiração”

Thomas Edison

RESUMO

Bernardino, N. D. **Impacto de aspectos nanoestruturais sobre a estabilidade de corantes e pigmentos de interesse arqueológico.** 2016. 244 Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

Neste trabalho foi investigado o efeito exercido por microambientes sobre a estabilidade química e fotoquímica de corantes. Em particular, estudaram-se os fatores responsáveis pelo aumento da estabilidade química e fotoquímica de índigo quando em interação com paligorsquita, que compõem o pigmento histórico Azul Maia, sobre o qual ainda havia controvérsias na literatura.

Os corantes investigados foram índigo, dehidroíndigo, alizarina, purpurina, luteolina e β -caroteno; os microambientes foram proporcionados pelas argilas paligorsquita, sepiolita, montmorilonita, laponita e HDL de Al^{3+} e Mg^{2+} (3:1). Paligorsquita e a sepiolita são as únicas argilas que apresentam microporos em sua estrutura.

As técnicas de caracterização empregadas neste trabalho foram: espectroscopia vibracional (Raman e absorção no infravermelho), espectroscopia de absorção no UV-VIS, difratometria de raios X, análise térmica (TG e DSC), CG-MS, HLPC-MS, medidas de área superficial por isoterma de adsorção de N_2 e SEM. Duas técnicas com resolução temporal em escala de sub-picosegundos (absorção de transiente e infravermelho resolvido no tempo) foram utilizadas.

O sistema índigo+paligorsquita corresponde à mistura dos dois sólidos, seguida de aquecimento, sendo que a partir de 70 °C a coloração da mistura adquire tonalidade esverdeada e também apresenta maior estabilidade química e fotoquímica. Essa estabilidade e também a alteração na cor aumentam com a temperatura de aquecimento da mistura e o intervalo considerado engloba as temperaturas de perda de água zeolítica (70 – 150 °C) e coordenada (170 – 280 °C) da estrutura da argila.

Os resultados de espectroscopia vibracional e eletrônica dos simulantes de Azul Maia indicam que o índigo interage através de ligações de hidrogênio com as moléculas de água coordenada. Essa interação, entretanto, só é possível com a remoção da água zeolítica, o que ocorre a partir de 70 °C. Com aquecimento em temperaturas acima de 170 °C, o comportamento do espectro eletrônico e vibracional se altera, indicando a formação direta de complexos com os metais presentes nas bordas internas dos microporos. Os resultados de espectroscopia Raman indicam que com a interação por ligação de hidrogênio a simetria molecular do índigo diminua.

Os estudos por espectroscopia com resolução temporal mostraram que o índigo apresenta transferência de próton no estado excitado (ESIPT) de um dos amino grupos para a carbonila adjacente; após esta transferência, há a formação da espécie mono-enol a qual relaxa ao estado fundamental após 120 ps, através de intersecção cônica, o que explica a alta fotoestabilidade do corante. No caso da mistura aquecida a 130 °C os resultados, obtidos pela primeira vez para uma molécula imobilizada em argila, confirmam que o índigo encontra-se em um ambiente hidrofílico, considerando o tempo de vida de decaimento do estado excitado (3,0 ps), comparável ao do índigo carmim em solução aquosa (2,7 ps). O tempo de vida também é muito curto, comparado ao em solução de DMSO (120 ps) o que pode explicar a alta estabilidade do corante quando dentro do microcanal da argila.

Finalmente, constatou-se que o dehidroíndigo não é responsável pela coloração de simulantes de Azul Maia, a qual resulta de alterações no espectro de absorção no visível do corante que ocorrem com a interação com a argila.

Palavras-chave: corantes, microambiente, argilas, azul Maia, espectroscopia vibracional, arqueometria.

ABSTRACT

Bernardino, N. D. **Impact of nanostructural effects on the stability of dyes and pigments of archaeological interest.** 2016. 244p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

In this work, the role played by the microenvironment on the chemical and photochemical stability of dyes was investigated. The factors responsible for the enhanced stability of indigo when interacting with palygorskite were detailed studied; the indigo and palygorskite system constitutes a simulant of Maya Blue, a historical pigment with properties which are controversially described in the literature.

The dyes here investigated were indigo, dehydroindigo, alizarin, purpurin, luteolin and β -carotene; the microenvironment was provided by palygorskite, sepiolite, montmorillonite, laponite and a layered double hydroxide (Al^{3+} e Mg^{2+} , 3:1). Palygorskite and sepiolite are the only clays with micropores in their structure.

Several characterization techniques were employed, namely vibrational spectroscopy (Raman and infrared), UV-VIS electronic absorption spectroscopy, X-ray diffractometry, thermal analysis (TG and DSC), CG-MS, HPLC-MS, surface area and porosity determination (N_2 isotherm adsorption) and scanning electron microscopy. Two sub-picosecond time resolved techniques (transient absorption and infrared absorption) were also used.

The indigo+palygorskite system corresponds to the intimate mixture of both solids, followed by heating; from 70 °C the mixture attains a greenish hue and an enhanced chemical and photochemical stability. Both stability and color change increase with the heating temperature, which also leads to loss of zeolitic and coordinated water (70 to 150 °C and 170 to 280 °C, respectively).

Vibrational and electronic spectroscopies indicate that, in the Maya Blue simulants, the dye interacts with the clay through hydrogen bonds with the coordinated water molecules. Such interaction, however, is only possible with the removal of the zeolitic water, which starts at 70 °C. At temperatures above 170 °C, both vibrational and electronic spectral profiles change, indicating that the interaction is now proceeding directly with the metals that are at the internal borders of the micropores. Results from Raman spectroscopy suggest that with the hydrogen bond and metal interaction a symmetry lowering occurs.

Time resolved spectroscopy results show that indigo present an excited state intramolecular proton transfer from one of the NH to the adjacent carbonyl group, originating a mono-enol species, which decays to the ground state after 120 ps through a conical intersection. Such fast decay explains the high photochemical stability of indigo. In the case of the ind+paly mixture heated at 130 °C, the time resolved data obtained for the first time for a dye+clay system confirms that indigo is in a hydrophilic environment, taking into account the excited state lifetime (3.0 ps), comparable to indigo carmine in aqueous solution (2.7 ps). The excited state lifetime of indigo in the clay is also very short when compared to the experimental data for the dye in DMSO solution (120 ps), which is possibly an explanation for the dye high stability when inside the clay micropores.

Finally, dehydroindigo was not found to be responsible for the color of Maya Blue simulants, which results from the spectral changes in the dye absorption spectrum originated by the interaction with the clay.

Keywords: dyes, microenvironmental, clays, Maya blue, Raman spectroscopy, archaeometry.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

fs-TA – *femtosecond transiente absorption*

TRIR – *Time Resolved Infrared*

FT-Raman - Raman com transformada de Fourier

UV-VIS – Ultravioleta – Visível

FTIR - Infravermelho com transformada de Fourier

ATR- Reflectância total atenuada

RR – Raman Ressonante

SERS- Espalhamento Raman intensificado por superfície

SERRS – Espalhamento Raman ressonante intensificado por superfície

fs – femtosegundo

ps – picosegundo

ns – nanosegundo

pump – laser de bombeamento

probe – laser de sondagem

ΔOD – variação de densidade ótica

SUMÁRIO

APRESENTAÇÃO	13
1. INTRODUÇÃO	17
1.1. Ciência do patrimônio	17
1.1.1. Arqueometria: investigação de bens culturais	17
1.2. Artefatos arqueológicos pigmentados	19
1.3. Corantes de interesse arqueológico	20
1.3.1. Índigo	21
1.4. Argilas	28
1.4.1. Paligorsquita – Sepiolita	32
1.4.2. Esmeclitas	39
1.4.2.1. Montmorilonita	40
1.4.2.2. Hectorita e Laponita	41
1.5. Hidróxidos duplos lamelares	43
1.6. Materiais híbridos	46
1.6.1. Azul Maia	47
1.6.1.1. Histórico e síntese	47
1.6.1.2. Estrutura e caracterização	52
1.7. Espectroscopia com resolução temporal	57
1.7.1. Absorção transiente	61
1.7.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com resolução temporal	62
1.7.3. Espectroscopia Raman com resolução temporal	64
Referências	65
2. OBJETIVOS	79
3. MATERIAL E MÉTODOS	81
3.1. Material	81
3.2. Métodos	84
3.2.1. Sodificação e limpeza da Montmorilonita SWy-2	84
3.2.2. Índigo	85
3.2.3. Alizarina	93
3.2.4. Purpurina	95
3.2.5. Luteolina	95

3.2.6. β -caroteno	96
3.2.7. Estudos SERS	96
3.2.8. Equipamentos	97
3.2.9. Cálculos teóricos	100
3.2.10. Análise de resultados	101
Referências	102
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
4.1. Caracterização das argilas	104
4.2. Índigo	113
4.2.1. Índigo em Paligorsquita	135
4.2.2. Índigo em Sepiolita	175
4.2.3. Índigo em HDL	180
4.2.4. Índigo em Montmorilonita	186
4.2.5. Índigo em Laponita	190
4.3. Dehidroíndigo	193
4.3.1. Dehidroíndigo em Paligorsquita	200
4.3.2. Dehidroíndigo em Laponita	203
4.4. Alizarina	210
4.4.1. Alizarina em Paligorsquita	210
4.4.2. Alizarina em HDL	214
4.5. Purpurina	217
4.5.1. Purpurina em Paligorsquita	217
4.6. Luteolina	219
4.6.1. Luteolina em HDL	219
4.7. b-caroteno	222
4.7.1 b-caroteno em Paligorsquita	222
Referências	225
5. CONCLUSÕES	235
SÚMULA CURRICULAR	241

APRESENTAÇÃO

Esta Tese de Doutorado está inserida no contexto de aplicações de técnicas espectroscópicas na investigação de fatores que afetem a reatividade química de corantes e pigmentos de interesse arqueológico. Pretende-se com isso ampliar o conhecimento sobre o efeito de ambientes nanoestruturados sobre as propriedades físicas e químicas de colorantes orgânicos e também sobre as habilidades técnicas de civilizações pré-colombianas da América Central e do Sul.

A investigação da estabilidade de corantes de interesse arqueológico foi motivada pelo estudo de têxteis pré-colombianos, especialmente os provenientes da cultura Paracas (*ca.* 800 a. C. – 100 d. C.), nos quais a coloração se mantém vívida até os dias atuais. A solidez da cor foi atribuída ao fato desses têxteis terem sido usados como fardos funerários e, portanto, permanecerem enterrados por muito tempo em ambiente seco. Sabe-se, porém, que outras culturas pré-colombianas, como a dos Huari, também produziram têxteis de relevância no contexto histórico-cultural que não apresentam a mesma preservação da coloração, mesmo expostos em ambientes semelhantes àqueles nos quais os têxteis Paracas permaneceram. Esses fatos sugeriam que a ação de mordentes ou de técnicas de tingimento específicos favoreceriam a interação e estabilização dos corantes nas fibras. Análises por cromatografia líquida (WOUTERS, J. E ROSARIO-CHIRINOS, N., 1992) e espectroscopia de absorção no infravermelho (MARTOGLIO, P. A., ET AL., 1990) de têxteis pré-colombianos encontraram índigo, alizarina, ácido carmínico, purpurina e luteolina como corantes e por esse motivo foram esses os corantes originalmente selecionados para as investigações reportadas nesta Tese.

Considerando a importância que o próprio microambiente (fibras de lã e/ou algodão no caso dos têxteis) pode exercer sobre a reatividade química do corante ou pigmento, atuando

de forma decisiva na sua estabilização ou desestabilização frente a agentes químicos e físicos (luz principalmente), a proposta original de investigação incluía também ambientes confinados e superfícies nanoestruturadas, como a de compostos lamelares.

Índigo foi um dos colorantes encontrados em têxteis pré-Colombianos e as investigações desta Tese iniciaram-se por ele, devido ao fato de formar com argilas do tipo paligorsquita um pigmento histórico conhecido como Azul Maia (MB), no qual a estabilidade química e física é sabidamente maior do que no pigmento puro, apesar das causas desse comportamento não serem completamente conhecidas.

Logo no início dos estudos ficaram claras as lacunas existentes nas investigações realizadas com o MB e as inconsistências nos modelos propostos para explicar a estabilidade conferida à molécula de índigo pela interação com a paligorsquita. Isso motivou uma maior concentração de estudos nesse sistema, considerando a importância histórica do pigmento e a relevância da compreensão dos efeitos que ambientes confinados exercem sobre corantes orgânicos.

Microambientes, que podem ser confinados ou não, correspondem nesta Tese aos existentes em materiais mesoporosos (sílica mesoporosa), argilas microporosas (paligorsquita e sepiolita) e argilas lamelares como a montmorilonita, laponita e também os hidróxidos duplos lamelares (HDLs), considerados argilas aniônicas. Especificamente, na avaliação do efeito do microambiente na reatividade de corantes de interesse arqueológico, foram selecionadas as argilas paligorsquita e sepiolita, que apresentam microporos em sua estrutura, e as argilas lamelares catiônicas montmorilonita e laponita, assim como um HDL do tipo hidrotalcita, que também é lamelar, porém, aniônico. Todos esses compostos apresentam metais em suas estruturas, os quais podem ser capazes de formar complexos com o corante.

Apesar do extenso número de trabalhos publicados sobre a formação e a estrutura do MB (DOMENECH-CARBO, A., *ET AL.*, 2013; LITTMANN, E. R., 1982; VAN OLPHEEN, H., 1966),

bem como de outros corantes em argilas (GIUSTETTO, R. E WAHYUDI, O., 2011), ainda existem diversas controvérsias sobre a interação que leva à estabilidade do corante no microambiente da argila, como a contribuição de espécies oxidadas ou/e formação de complexos ou/e ligações de hidrogênio.

Os sistemas constituídos pelas matrizes inorgânicas e corantes (ou pigmentos) foram analisados por espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção no infravermelho e no UV-VIS, difratometria de raios X (XRD), análise termogravimétrica (TG, DSC) acoplados a espectrômetro de massas, análises de isoterma de adsorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura (SEM). O composto resultante da interação de índigo com paligorsquita (simulante do azul Maia) foi também investigado por técnicas espectroscópicas resolvidas no tempo, tais como absorção de espécies transientes no UV-VIS e no infravermelho, as quais permitem a sondagem das propriedades do estado eletrônico excitado. A espécie oxidada do índigo, o dehidroíndigo foi também estudado por técnicas de resolução temporal, com o objetivo de avaliar a contribuição dessa espécie ao pigmento MB.

Referências

- DOMENECH-CARBO, A., ET AL. 'Maya chemistry' of organic-inorganic hybrid materials: isomerization, cyclicization and redox tuning of organic dyes attached to porous silicates. **RSC Advances**, v. 3, n.43, p.20099-20105, 2013.
- GIUSTETTO, R. AND WAHYUDI, O. Sorption of red dyes on palygorskite: Synthesis and stability of red/purple Mayan nanocomposites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n.1, p.221-235, 2011.
- LITTMANN, E. R. Maya Blue. Further Perspectives and the Possible Use of Indigo as the Colorant. **American Antiquity**, v. 47, n.2, p.404-408, 1982.
- MARTOGLIO, P. A., ET AL. Unlocking the secrets of the past: the analysis of archaeological textiles and dyes. **Analytical Chemistry**, v. 62, p.1123A, 1990.
- VAN OLPHEN, H. Maya Blue: A Clay-Organic Pigment? **Science**, v. 154, n.3749, p.645-646, 1966.
- WOUTERS, J. AND ROSARIO-CHIRINOS, N. Dye Analysis of Pre-Columbian Peruvian Textiles with High-Performance Liquid Chromatography and Diode-Array Detection. **Journal of the American Institute for Conservation**, v. 31, n.2, p.237-255, 1992.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

1.1. Ciência do patrimônio

Ciência do patrimônio é um termo relativamente recente que foi criado como uma medida de unificar o número de campos inter-relacionados da ciência aplicada, os quais tem por objetivo o estudo do patrimônio cultural, tais como ciências arqueológicas (ou arqueometria) e ciências da conservação (HERITAGE, A. E GOLFOMITSOU, S., 2015). Desta maneira, as estratégias em ciências do patrimônio podem estimular a colaboração direta entre as ciências em geral e a ciência da conservação em busca de resultados mais efetivos e aplicáveis (BROKERHOF, A. W., 2015).

1.1.1. Arqueometria: investigação de bens culturais

A arqueometria é o ramo da arqueologia que estuda a aplicação de métodos científicos para a investigação de vestígios arqueológicos a fim de entender os recursos, práticas e avanços tecnológicos de civilizações antigas, assim como a datação destes materiais (EDWARDS, H. E VANDENABEELE, P., 2012). Os vestígios arqueológicos, objetos feitos ou manipulados pelo homem que habitou a terra milhares de anos atrás, são considerados bens culturais, uma vez que refletem a cultura de como o homem se relacionou com a natureza e com outros homens.

A importância do estudo de bens materiais está relacionada com o seu valor histórico-cultural e por serem objetos únicos que não podem ser reproduzidos e, portanto sua preservação e conservação, bem como restauração, garantem que estes objetos deixados irão estar bem cuidados e permanecer por muitos séculos. Além disso, o estudo e entendimento do material e da tecnologia usada pelas antigas civilizações irão trazer informações sobre os seus hábitos e cultura, os quais muitas vezes não são deixados de forma escrita. Estudos em arqueometria vêm sendo cada vez mais comuns e a química, de uma maneira geral, vem

contribuindo de forma decisiva para a proposição e averiguação de hipóteses e modelos a partir de resultados experimentais (VANDENABEELE, P., *ET AL.*, 2007). A arqueometria, entretanto, é um conceito bastante amplo em termos de multidisciplinaridade e pode envolver análises físicas, biológicas, geológicas, geofísicas e matemáticas (LIRITZIS, I., 1994). Recentemente o termo arqueometria analítica está sendo empregado quando se refere à aplicação de técnicas de análise capazes de fornecer informações específicas sobre a composição química e aspectos de degradação de bens culturais (EDWARDS, H. G. E VANDENABEELE, P., 2012). Neste contexto, técnicas de análises não destrutivas e não invasivas ganham significativa importância (ADRIAENS, A., 2005).

A maioria dos métodos de análises químicas envolve preparação e consumo de amostra e por isso são métodos considerados destrutivos. Cromatografia (líquida e gasosa), espectrometria de massas, ressonância magnética nuclear e análise elementar são exemplos de técnicas capazes de fornecer informações importantes sobre a composição e estrutura química de diversos tipos de materiais, porém todas essas técnicas exigem preparação de amostra, mesmo que em pequena quantidade e por isso são técnicas destrutivas. Técnicas invasivas são aquelas que embora não demandem preparação de amostra podem provocar danos químicos e/ou físicos no material, como é o caso da difração de raios X (*X ray diffraction* - XRD), microscopia eletrônica de varredura (*Scanning Electron Microscopy* – SEM). A espectroscopia Raman, empregada de forma adequada, é uma técnica não destrutiva e não invasiva e, por ser uma técnica de espectroscopia molecular, traz informações sobre a presença de grupos funcionais dos componentes que constituem o material, tanto inorgânicos quanto orgânicos (EDWARDS, H. G. M. E CHALMERS, J. M., 2005). É importante mencionar que o acoplamento a microscópios ópticos permite a investigação de amostras heterogêneas, como é o caso da maioria dos materiais estudados na investigação de bens culturais (SMITH, D. C. E GENDRON, F., 1997).

Mais especificamente os tipos de estudos relacionados à investigação de bens culturais têm por finalidades conservação e restauro (ORIOLA, M., ET AL., 2014), investigação de materiais e tecnologias usados pelas antigas civilizações (MEDEGHINI, L., ET AL., 2013), datação de materiais arqueológicos (RUSS, J., ET AL., 1990) e até mesmo autenticação de obras de arte (FARIA, D. L. A. D. E PUGLIERI, T. S., 2011).

Com relação aos artefatos arqueológicos, os materiais encontrados são os mais diversos e vão desde grandes peças remanescentes de estruturas arquitetônicas a objetos cerâmicos, têxteis, pinturas em murais e pinturas em pedra, conhecidas como pinturas rupestres, uma das mais antigas manifestações do ser humano (CHIPPINDALE, C. E TAÇON, P. S., 1998; DE FARIA, D. L. A., ET AL., 2011). Entre esses objetos destacam-se os objetos pigmentados, largamente encontrados em murais, roupas e adornos de culturas antigas.

1.2. Artefatos arqueológicos pigmentados

O emprego de corantes e pigmentos está entre as mais antigas manifestações do ser humano (BERKE, H., 2002). A pintura rupestre é um exemplo no qual pigmentos inorgânicos foram usados na pintura de superfícies de pedras e são encontradas nas mais diversas regiões do mundo (DE FARIA, D. L. A., ET AL., 2011). O uso de têxteis coloridos e adornos, como por exemplo, as gemas, era sinal de poder e seu uso era muitas vezes restrito a reis ou imperadores (ELLIOTT, C., 2008), tanto pelo efeito visual que as cores exerciam quanto por serem objetos muito valiosos devido à carência de corantes em tempos antigos. Um exemplo bastante interessante é o do púrpura de Tiro, um corante extraído do muco secretado por várias espécies de moluscos marinhos, que ficou também conhecido como púrpura real, uma vez que seu uso era restringido aos reis (KARAPANAGIOTIS, I., ET AL., 2013). O segundo corante mais valioso era o índigo (CLARK, R. J. H., ET AL., 1993), um dos corantes mais

antigos conhecidos, que foi muito usado no tingimento de têxteis e é responsável pela coloração do famoso pigmento azul Maia.

1.3. Corantes de interesse arqueológico

O uso de corantes é datado desde os tempos pré-históricos, quando as civilizações expressavam suas ideias a partir de manifestações artísticas utilizando materiais coloridos, os quais eram extraídos de plantas, insetos, moluscos e outras fontes minerais (BECHTOLD, T. E MUSSAK, R., 2009). No contexto de corantes arqueológicos, destacam-se os usados para o tingimento de fibras de lã e algodão, produzidos por diferentes culturas ao redor do mundo (FERREIRA, E. S. B., ET AL., 2004). Os corantes mais usados pelas culturas pré-colombianas, alguns dos quais são utilizados até os dias atuais, são a alizarina (vermelho-alaranjado), carmim (vermelho), índigo (azul), luteolina (amarelo), purpurina (vermelho-alaranjado) (MARTOGLIO, P. A., ET AL., 1990). As estruturas planas destes corantes, bem como a origem de cada um, são mostradas na Figura 1.

alizarina
Origem vegetal
Família *Rubiaceae*

carmim
Origem animal – Inseto Cochonilha

índigo

purpurina

Origem vegetal <i>Indigofera tinctoria</i>	luteolina Origem vegetal <i>Reseda luteola L.</i>	Origem vegetal Família <i>Rubiaceae</i>
---	---	--

Figura 1. Estrutura plana dos corantes têxteis e respectiva origem natural.

Todos estes corantes foram bastante importantes no contexto arqueológico (FERREIRA, E. S. B., ET AL., 2004) e dentre eles, destaca-se o índigo, objeto desta Tese.

1.3.1. Índigo

O índigo apresenta fórmula molecular $C_{16}H_{10}N_2O_2$ e sua estrutura é mostrada na Figura 1. Depois da obtenção do índigo através de rotas sintéticas, primeiramente realizado por Adolf von Bayer em 1883 (BAEYER, A. V., 1900), este corante foi produzido em larga escala e quase que substituiu completamente a comercialização do corante obtido da planta (STEINGRUBER, E., 2000). Este corante foi e ainda é muito usado no tingimento de *jeans* (STEINGRUBER, E., 2000) e devido a diferentes propriedades físico-químicas tem sido recentemente usado em semicondutores (IRIMIA-VLADU, M., ET AL., 2012), em ânodo de carregadores de bateria de lítio (YAO, M., ET AL., 2010) e também como fotossensibilizantes para células solares (CERVANTES-NAVARRO, F. E GLOSSMAN-MITNIK, D., 2013).

Índigo em pó (ou cristais de índigo) apresenta coloração azul intensa devido à sua ampla faixa de absorção no visível (440 nm até 700 nm) (MONAHAN, A. R. E KUDER, J. E., 1972). Este corante é praticamente insolúvel em água, soluções ácidas, soluções alcalinas, solventes não polares, é pouco solúvel em solventes polares com alto ponto de ebulição como anilina e fenol, é solúvel em dimetilformamida (DMF) e dimetilsulfóxido (DMSO). Essa baixa solubilidade decorre da forte interação entre as moléculas de índigo por ligações de hidrogênio intermolecular, as quais também são responsáveis pelas propriedades térmicas do índigo, como a alta temperatura de decomposição, ca. de 390°C (STEINGRUBER, E., 2000). A ligação de hidrogênio intramolecular é responsável pela estabilidade da forma *trans*, única

conformação encontrada no índigo, não sendo relatada a formação da espécie *cis* (BRODE, W. R., *ET AL.*, 1954).

Índigo sofre redução quando exposto a agentes redutores, usualmente ditionito de sódio, em meio alcalino. Esta reação, que também depende do aquecimento a temperaturas próximas a 100°C, forma o leuco-índigo (leuco = branco) uma espécie solúvel em água e de coloração amarela (quando desprotonada) em meio alcalino (ROESSLER, A., *ET AL.*, 2002). Este procedimento é muito conhecido e usado no tingimento de têxteis (processo conhecido como *vat dyeing*), uma vez que o índigo por ser insolúvel em água não interage com as fibras, sendo necessária a redução para a forma solúvel. A forma leuco, entretanto, é bastante instável e quando exposto ao ar oxida-se rapidamente à forma índigo.

Espécies oxidadas de índigo são formadas quando o corante reage com ácidos oxidantes, como ácido nítrico, formando isatina (amarela) e outros produtos de oxidação (SUMPTER, W. C., 1944). Outros agentes oxidantes, como permanganato de potássio, dióxido de chumbo e dióxido de manganês são relatados como capazes de oxidar o índigo, como estudado por Kalb (KALB, L., 1911), na síntese do dehidroíndigo, uma espécie oxidada intermediária entre índigo e isatina. A Figura 2 mostra as reações de óxido-redução do índigo e respectivos produtos formados. A forma oxidada, dehidroíndigo, tem sido bastante investigada recentemente devido a sua possível contribuição para a coloração do pigmento azul Maia (DOMENECH, A., *ET AL.*, 2006; RONDAO, R., *ET AL.*, 2010).

Figura 2. Reações de oxidação e redução do índigo e os respectivos produtos formados de acordo com o encontrado na literatura (HE, J.-B., *ET AL.*, 2010).

Índigo apresenta banda de absorção eletrônica em comprimentos de onda relativamente longos na região do visível, maiores do que o esperado para moléculas do tamanho do índigo (CHRISTIE, R., 2007). Esta característica singular do índigo é explicada muitas vezes, através da teoria de ligação de valência, pelo fato do corante conter os heteroátomos de nitrogênio na sua estrutura, que irão se comportar como doadores de elétrons na transição eletrônica (CHRISTIE, R., 2007). Para entender melhor o comportamento do espectro de absorção no visível do índigo é necessário entender melhor os orbitais eletrônicos envolvidos nas transições. Com o desenvolvimento de metodologias computacionais, tornou-se possível o cálculo de orbitais moleculares com maior acurácia do que através da teoria de ligação de valência, a qual considera as estruturas de ressonância que contribuem para cada estado eletrônico (DITCHFIELD, R., *ET AL.*, 1971). Diversos cálculos teóricos têm sido reportados na literatura para índigo e seus derivados (AMAT, A., *ET AL.*, 2011; RADEMACHER, P. E KOWSKI, K., 1992; SERRANO-ANDRÉS, L. E ROOS, B. O., 1997). Em todos os casos a

principal banda de absorção, responsável pela cor, é originada pela transição singlete – singlete (S_0 - S_1) de mais baixa energia. Os orbitais HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) e LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*) envolvidos na primeira transição eletrônica estão completamente deslocalizados sobre a molécula e tem caráter π e π^* , respectivamente (AMAT, A., ET AL., 2011). O HOMO, entretanto, tem um grande coeficiente sobre os átomos de carbono centrais ($C=C$) e nos nitrogênios vizinhos (RADEMACHER, P. E KOWSKI, K., 1992). O LUMO apresenta uma grande contribuição dos orbitais atômicos do oxigênio ($2p_z$ e $3p_z$) e do orbital $\pi_{C=C}^*$ dos átomos de carbono da ligação $C=C$. Por esta razão, o índigo foi classificado como um cromóforo doador-receptor, onde o grupo amino atua como doador de elétrons e o grupo carbonil como um receptor de elétrons (SERRANO-ANDRÉS, L. E ROOS, B. O., 1997). A Figura 3 mostra resultados de cálculos teóricos realizados por Amat e colaboradores (AMAT, A., ET AL., 2011) da variação de densidade eletrônica calculada no vácuo (molécula isolada) entre os estados S_0 e S_1 após a excitação usando o método DFT (*Density Functional Theory*) e conjunto de bases atômicas 6-31G** e 6-311++G**.

Figura 3. Representação da variação de densidade eletrônica do índigo entre os estados S_0 e S_1 extraído do trabalho de Amat e colaboradores. A cor azul indica a diminuição e a cor branca o aumento da densidade eletrônica após a transição.

A partir da Figura 3 observa-se, que além da diminuição da carga nos átomos de nitrogênio e aumento nos átomos de oxigênio, há uma perda de densidade eletrônica no centro de inversão da molécula (ligação $C=C$), ocasionando uma diminuição da conjugação no

estado excitado. Os cálculos realizados por Amat e colaboradores indicam que esta mudança na densidade de carga é similar considerando DMSO e clorofórmio como solventes (AMAT, A., ET AL., 2011).

O espectro de absorção eletrônica do índigo apresenta duas bandas principais na região do ultravioleta, uma em torno de 344 nm e outra bastante forte em 280 nm (KLESSINGER, M. E LÜTTKE, W., 1963). Ambas são atribuídas a transições com caráter π e π^* , os quais envolvem os orbitais π dos anéis aromáticos (SERRANO-ANDRÉS, L. E ROOS, B. O., 1997).

O espectro de absorção eletrônica do índigo depende do ambiente na qual ele se encontra e a coloração muda de vermelho em fase gasosa ($\lambda_{\text{abs}} = 540$ nm) (SADLER, P. W., 1956) para violeta em solventes apolares ($\lambda_{\text{abs}} = 588$ nm – em tetraclorometano) e azul em solventes polares como DMSO ($\lambda_{\text{abs}} = 620$ nm) (AMAT, A., ET AL., 2011; HAUCKE, G. E GRANESS, G., 1995) e no estado sólido ($\lambda_{\text{abs}} = 650$ nm) (WEINSTEIN, J. E WYMAN, G. M., 1956), o que indica que a absorção eletrônica depende fortemente das interações intermoleculares da molécula do índigo com o solvente e das ligações de hidrogênio intermoleculares. Amat *et al.* (AMAT, A., ET AL., 2011) também calcularam o espectro eletrônico do índigo usando o método TD-DFT considerando a formação de dímeros e trímeros e observaram bandas de absorção em 660 nm e 670 nm, respectivamente. Evidência experimental da agregação em solução tem sido reportada como uma banda larga na região de 700 nm (MILIANI, C., ET AL., 1998). Além da contribuição dos agregados, a banda de absorção no UV-VIS do índigo apresenta um perfil não simétrico, com um ombro em cerca de 550 nm característico de progressão vibrônica (AVILA FERRER, F. J., ET AL., 2013).

É um fato bastante difundido na literatura que o índigo apresenta expressiva estabilidade fotoquímica, a qual tem sido objeto de diversas investigações (KOBAYASHI, T. E RENTZEPIS, P. M., 1979; YAMAZAKI, S., ET AL., 2011). Essa fotoestabilidade é atribuída na literatura ao fato do índigo apresentar transferência de próton intramolecular no estado

eletrônico excitado (ESIPT – *Excited State Intramolecular Proton Transfer*) o qual é um mecanismo de desativação bastante eficiente por acontecer em uma escala de tempo muito curta (femtosegundos) (FORMOSINHO, S. J. E ARNAUT, L. G., 1993), regenerando rapidamente o estado fundamental não permitindo a formação de fotoprodutos. No caso do índigo, a transferência de próton no estado excitado levaria à formação da espécie mono-enol, a qual voltaria ao estado fundamental da forma ceto através de uma interseção cônica. Este mecanismo foi calculado na literatura através dos métodos CASSCF, CASPT2 e CC2 por Yamazaki e colaboradores (YAMAZAKI, S., ET AL., 2011), que sumarizam o mecanismo fotoquímico do índigo conforme mostrado na Figura 4.

Figura 4. Mecanismo de fotoquímica do índigo reproduzida do trabalho de Yamazaki e colaboradores.

A ESIPT no índigo, entretanto, tem sido motivo de controvérsia na literatura, uma vez que não há evidências experimentais que confirmem este mecanismo. Estudos realizados por absorção de transiente no infravermelho de 4,4',7,7'-tetrametilíndigo, um derivado do índigo, mostraram que não há evidências da formação do grupo OH da espécie mono-enol e a banda referente ao estiramento C=O sofreu pequeno deslocamento (5 cm^{-1}) (ELSAESSER, T., ET AL.,

1986). Estudos teóricos mostram resultados controversos: Yamazaki *et al.* (YAMAZAKI, S., ET AL., 2011) mostraram que ESIPT ocorre no primeiro estado excitado da molécula do índigo, enquanto Moreno e colaboradores (MORENO, M., ET AL., 2013) argumentam que, embora a espécie mono-enol seja termodinamicamente favorecida no estado eletrônico excitado S_1 , a barreira de energia a ser vencida é alta demais para permitir a transferência de próton. Resultados de fluorescência mostram que o índigo apresenta um rendimento quântico bastante baixo ($\phi_F = 0,023$), o que concorda com o caminho não radiativo que ocorre através da interseção cônica após a transferência de próton no estado excitado.

A elucidação da estrutura do índigo foi realizada por Adolf von Baeyer em 1883 após a primeira síntese realizada por ele deste corante (HUNGER, K., ET AL., 2004). A partir de então, a caracterização estrutural do índigo tem sido feita por diversas técnicas (LAITONJAM, W. S. E WANGKHEIRAKPAM, S. D., 2011) e a espectroscopia vibracional (espectroscopia Raman e de absorção no infravermelho) tem contribuído de maneira significativa para o entendimento da estrutura molecular do índigo tanto em fase sólida (TATSCH, E. E SCHRADER, B., 1995) quanto em solução (AMAT, A., ET AL., 2011) e, mais recentemente, simulações de espectros vibracionais têm sido feitas (AMAT, A., ET AL., 2011) para permitir uma atribuição mais consistente dos modos vibracionais do índigo, considerando inclusive o efeito do microambiente (GIUSTETTO, R., ET AL., 2005).

Com relação a estrutura molecular do índigo, grupo de ponto C_{2h} , em termos vibracionais com 30 átomos apresenta 84 ($3N-6$) modos normais com a seguinte distribuição : $\Gamma_{vib} = 29A_g + 13B_g + 14A_u + 28B_u$. Devido à presença do centro de simetria, a regra de seleção é tal que os modos vibracionais ativos no Raman (A_g e B_g) não são ativos no infravermelho (A_u e B_u) e vice-versa (regra de mútua exclusão). A primeira atribuição dos modos vibracionais do índigo realizada através de cálculos *ab initio* foi feita por Tatsch e Schraeder em 1995 (TATSCH, E. E SCHRADER, B., 1995), os quais obtiveram concordância apenas razoável com os

resultados experimentais, devido ao limitado conjunto de bases atômicas usadas para os cálculos (3-21G). Estudo recente utilizando cálculos mais sofisticados obtiveram melhores concordâncias entre os resultados de cálculos e experimentais (AMAT, A., ET AL., 2011). A atribuição dos modos normais é muitas vezes difícil de ser feita através da inspeção visual do movimento dos átomos gerados pelo programa, por esta razão Amat e colaboradores usaram programas de cálculos de distribuição de energia potencial, o qual mostra a contribuição (em porcentagem) de cada coordenada interna de ligação no modo normal, o que fornece um forte suporte à atribuição das frequências das bandas (AMAT, A., ET AL., 2011). A atribuição realizada por cálculos teóricos, entretanto, não leva em consideração a simetria da molécula na célula unitária, uma vez que o cálculo é feito considerando o grupo de ponto C_{2h} e muitas vezes os espectros são comparados com os vibracionais do corante na fase sólida.

1.4. Argilas

Argila é um mineral de ocorrência natural composta primariamente de minerais finamente divididos, os quais apresentam plasticidade quando na presença de apropriadas quantidades de água e endurecem quando seco ou queimado. Embora as argilas usualmente contem filossilicatos, elas podem conter outros minerais e matéria orgânica (CMS, 2003). O termo argilomineral se refere aos minerais filossilicatos, os quais conferem plasticidade às argilas (CMS, 2003; KERR, P. F., 1955). Neste trabalho, o estudo foi realizado com os argilominerais, que serão tratados com argila no decorrer do texto para simplificação.

As argilas pertencem à classe dos filossilicatos os quais possuem estrutura de camadas formadas por folhas constituídas por unidades tetraédricas (T) e octaédricas (O). A folha tetraédrica é formada por um átomo de silício ligado a quatro átomos de oxigênios que são compartilhados com outros tetraedros. Em alguns tipos de argilas (beidelitas, por exemplo), os átomos de Si podem ser parcialmente substituídos por íons Al^{3+} , gerando uma deficiência

de carga positiva na folha. O sítio octaédrico geralmente é ocupado pelos cátions metálicos Al^{3+} , Mg^{2+} , $\text{Fe}^{2+/3+}$ e Li^+ , coordenados ao oxigênio e hidroxila (NEWMAN, A. C. D., 1987).

As unidades tetraédricas e octaédricas são dispostas de maneira a formar folhas que constituem as camadas, as quais podem ser formadas por uma folha tetraédrica ligada a uma octaédrica gerando as argilas denominadas do tipo T:O ou 1:1 (uma folha tetraédrica para uma folha octaédrica). As camadas podem também ser formadas por duas folhas tetraédricas e uma folha octaédrica na disposição T:O:T dando origem ao tipo 2:1 (TOURNASSAT, C., ET AL., 2015). A Figura 5 mostra a estrutura geral de uma camada do tipo 1:1 e uma camada do tipo 2:1 (NEWMAN, A. C. D., 1987). Cada lamela ou camada é formada por duas (1:1) ou três (2:1) folhas.

Figura 5. Estrutura das camadas encontradas na estrutura dos argilominerais (a) tipo 1:1 e (b) tipo 2:1.

A ocupação dos cátions no sítio octaédrico dá origem a duas diferentes séries de minerais: a dioctaédrica e a trioctaédrica. Nas argilas onde os sítios octaédricos são preenchidos principalmente por cátions bivalentes, como Mg^{2+} e Fe^{2+} , é formada a série *trioctaédrica*. No caso em que os sítios octaédricos são ocupados por cátions trivalentes (Al^{3+} ,

Fe^{3+}), se forma então a série de argilas *dioctaédrica*. Nesta última série, cerca de dois terços dos sítios octaédricos são ocupados. A ocupação dos sítios tetraédricos por Al^{3+} e/ou a dos sítios di- ou trioctaédricos por cátions de menor número de oxidação gera uma deficiência de cargas positivas nas lamelas, que são compensadas pela presença de cátions no espaço entre as lamelas, conforme descrito adiante. Essas características são importantes pois a ocupação dos sítios das folhas tetraédricas e octaédricas dão origem à diferentes subgrupos dos filossilicatos (NEWMAN, A. C. D., 1987).

A separação entre camadas adjacentes dá origem ao espaço interlamelar e a distância entre as lamelas (espaçamento basal) pode ser encontrada a partir de resultados de difratometria de raios X, o qual mostra o pico de reflexão basal originado do plano atômico que compreende as camadas. Para a maioria dos filossilicatos, a reflexão basal é a reflexão dos planos com índice de Miller do tipo *001* (CMS, 2003). O espaçamento basal compreende, portanto, a lamela mais o espaço interlamelar, como ilustrado na Figura 6.

Figura 6. Ilustração do espaço interlamelar e espaçamento basal de uma argila do tipo 2:1.

A maioria das argilas do tipo 2:1 apresenta substituição isomórfica na qual um cátion de maior valência (+3,+2) é substituído por um cátion de menor valência (+2,+1) sem que ocorram alterações significativas na estrutura cristalina (PINNAVAIA, T. J., 1983). Essa substituição causa um déficit de uma carga positiva dentro da lamela a qual é balanceada por cátions que irão ocupar o espaço interlamelar. Tal substituição isomórfica confere à camada uma densidade de carga negativa que dá origem a uma importante característica das argilas lamelares: a capacidade de troca catiônica (CEC – *Cation Exchange Capacity*). A CEC (usualmente expressa em miliequivalentes por grama – meq/g ou mmol de carga positiva por grama – mmol/g) é a medida da quantidade de cátions trocáveis que neutralizam a carga negativa da lamela (RHOADES, J., 1982) e é diretamente proporcional à densidade de carga da superfície da lamela. A capacidade da argila em adsorver diferentes tipos de cátions (inorgânicos e orgânicos) é, portanto, dependente da substituição isomórfica.

Baseados nas características descritas acima com relação à constituição química e estrutural, as argilas podem ser subdivididas em 6 diferentes grupos (NEWMAN, A. C. D., 1987), conforme descrito no esquema abaixo:

Figura 7. Classificação dos diferentes grupos de argilas.

Devido à sua importância nesta Tese, os grupos da paligorsquita-sepiolita e das esmectitas serão abordados com maior detalhe abaixo.

1.4.1. Paligorsquita - sepiolita

A constituição química da paligorsquita (também conhecida como atapulgita, por ter sido encontrada no depósito de Attapulgis, Geórgia – EUA) foi proposta em 1940 por Bradley (BRADLEY, W., 1940) e mais tarde modificada por Drits e Aleksandrova em 1966 (BROWN, G. E BRINDLEY, G. W., 1980). Os dois pesquisadores propuseram a fórmula geral $(\text{Mg}_{5-y-z} \text{M}^{3+}_y \square_z)(\text{Si}_{8-x} \text{M}^{3+}_x)\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot \text{R}^{2+}_{(x-y+2x)/2}(\text{H}_2\text{O})_4$, onde o metal M^{3+} substitui os cátions Mg^{2+} (sítio octaédrico) e também o Si^{4+} (sítio tetraédrico), R^{2+} são cátions que podem ocupar os espaços criados na estrutura a fim de balancear a carga gerada com a substituição isomórfica. O metal M^{3+} mais comumente encontrado nas paligorsquitas de diferentes origens é Al^{3+} , porém, podem conter também apreciáveis quantidades de Fe^{3+} . A carga parcial gerada na estrutura da paligorsquita não é facilmente calculada e parece ser bastante baixa, resultando em uma capacidade de troca catiônica baixa como os encontrados para as argilas dos sítios sedimentares de Attapulgis, Georgia, Shetland e Aberdeenshire (200-300 $\mu\text{eq/g}$) (NEWMAN, A. C. D., 1987) e pode ser ainda mais baixa para amostras encontradas em Queensland (57 $\mu\text{eq/g}$).

A fórmula molecular da sepiolita é bastante semelhante à da paligorsquita, porém apresenta maior quantidade de água zeolítica (H_2O), mas menos, proporcionalmente, moléculas de água coordenada ao sítio octaédrico (OH_2). A estrutura mais aceita para a sepiolita foi proposta por Brauner e Preisinger em 1956 (BRAUNER, K. E PREISINGER, A., 1955) e tem a fórmula geral $(\text{Mg}_{8-y-z} \text{M}^{3+}_y \square_z)(\text{Si}_{12-x} \text{M}^{3+}_x)\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{OH}_2)_4 \cdot \text{R}^{2+}_{(x-y+2x)/2}(\text{H}_2\text{O})_8$, onde M^{3+} pode ocupar os sítios tetraédricos e octaédricos pela substituição isomórfica de Si e Mg, respectivamente.

A paligorsquita e a sepiolita, diferente dos demais filossilicatos, possuem em sua estrutura nanocanais, os quais são resultado da inversão alternada para cima e para baixo do oxigênio apical relativo ao plano do oxigênio basal, formando fitas no tipo 2:1 que se estendem ao longo da direção do eixo *a* (BAILEY, S. W., 1980; SINGER, A., 2002) (Figura 8). De acordo com a largura das fitas 2:1, o número de cátions que ocupam a posição da unidade octaédrica pode variar de cinco na paligorsquita para oito na sepiolita, não necessariamente sendo todos ocupados. O eixo *b* tem, em média, a largura de três cadeias tetraédricas ligadas (cada cadeia contém dois grupos tetraédricos) no caso da sepiolita e duas na paligorsquita (Figura 8). Canais retangulares são gerados entre as fitas, os quais são ocupados por moléculas de água que são denominadas águas zeolíticas (KUANG, W., ET AL., 2004). Além das águas zeolíticas, moléculas de água encontram-se fortemente ligadas nas bordas das fitas, uma vez que estão coordenadas ao metal do sítio octaédrico (SINGER, A., 2002).

Na Figura 8 é apresentada a projeção do plano 001, proposto por Bradley (BRADLEY, W., 1940) para um sistema cristalino monoclinico, indicando os oxigênios apicais e os oxigênios basais e a estrutura resultante da inversão do grupo tetraédrico para a paligorsquita, assim como a água zeolítica e a água coordenada (também denominada água estrutural). Como já foi dito, a principal diferença entre a paligorsquita e a sepiolita é o número de cadeias de cada fita, o que resulta em um canal de maior tamanho no caso da sepiolita ($3,7 \times 10,6 \text{ \AA}^2$ de seção transversal versus $3,4 \times 6,4 \text{ \AA}^2$ encontrado na estrutura da paligorsquita).

Figura 8. Projeção do plano 001 da estrutura da paligorsquita (monoclínica), indicando a posição dos oxigênios apicais e basais, assim como as moléculas de água zeolíticas e coordenadas.

Na paligorsquita, o crescimento das fitas paralelo ao eixo a resulta na formação de fibras alongadas com comprimento que podem chegar até 20 μm . Resultados de microscopia eletrônica de varredura mostram que a largura das fibras variam entre 10 e 35 nm (SINGER, A., 1981), que se encontram agregadas formando partículas maiores (100 nm), resultando na formação de mesoporos (espaços vazios entre as fibras) (SUÁREZ, M. E GARCÍA-ROMERO, E., 2012).

A presença de nanocanaís, também denominados microporos, confere à paligorsquita propriedades especiais com relação à adsorção, a qual foi medida por isoterma de adsorção de gases. A área superficial medida pela adsorção de nitrogênio é entre 100-250 m^2/g e depende da temperatura à qual a amostra é submetida durante a degaseificação (BARRER, R. M. E MACKENZIE, N., 1954). No caso da sepiolita, a área superficial é em geral maior do que a encontrada para a paligorsquita e varia entre 77-399 m^2/g (área superficial por adsorção de N_2) dependendo da origem da sepiolita (SUÁREZ, M. E GARCÍA-ROMERO, E., 2012). A área do microporo também apresenta uma alta variabilidade de valores indo de 55 a 246 m^2/g , a qual

pode estar relacionada com impurezas não porosas presente na amostra. A maior diferença comparando com a paligorsquita é que no caso da sepiolita a área do microporo representa em média 50% do valor total da área, resultado do maior tamanho do microporo (SUÁREZ, M. E GARCÍA-ROMERO, E., 2012). Além disso, a superfície externa da paligorsquita apresenta sulcos, os quais são resultado da presença dos nanocanais não fechados devido à defeitos na estrutura (TSIANTOS, C., ET AL., 2012). Esses sulcos estão contribuindo para os valores de áreas encontrados na paligorsquita e na sepiolita e dependem da cristalinidade da amostra.

Uma questão que merece especial atenção são as moléculas de água presentes nas argilas aqui discutidas. Na estrutura da paligorsquita existem majoritariamente três tipos: (i) água adsorvida à superfície externa, (ii) água zeolítica, ligada fracamente à superfície interna das lamelas, (iii) água coordenada, a qual completa a coordenação do cátion do sítio octaédrico.

A água zeolítica é assim chamada por estar retida nos espaços vazios da estrutura da argila e se assemelha, portanto, a água presente em zeólitas, a qual apresenta natureza físico-química intermediária entre a água líquida e a água cristalina (MIZOTA, T., ET AL., 2001). Ela ocupa os microporos da paligorsquita e está associada através de ligação de hidrogênio à água estrutural (Figura 8) (GIUSTETTO, R. E CHIARI, G., 2004). Estudos de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC - *Differential Scanning Calorimetry*) mostram que a argila começa a perder moléculas de água zeolítica em temperaturas superiores a 50°C em um processo endotérmico, que se sobrepõe à saída de água adsorvida na superfície externa (FROST, R. L. E DING, Z., 2003), embora existam estudos que afirmem que a perda de água zeolítica acontece em temperaturas superiores a 180°C (CHIARI, G., ET AL., 2008).

A água coordenada encontra-se coordenada ao cátion Mg^{2+} do grupo octaédrico presente na borda da lamela 2:1 (Figura 8) e, portanto, também ocupa o espaço dos

microporos . A água coordenada pode ser substituída por amônia quando na presença do vapor deste composto, comportamento também observado para a sepiolita (DANDY, A. J., 1971) e foi atribuído por alguns autores (SERNA, C. J. E VANSOYOC, G. E., 1979) como fator responsável pelos elevados valores de área superficial encontrado quando NH_3 é usado ($685 \text{ m}^2/\text{g}$ contra $195 \text{ m}^2/\text{g}$ com N_2).

A análise termogravimétrica (TGA) da paligorsquita conduzida por diversos autores (GUGGENHEIM, S. E VAN GROOS†, A. F. K., 2001; HAYASHI, H., *ET AL.*, 1969; HIRSIGER, W., *ET AL.*, 1975; KHORAMI, J. E LEMIEUX, A., 1989) mostra que a desidratação desta argila acontece em 4 diferentes etapas (Tabela 1). As temperaturas encontradas podem variar dependendo da origem da argila, dos contaminantes presentes no mineral e da variedade do cristal da paligorsquita, que pode resultar na ausência da água estrutural, como observado para argilas da Espanha (KHORAMI, J. E LEMIEUX, A., 1989).

Tabela 1. Temperaturas encontradas para as diferentes etapas observadas na análise térmica (TGA) de paligorsquita de diferentes origens. T = temperatura em $^{\circ}\text{C}$ e Δm = perda de massa em porcentagem

Origem da paligorsquita	Etapas 1	Etapas 2	Etapas 3	Etapas 4	Referência
Argélia	$T < 200^{\circ}\text{C}$ $\Delta m = 10,7$	$T = 250 - 400$ $\Delta m = 2,7$	$T = > 400$ $\Delta m = 4,2$	-	Caillère, 1961
Tochigi Prefecture, Japão	$T < 210$ $\Delta m = 8,0$	$T = 210 - 350$ $\Delta m = 2,9$	$T = 350 - 580$ $\Delta m = 2,9$	$T = 580 - 800$ $\Delta m = 2,9$	Hayashi, 1969

Bürgenstock, Suíça	$T=50-195$ $\Delta m = 8,5$	$T=195-322$ $\Delta m = 4,7$	$T=322-530$ $\Delta m = 4,3$	$T=530-820$ $\Delta m = 2,1$	Hirsiger, 1975
Quincy, Florida USA	$T=50-150$ $\Delta m = 8,2$	$T=150-300$ $\Delta m = 2,9$	$T=300-600$ $\Delta m = 5,1$	$T=600-800$ $\Delta m = 2,2$	Khorami, 1989
Clay Minerals Repository Standard PFI-1	$T=20-115$ $\Delta m = 6,85$	$T=187-245$ $\Delta m = 2,24$	$T=245-506$ $\Delta m = 4,8$	-	Guggenheim, 2001

Embora a temperatura de cada etapa bem como a perda de massa relativa, variem de autor para autor, a maioria dos trabalhos atribui as etapas da seguinte maneira:

- Etapa 1: perda de água adsorvida na superfície externa e água zeolítica.
- Etapa 2: perda das duas primeiras águas coordenadas.
- Etapa 3: perda do restante da água coordenada que acontece juntamente com a desidroxilação (perda das hidroxilas ligadas ao silício, magnésio ou alumínio).
- Etapa 4: desidroxilação das unidade OH do magnésio remanescente (não é observada em todos os casos).

Mudanças estruturais após cada desidratação foram estudadas através da difratometria de raios X (XRD) e espectroscopia no infravermelho, confirmando a atribuição da perda de água referente a cada etapa (HIRSINGER, W., ET AL., 1975; VANSCOYOC, G. E., ET AL., 1979).

Hirsiger *et al.* em 1975 (HIRSINGER, W., ET AL., 1975) mostraram que há uma contração da direção do eixo *a* da célula unitária quando estudaram os XRD de paligorsquita aquecida entre 35 e 55°C. Quando a paligorsquita e também a sepiolita são aquecidas a temperaturas superiores à primeira saída de água coordenada (acima de 200°C) ocorre uma alteração

estrutural conhecida como dobramento, resultado da rotação das fibras em torno dos eixos das ligações Si-O-Si da borda que unem as unidades das fibras ao longo do comprimento de suas bordas (SERNA, C., ET AL., 1975), no qual o magnésio que perdeu um de seus ligantes (água) passa a compartilhar um dos átomos de oxigênio do grupo tetraédrico da outra camada. Esta alteração afeta o tamanho dos microporos, fato observado pelo aparecimento de um novo pico do difratograma de raios X, próximo à reflexão do plano 010 (10,4 Å), com distância de 9,2 Å (VANSCOYOC, G. E., ET AL., 1979). O aquecimento a temperaturas entre 300 e 600°C, intervalo no qual a argila perde as águas estruturais remanescentes e também as hidroxilas, resulta no colapso dos microporos. Porém a morfologia e a estrutura da paligorsquita são ainda mantidas e os resultados de XRD são atribuídos a uma fase anidra da argila (HIRSIGER, W., ET AL., 1975).

Estudos das mudanças estruturais da paligorsquita com temperatura foram também realizados por espectroscopia de absorção no infravermelho e observam-se principalmente alterações na região de 3300 a 4000 cm⁻¹ (estiramento O-H) e na região de 1600 a 1670 cm⁻¹ (deformação angular OH) (VANSCOYOC, G. E., SERNA, C. J. AND AHLRICHS, J. L., 1979). As vibrações relacionadas ao estiramento OH das hidroxilas ligadas aos sítios tetraédricos e octaédricos (Si-OH e Mg-OH) aparecem como uma banda mais fina na região de 3620 cm⁻¹ (FROST, R. L., ET AL., 2001). A água estrutural tem absorção na região de 3540 cm⁻¹ ao passo que a água zeolítica apresenta uma absorção larga centrada em 3404 cm⁻¹, característica de H₂O com interações de ligação de hidrogênio. Bandas relacionadas com a água adsorvida na superfície externa da argila são observadas como uma banda larga em ca. de 3270 cm⁻¹ (KHORAMI, J. E LEMIEUX, A., 1989).

Há algumas diferenças entre os diversos trabalhos que reportam o espectro de absorção no infravermelho da paligorsquita, as quais parecem depender do método usado para

se obter o espectro (ATR do sólido, pastilhas de KBr ou filmes) e da origem da paligorsquita (FROST, R. L., *ET AL.*, 2001; GIONIS, V., *ET AL.*, 2006; VANSCOYOC, G. E., *ET AL.*, 1979).

Devido às propriedades de adsorção, catalíticas e reológicas (GALAN, E., 1996) da paligorsquita e também da sepiolita, estas argilas vem sendo amplamente aplicadas para diversas finalidades (COELHO, A. C. V., *ET AL.*, 2007). Industrialmente são usadas como absorventes de óleo (na limpeza de assoalhos industriais), suportes primários para biocidas, agente tixotrópico em perfuração de poços de petróleo em regiões salinas ou com águas salinas, entre outras aplicações.

1.4.2. Esmectitas

As esmectitas possuem lamelas do tipo 2:1 com carga que varia entre 0 – 1,9 por célula unitária a qual é balanceada por cátions geralmente hidratados que estão intercalados (NEWMAN, A. C. D., 1987). Esses cátions são facilmente trocáveis, uma vez que as lamelas podem se expandir e acomodar inclusive cátions orgânicos com tamanhos maiores que os íons inorgânicos simples (LEBARON, P. C., *ET AL.*, 1999). A determinação da carga negativa da lamela 2:1 é, portanto bastante importante uma vez que esta vai afetar as propriedades de expansão do mineral (NEWMAN, A. C. D., 1987). Se o cátion interlamelar inclui aqueles presentes na estrutura da lamela, como Mg e Al, pode não ser possível decidir qual deles ocupa o espaço interlamelar e qual deles ocupa a lamela 2:1, o que dificulta a determinação da fórmula estrutural mínima do mineral e por consequência, dos valores da capacidade de troca catiônica (CEC) do mineral (NEWMAN, A. C. D., 1987), propriedade bastante importante para a aplicação dessas argilas (HANG, P. T. E BRINDLEY, G., 1970).

As esmectitas podem ser tanto di ou trioctaédricas, dependendo da substituição isomórfica e da ocupação dos sítios octaédricos, como mencionado anteriormente. A esmectitas dioctaédricas podem ser subdivididas entre as variedades que são ricas em

alumínio, como a montmorilonita, e as ricas em ferro, como a nontronita. Entre as trioctaédricas, as saponitas tem predominantemente magnésio no sítio octaédrico e a hectorita contém lítio e, uma vez que alumínio e ferro estão ausentes, quase todos os sítios tetraédricos são ocupados por silício (NEWMAN, A. C. D., 1987).

1.4.2.1. Montmorilonita

A montmorilonita é um mineral bastante importante dentro do grupo das esmectitas e sua fórmula molecular ideal é $(\text{Al}_{3,15}\text{Mg}_{0,85})(\text{Si}_8)\text{O}_{20}(\text{OH})_4.X_{0,85}.n\text{H}_2\text{O}$. A carga negativa é gerada a partir do cátion divalente, usualmente Mg, que substitui o Al no sítio octaédrico. X é um cátion monovalente que ocupa o espaço interlamelar que pode estar hidratado com n moléculas de água. Dependendo da origem da montmorilonita, a fórmula molecular pode mudar e consequentemente a carga da lamela (NEWMAN, A. C. D., 1987).

Com relação à estrutura cristalina da montmorilonita, estudos de XRD fornecem informações sobre o espaçamento basal (geralmente entre 10 – 17 Å) através do pico de reflexão 001, que aparece em $2\theta < 8^\circ$ (CHIPERA, S. J. E BISH, D. L., 2001).

A área superficial da montmorilonita também depende da sua origem, pureza e da natureza do cátion intercalado. Estudos de adsorção de N_2 mostram que a área superficial desta argila varia de 61 m^2/g até 134 m^2/g para os cátions Li^+ e Cs^+ , respectivamente, ocupando o espaço interlamelar (THOMAS, J. E BOHOR, B. F., 1968). Estes valores são também dependentes da temperatura na qual é feita a desgaseificação para as medidas de área superficial. Essas análises são determinantes para as propriedades de adsorção da montmorilonita.

O aquecimento da montmorilonita até temperaturas de 200°C leva à perda de água adsorvida na superfície externa e interna da argila a qual pode chegar a até 25 % de perda de massa (XIE, W., ET AL., 2001). Diferentemente da paligorsquita e da sepiolita, a

montmorilonita não apresenta água coordenada e o segundo estágio de perda de massa acontece em temperaturas próximas a 700°C, quando ocorre a desidroxilação (FAJNOR, V. E JESENÁK, K., 1996). Todas as perdas de massa estão relacionadas com uma reação endotérmica.

A capacidade de troca catiônica da montmorilonita depende do grau de substituição isomórfica e do cátion interlamelar, e varia de 90 meq/100 g para Ca-montmorilonita e 124 meq/100 g para Na-montmorilonita (HANG, P. T. E BRINDLEY, G., 1970). Devido à CEC a montmorilonita tem muitas aplicações que vão desde adsorção de diferentes cátions inorgânicos, como por exemplo, a remoção de metais pesados (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+}) para purificação de água (SPERRY, J. M. E PEIRCE, J. J., 1999) até a intercalação de cátions orgânicos que podem ser confinados no espaço interlamelar para diversas finalidades (HARTWELL, J., 1965; JONES, T., 1983). A montmorilonita tem sido também aplicada como catalisador para diversas reações orgânicas, como reações de alquilação de Friedel Crafts (JHA, A., *ET AL.*, 2013).

1.4.2.2. *Hectorita e Laponita*

A hectorita é uma argila natural pertencente ao subgrupo das esmectitas que apresentam estrutura trioctaédrica, onde os metais que ocupam o sítio octaédrico são majoritariamente Mg e Li e possui fórmula molecular $(\text{Mg,Li})_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2.\text{Na}_{0,3}$. A substituição do cátion divalente Mg^{2+} pelo Li^{1+} é responsável pela carga negativa resultante na lamela, a qual parece ser menor do que a densidade de carga lamelar da maioria das esmectitas (NEWMAN, A. C. D., 1987). Sódio é o cátion mais comumente encontrado no espaço interlamelar da hectorita.

Uma hectorita sintética foi produzida em escala industrial pelas indústrias Laporte® a partir do talco e ficou conhecida com laponita (NEWMAN, A. C. D., 1987). O produto é considerado idêntico (em termos de estrutura e propriedades) à hectorita e a principal

vantagem da laponita é a sua alta pureza com relação à argila natural. Além disso, a laponita é vendida por preços relativamente mais baixos do que os encontrados para a hectorita purificada (COELHO, A. C. V., *ET AL.*, 2007), o que promoveu a sua utilização.

A laponita apresenta elevada área superficial, 350 m²/g, muito maior do que o comumente encontrado para esmectitas, a qual é resultado do tamanho nanométrico das partículas que tem forma de discos de dimensão de 20 nm de diâmetro e apenas 1 nm de espessura (GUIMARÃES, A. D. M. F., *ET AL.*, 2007). Devido ao pequeno tamanho das partículas, a laponita apresenta um elevado número de grupos silanol (Si-OH) e de grupos M^{x+}-OH (cátion que ocupa o sítio octaédrico), presente na borda dos discos, o que confere a esta argila alta reatividade da superfície (WHEELER, P. A., *ET AL.*, 2005) que também pode resultar da substituição isomórfica nas lamelas. As argilas do tipo 2:1 apresentam superfície externa da lamela com grupos siloxanos (Figura 9), os quais são muito menos reativos que os grupos silanol (Figura 9), estando esses grupos presentes apenas nas bordas das lamelas (SCHOONHEYDT, R. A. E JOHNSTON, C. T., 2006).

Figura 9. Grupos siloxano e silanol presentes na camada tetraédrica da lamela e M^{x+}-OH na camada octaédrica.

O tamanho das partículas e o elevado número de grupos hidroxilas da borda confere uma propriedade bastante importante para a laponita que é a formação de gel quando a argila é dispersa em água (CUMMINS, H. Z., 2007), condição na qual há uma expansão das lamelas e liberação dos cátions de Na^+ , as cargas negativas das lamelas são balanceadas pelas cargas positivas geradas da borda, as quais contêm grupos silanol e grupos Mg-OH . Quando a laponita é dispersa em água com pH próximo a 7, a dissolução da argila aumenta o pH do meio para 10, resultante da dissociação dos grupos Mg-OH em $\text{Mg}^+ + \text{OH}^-$. Muitos estudos têm buscado avaliar a estabilidade da laponita em meio aquoso em função da concentração de argila, bem como a influência do pH da água na dissolução da laponita (JATAV, S. E JOSHI, Y. M., 2014).

Uma das principais aplicações da laponita é uso como modificador reológico (MOURCHID, A., *ET AL.*, 1995) (espessantes que atuam como controladores de viscosidade) devido à propriedade de formação de géis em água; ela também é usada como reforço em uma variedade de indústrias tais como mineração, petróleo, produtos farmacêuticos, entre outros (JATAV, S. E JOSHI, Y. M., 2014). A alta área superficial e a capacidade de troca catiônica possibilitam o uso dessa argila para adsorção de corantes, polímeros e outras moléculas orgânicas os quais formam nanocompósitos com propriedades físicas e químicas diferenciadas sendo, portanto, bastante importante na área de materiais híbridos (LEZHNINA, M. M., *ET AL.*, 2012).

1.5. Hidróxidos duplos lamelares

Hidróxidos duplos lamelares (HDLs) são descritos na literatura como argilas aniônicas, devido à semelhança com a estrutura de lamelas das argilas, porém com carga positiva (LI, F. E DUAN, X., 2006). O HDL natural mais amplamente conhecido é a hidrotalcita (MILLS, S. J., *ET AL.*, 2012), porém a maioria dos HDLs hoje em dia estudados são

produtos sintéticos. Diferente das argilas, a lamela nos HDLs são formadas apenas por octaedros ligados pelas arestas, que possuem ânions hidroxilas em seus vértices, formado por unidades básicas da brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, na qual parte do Mg^{2+} é substituído por um metal trivalente, normalmente Al^{3+} (EVANS, D. G. E SLADE, R. C. T., 2006). A carga positiva gerada da lamela necessita, portanto, ser compensada por ânions que se alocam entre as camadas. Manasse propôs em 1915 (MANASSE, E., 1915) a primeira fórmula estrutural da hidrotalcita na qual se reconheceu que os íons carbonato presentes no espaço interlamelar são parte essencial da estrutura deste HDL. A Figura 10 apresenta a estrutura do HDL do tipo hidrotalcita, onde os cátions que ocupam o sitio octaédrico são Mg^{2+} e Al^{3+} e o ânion presente entre as camadas é o carbonato CO_3^{2-} (CUNHA, V. R. R., *ET AL.*, 2010).

Figura 10. Estrutura do HDL do tipo hidrotalcita extraída do trabalho de Cunha *et al.* (CUNHA, V. R. R., *ET AL.*, 2010).

Os HDLs apresentam fórmula geral $[\text{M}^{2+}_{(1-x)}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2](\text{A}^{n-})_{x/n} \cdot z\text{H}_2\text{O}$, onde M^{2+} e M^{3+} são os cátions que constituem a lamela coordenados aos grupo OH. A é o ânion presente no espaço interlamelar com carga $n-$ (CONSTANTINO, V. R. L. E PINNAVAIA, T. J., 1995). É importante mencionar que o raio entre o cátion 2+ e 3+ não variam mais que 30% em tamanho e que o logaritmo do produto de solubilidade pS_1 e pS_2 do $\text{M}(\text{OH})_2$ e $\text{M}(\text{OH})_3$ devem

satisfazer a condição $0 < pS1 - pS2 < 10$ (KLOPROGGE, J. T., 2005). Desta forma, muitas combinações de cátions podem ser feitas como, por exemplo: Ni^{2+}/Al^{3+} , Ni^{2+}/Mn^{3+} , Zn^{2+}/Cr^{3+} , Co^{2+}/Cr^{3+} , Mg^{2+}/Fe^{3+} entre outros, os quais dão origem a diferentes HDLs, que irão resultar em diferentes propriedades.

O espaçamento basal (d), no caso dos HDLs, é obtido através do pico de reflexão do plano 003 (parâmetro $3xd$), observado nos resultados de XRD normalmente em $2\theta = 11^\circ$ quando o ânion intercalado é o carbonato (hidrotalcita) (CONSTANTINO, V. R. L. E PINNAVAIA, T. J., 1995).

Assim como as esmectitas e outros grupos de argilas, os HDLs possuem a capacidade de expandir a lamelas e alocar ânions de diferentes tamanhos, conferindo a estes compostos uma vasta aplicabilidade na produção de materiais híbridos, como no armazenamento e liberação controlada de fármacos (GORDIJO, C. R., *ET AL.*, 2005), estabilização de corantes (LEE, J. H., *ET AL.*, 2010), absorvedores de CO_2 e materiais eletroativos e fotoativos (WANG, B., *ET AL.*, 2009).

A síntese de HDLs tem sido amplamente estudada e vários métodos são encontrados na literatura (BRAVO-SUÁREZ, J. J., *ET AL.*, 2004) e os mais conhecidos são os métodos de coprecipitação (pH constante ou variável) (CREPALDI, E. L., *ET AL.*, 2000) e de reconstrução (BRAVO-SUÁREZ, J. J., *ET AL.*, 2004). No método por coprecipitação a pH constante a síntese é feita a partir de sais solúveis dos cátions que irão constituir a camada na presença do ânion a ser intercalado, em meio alcalino. Vários fatores devem ser controlados na síntese por coprecipitação, como velocidade de adição dos sais, controle de pH, temperatura e o controle da atmosfera, quando se quer intercalar um ânion diferente do carbonato (CREPALDI, E. L., *ET AL.*, 2000). Além disso, a estequiometria na síntese de coprecipitação é bastante importante e a concentração dos sais deve ser calculada para uma massa final de produto desejada. A síntese por reconstrução é feita a partir da mistura de óxidos dos metais. A mistura dos óxidos é

normalmente alcançada pela calcinação do HDL-CO₃ em temperaturas próximas de 500 °C (a 420 °C ocorre a desidroxilação do HDL), essa mistura calcinada apresenta efeito memória e se reconstrói quando em solução alcalina do ânion que se deseja intercalar (XU, Z. P. E LU, G. Q., 2005). O produto da síntese de HDLs é, em geral, caracterizado por XRD, que fornece informações sobre a cristalinidade do produto e também sobre o espaço interlamelar (através do pico de reflexão do plano 003), sendo possível avaliar a formação ou não do produto de intercalação (P. NEWMAN, S. E JONES, W., 1998).

1.6. Materiais híbridos

Um material híbrido, pela definição da IUPAC (IUPAC, 2014), é um material composto de uma íntima mistura de componentes inorgânicos, orgânicos ou dos dois tipos de componentes, os quais usualmente se interpenetram na escala de menos de 1 µm. Normalmente, um material híbrido apresenta melhores propriedades mecânicas, térmicas, magnéticas e/ou fotoquímica do que os componentes isolados, o que confere a estes materiais um grande potencial tecnológico (NICOLE, L., *ET AL.*, 2014). O conceito de materiais híbridos orgânico-inorgânico explodiu da segunda metade do século XX com o avanço da química fina que permitiu a colaboração entre as áreas de química, física e biologia (NICOLE, L., *ET AL.*, 2014). Existem diversos exemplos de materiais híbridos na literatura, que envolvem a mistura de componentes orgânico-inorgânico como, por exemplo, moléculas orgânicas e metais (TAN, J.-C. E CIVALLERI, B., 2015), polímeros e vidros (NOVAK, B. M., 1993) e até mesmo biocerâmicas (VALLET-REGI, M., *ET AL.*, 2011). Considerando como componente inorgânico as argilas, outros exemplos que podem ser citados são polímero-argila (OKADA, A. E USUKI, A., 1995), corante-argila (DOMENECH, A., *ET AL.*, 2009), proteínas-argilas (LIN, J.-J., *ET AL.*, 2007), lipídios-argilas (WICKLEIN, B., *ET AL.*, 2012), entre outras. As aplicações desses materiais são muito diversas e o emprego de matrizes inorgânicas como argilas aumenta a

estabilidade química, térmica e fotoquímica de moléculas orgânicas (COIAI, S., *ET AL.*, 2015).

Um dos exemplos mais antigos de materiais híbridos é o pigmento azul Maia, composto por uma matriz inorgânica que hospeda um corante orgânico conferindo a ele estabilidade química surpreendente.

1.6.1. Azul Maia

1.6.1.1. Histórico e síntese

O pigmento azul Maia recebeu esse nome por ter sido encontrado nos artefatos, como murais, cerâmicas, urnas funerárias e códices, produzidos por essa civilização. Os Maias habitaram a região sudeste do México, toda a Guatemala e Belize e a parte ocidental de Honduras e El Salvador durante um longo período de tempo (ca. 9000 anos) e as primeiras civilizações são datadas de 8000 a.C. (período arcaico). A divisão dos períodos de existência da civilização Maia está relacionada com os diferentes graus de desenvolvimentos da cultura conforme mostrado na Tabela 2 (SHARER, R. J. E TRAXLER, L. P., 2006).

Tabela 2. Cronologia dos períodos encontrados para a civilização Maia.

Período	Divisão	Datas
Arcaico	-	8000 – 2000 a.C
Pré-clássico	pré-clássico inicial	2000 – 1000 a.C.
	pré-clássico médio	1000 – 350 a.C.
	pré-clássico tardio	350 a.C. – 250 d.C.
Clássico	clássico inicial	250 – 550 d.C.
	clássico tardio	550 – 830 d.C.
	clássico terminal	830 – 950 d.C.
Pós-clássico	pós-clássico inicial	950 – 1200 d.C.
	pós-clássico tardio	1200 – 1539 d.C.
Conquista espanhola	-	1511 – 1697 d.C.

O pigmento azul Maia, entretanto, somente foi produzido muito tempo depois e acredita-se que este pigmento tenha sido produzido entre 600 – 800 d.C. (período Clássico tardio) (KERPEL, D. I. M., 1996) embora Doménech et al. (DOMENECH, A., ET AL., 2006) recentemente reportaram que este pigmento foi também encontrado em sítios arqueológicos datados de 400 – 450 d.C. (início do período Clássico) e de 150 a.C. (período pré-classico tardio). Este pigmento foi muito usado em murais produzidos pelos Maias e apresentava diferentes tonalidades entre o azul e o verde, como observado na Figura 11.

Figura 11. Mural produzido pelos Maias o qual descreve músicos (Public Domain, https://en.wikipedia.org/wiki/Maya_music).

O azul Maia foi descoberto por Merwin em 1931 (MERWIN, H. E., 1931) quando foram analisados os pigmentos dos murais do sítio arqueológico de Chichén-Itzá em Yucatán, México. Através de micro análises observaram-se agregados de uma substância birrefringente que se assemelhava à argila beidelita (pertencente ao grupo das esmectitas com fórmula $\text{Na}_{0,5}\text{Al}_2,5\text{Si}_{3,5}\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})$). Acreditava-se que o pigmento era puramente inorgânico, devido à sua alta estabilidade térmica e química (a cor não era perdida mesmo em ácido nítrico quente), incomum para pigmentos orgânicos. A coloração esverdeada foi descrita por Merwin como uma mistura deste pigmento azul com ocre amarelo (MERWIN, H. E., 1931). Em 1942, ainda se imaginava que o pigmento fosse puramente inorgânico (GETTENS, R. J. E

STOUT, G. L., 1942) e que a coloração era devida à presença de ferro; o pigmento foi até mesmo comparado com o mineral aerenita (originário da Espanha) devido a semelhanças na composição química e propriedades ópticas (GETTENS, R. J. E STOUT, G. L., 1942).

Foi somente em 1958, que o uso da espectroscopia de reflectância no UV-VIS e de absorção no infravermelho permitiu a Shepard sugerir que um corante orgânico poderia ter um papel importante neste pigmento (SHEPARD, A. O., 1958). Em 1962 já era sabido, através de análises de XRD feitos por Elisabeth West (SHEPARD, A. O., 1962), que o pigmento tinha como componente majoritário um argilomineral raro, a paligorsquita. Essa argila, contudo, em sua forma natural é branca (ou amarelo pálido devido à presença de ferro), não podendo ser responsável pelas propriedades ópticas e comportamento térmico apresentado pelo pigmento azul Maia. Aventou-se, dessa forma, que o pigmento seria na verdade um complexo orgânico-argila, no qual o composto orgânico seria o responsável pela coloração azul exibida. Até aquele momento não havia, entretanto, nenhuma evidência experimental da presença do corante orgânico, muito provavelmente devido à sua pequena concentração no pigmento. Ainda em 1962, Gettens (GETTENS, R. J., 1962) estudando o pigmento antes conhecido como Azul de Tekax do sítio arqueológico de Chichén Itzá encontrou evidências de um corante orgânico azul com propriedades semelhantes às do índigo. Era sabido, no entanto, por seu uso no setor têxtil (GETTENS, R. J., 1962), que o índigo se oxidava facilmente na presença de ácido nítrico, o que não ocorria com o azul Maia e, por este motivo, este corante foi por um tempo descartado como o composto responsável pela cor do pigmento e considerou-se que poderia ter sido usado apenas para intensificar a cor original do azul Maia. A maior dificuldade encontrada na época era a pequena quantidade de amostra que sempre se apresentava embebida e em mistura com diferentes substratos (GETTENS, R. J., 1962).

Van Ophen em 1966 mimetizou pela primeira vez o azul Maia a partir do aquecimento a temperaturas moderadas (75°C – 150°C) de uma mistura de paligorsquita e índigo, na

proporção de 0,5% do corante. Foi observado que apenas após o aquecimento o simulante adquiria estabilidade comparável ao azul Maia frente à extração com solventes, ácidos e aquecimento (VAN OLPHEN, H., 1966). A partir do trabalho de van Ophen, o uso do índigo como colorante ficou amplamente aceito (SHEPARD, A. O. E POLLOCK, H. E. D., 1971) e diversos estudos e diferentes metodologias de sínteses do azul Maia foram propostas (KLEBER, R., ET AL., 1967; LITTMANN, E. R., 1980). Sínteses em estado sólido e em meio aquoso utilizando substâncias disponíveis na época dos Maias (óxido de cálcio e glicose) foram propostas por Littman (LITTMANN, E. R., 1982) a fim de entender o processo de formação do pigmento; porém, como anteriormente observado por van Ophen, somente após o aquecimento foi possível obter o composto com estabilidade comparável à do genuíno azul Maia. Foi descoberto mais tarde que o índigo encontra-se na proporção em quantidades menores que 2% em massa no pigmento (CHIARI, G., ET AL., 2003).

A questão da formação, estrutura e consequente estabilidade do azul Maia têm sido motivo de grande discussão na literatura e muitos trabalhos foram conduzidos a fim de entender melhor a formação e a estrutura deste pigmento (CHIARI, G., ET AL., 2003; JOSE YACAMAN, M., ET AL., 1996).

Como já mencionado nos parágrafos anteriores, a formação de um pigmento estável similar ao genuíno azul Maia depende do aquecimento da mistura sólida da argila com o corante. Aquecimento brando (acima de 100°C) por algumas horas já é suficiente para que haja formação do pigmento (VAN OLPHEN, H., 1966). Muitos outros métodos de síntese utilizando via úmida foram testados a fim de obter um composto com estabilidade frente a ácido nítrico, mas todos falharam (LITTMANN, E. R., 1982).

O comportamento térmico da paligorsquita é de extrema importância na formação do pigmento. Como mencionado nos itens anteriores, esta argila apresenta quatro principais perdas de água nos resultados de TGA: perda de água adsorvida na superfície externa e água

zeolítica, água coordenada e desidroxilação (GUGGENHEIM, S. E VAN GROOS†, A. F. K., 2001). Considerando que temperaturas próximas a 100°C são suficientes para formar o pigmento, parece claro que a formação do azul Maia dependa da saída de água zeolítica. Cálculos de energia de reação (a partir de técnicas de modelagem molecular) confirmam que a formação de um composto estável pode ocorrer somente se a água presente nos nanocanais da argila for desorvida e liberar espaço para que o índigo ocupe parcialmente esses nanoporos (GIUSTETTO, R., ET AL., 2005). Segundo os cálculos realizados por Giustetto *et al.* a energia de ligação de índigo-argila (43,1 kcal/mol) é maior que a interação água zeolítica-argila (15.2 kcal/mol). A energia da reação, entretanto, é sempre positiva (endotérmica), confirmando a necessidade do aquecimento. Procedimento de preparação empregando vácuo parece ser também eficaz na desidratação da argila e capaz de formar o pigmento, mesmo à temperatura ambiente (MONDELLI, C., ET AL., 2012).

O comportamento do índigo também deve ser levado em conta, embora nenhum evento térmico seja observado abaixo de 100°C para este corante, o qual sublima em temperaturas próximas a 290°C (KETTNER, F., ET AL., 2011) e se decompõe em 390°C (STEINGRUBER, E., 2000). O aquecimento pode ser, contudo, suficiente para enfraquecer as interações intermoleculares (ligações de hidrogênio e van der Waals) que mantêm as moléculas fortemente ligadas no estado sólido.

A combinação da saída de água zeolítica dos nanocanais da argila (seja através de vácuo ou o aquecimento) e o enfraquecimento das interações intermoleculares no corante parecem favorecer a sua penetração e a consequente formação de um pigmento com estabilidade semelhante ao azul Maia. Deve-se ressaltar, entretanto, que a presença da água coordenada é também essencial para formação do pigmento (CHIARI, G., ET AL., 2003), como será descrito no item seguinte.

1.6.1.2. Estrutura e caracterização

Em termos estruturais, como descrito em itens anteriores, a paligorsquita apresenta em sua estrutura nanocanais ($3,4 \times 6,4 \text{ \AA}^2$ de seção transversal) (TILOCCA, A. E FOIS, E., 2009) que na forma natural acomoda moléculas de água (água zeolítica) a qual é liberada em ca. 95°C . Estes nanocanais são capazes de acomodar a molécula de índigo, a qual possui dimensão de $4,8 \text{ \AA}$ de largura e $12 \text{ \AA}$ de comprimento, como representado na Figura 12.

Figura 12. Projeção do plano 001 da estrutura da paligorsquita, extraída de Giustetto and Chiari (GIUSTETTO, R. E CHIARI, G., 2004) e da estrutura plana do corante índigo. As dimensões da microporo e do corante foram inseridas.

A hipótese mais aceita hoje consiste na molécula de índigo estar ocupando os microporos da argila na posição horizontal, com o eixo principal do corante ($12,4 \text{ \AA}$) paralelo ao eixo *a* da estrutura da argila (CHIARI, G., ET AL., 2003). Resultados de cálculos de dinâmica molecular mostram que o índigo ocupa os microporos da argila após a molécula de água zeolítica sair (DEJOIE, C., ET AL., 2010). Além disso, estudos de adsorção de nitrogênio mostram que a área do microporo diminui drasticamente após a formação do pigmento (de 93

m^2/g para $19 \text{ m}^2/\text{g}$) (HUBBARD, B., ET AL., 2003). Este ponto é ainda controverso na literatura, pois o corante poderia estar ancorado na entrada do microporo e não penetrando, bloqueando a entrada das moléculas de N_2 . O corante pode também estar adsorvido na superfície externa da argila, como inicialmente proposto por Van Ophen (VAN OLPHEN, H., 1966), ou até mesmo nos mesoporos.

Chiari et al. (CHIARI, G., ET AL., 2008) propuseram, a partir de resultados de análise térmica e cálculos de modelagem molecular, um modelo no qual o índigo está também alocado nos sulcos presentes na superfície externa da argila. Naquele estudo, entretanto, os autores interpretam que a saída de água entre $80\text{-}130^\circ\text{C}$ refere-se à perda de água adsorvida na superfície externa da argila e, portanto, não explica a formação do pigmento em temperaturas abaixo de 130°C , no caso do índigo ocupar os microporos. Os autores ainda afirmam que a água zeolítica é perdida apenas em temperaturas acima de 230°C . O comportamento térmico da paligorsquita é amplamente conhecido (HIRSINGER, W., ET AL., 1975) e sabe-se que a água zeolítica começa a ser liberada a 80°C , o que descarta a teoria da participação dos sulcos da superfície externa na estabilização do índigo.

Estudos de XRD *in situ* usando radiação síncrotron durante o aquecimento da mistura de índigo com paligorsquita (30 a 200°C) mostram que há pequenas alterações tanto na posição quanto na intensidade dos picos de reflexão 110, 200, 130 e 040 da argila. Estas alterações foram relacionadas com a saída de água zeolítica dos nanocanais e foram também observadas para o aquecimento da argila pura, porém na presença do índigo o aumento de intensidade é menor, que segundo os autores é um indicativo que o corante inibiu a saída da água zeolítica e/ou que o índigo entra nos nanocanais e reduz o contraste da medida de raios X (SÁNCHEZ DEL RÍO, M., ET AL., 2009). Nesse mesmo estudo, os autores analisaram o efeito do aquecimento da mistura índigo com paligorsquita através da espectroscopia Raman *in situ*, utilizando fibra ótica e comprimento de onda de 785 nm (SÁNCHEZ DEL RÍO, M., ET AL.,

2009). Os autores observaram mudanças espectrais significativas relacionadas com as bandas do índigo. Em regiões abaixo de 200 cm^{-1} , região de vibrações da rede, as bandas em 135 , 172 e 182 cm^{-1} observadas em temperatura ambiente desaparecem completamente ao redor de 100°C , indicando que o índigo cristalino desaparece uma vez que a estrutura é quebrada quando o corante difunde e interage com a paligorsquita, o que concorda com a hipótese de que o índigo ocupa os nanocanais da argila. Nas regiões de maiores frequências ($200 - 1800\text{ cm}^{-1}$) mudanças de intensidade relativa e posição das bandas são observadas quando o espectro é comparado com o do corante puro. Outros autores na literatura estudaram o espectro Raman do índigo, utilizando diferentes comprimentos de onda (1064 nm (MANCIU, F. S., ET AL., 2007) e 532 nm (SÁNCHEZ DEL RÍO, M., ET AL., 2006)) e também reportam alterações significativas no perfil espectral. Estas alterações têm sido relacionadas na literatura à perturbação da molécula do índigo quando intercalada, levando ao abaixamento de simetria da molécula e, portanto, alterando a atividade dos modos normais de vibração no Raman e no infravermelho (WITKE, K., ET AL., 2003). Esta questão ainda não é bem esclarecida na literatura (SÁNCHEZ DEL RÍO, M., ET AL., 2006) e requer maiores investigações.

Estudos de simulação computacional atribuem às alterações observadas nos espectros Raman do índigo e nos espectros de absorção no infravermelho da argila à presença de ligações de hidrogênio intermolecular entre o corante, pelos grupos NH e C=O , com a água coordenada da argila (GIUSTETTO, R., ET AL., 2005). Esta hipótese parece provável considerando que estas ligações seriam suficientemente fortes para ancorar o índigo dentro dos microporos, resultando na estabilização do corante. Foi observado por estudo de dinâmica molecular, que o aquecimento a temperaturas perto da saída da água coordenada pode resultar na formação direta de um complexo com o metal do sítio octaédrico da estrutura da argila (Mg^{2+} ou Al^{3+}), sem o intermédio de moléculas de água (FOIS, E., ET AL., 2003). Estes estudos ainda mostraram que mesmo com aquecimentos até 300°C , não há difusão das

moléculas do índigo, indicando que a molécula não muda de posição após ser aprisionada no sítio de adsorção (FOIS, E., ET AL., 2003).

Estudos recentes realizados por Domenech-Carbo *et al.* (DOMENECH, A., ET AL., 2006) e Rondão *et al.* (RONDAO, R., ET AL., 2010) indicam que há a formação de espécies oxidadas do índigo, principalmente dehidroíndigo (DHI), quando o corante interage com a paligorsquita (depósito de Yucatán) e sepiolita (Tolsa, Pangel S9). Estudos de voltametria de micropartículas de simulantes de azul Maia realizadas pelo grupo de Doménech-Carbó em 2006 sugerem a presença de dehidroíndigo na estrutura deste pigmento (DOMENECH, A., ET AL., 2006). Além disso, outros estudos realizados pelos mesmos autores através de técnicas cromatográficas acopladas à espectrometria de massas indicam que DHI aparece como um componente em todos os compostos de índigo com paligorsquita analisados (DOMENECH-CARBO, A., ET AL., 2013). Segundo Doménech-Carbó, a reação de oxidação de índigo para DHI se daria através da reação com o oxigênio do ar durante o aquecimento (DOMENECH-CARBO, A., ET AL., 2013), como ilustrado na Figura 13.

Figura 13. Ciclo termoquímico para o processo de oxidação do índigo à DHI durante o aquecimento proposto por Doménech-Carbó *et al.* (DOMENECH-CARBO, A., ET AL., 2013). *Ext* se refere ao corante fora do microporo e *int* dentro do microporo.

A contribuição do DHI na composição do pigmento azul Maia explicaria a mudança de coloração de azul para azul-esverdeada observada para o pigmento (DHI é amarelo). Estudos por espectroscopia de absorção no UV-VIS mostram a contribuição de uma banda em torno de 440 nm, observada por Domenech-Carbó *et al.* (DOMENECH, A., ET AL., 2006) e 528 nm observada por Rondão (RONDAO, R., ET AL., 2010), nos espectros do azul Maia, que poderiam ser devida a presença de DHI. Nesse último, porém, os autores podem ter falhado na interpretação do espectro, sendo que o ombro observado em 528 nm está presente no espectro UV-VIS do índigo puro e não no espectro do azul Maia.

Tsiantos e colaboradores (TSIANTOS, C., ET AL., 2012) estudaram simulantes de azul Maia, utilizando paligorsquitas de Yucatán e também proveniente da *Clay Minerals Society* (PFI-1), através de espectroscopia vibracional até frequências no infravermelho próximo (NIR) e também por XRD e análises termogravimétricas. Neste estudo, os autores afirmam que não há contribuição da espécie DHI para os espectros vibracionais do azul Maia, e, portanto, a espécie associada à paligorsquita é o índigo e não o DHI (TSIANTOS, C., ET AL., 2012), contestando os resultados obtidos por Doménech-Carbó e colaboradores.

Uma questão ainda controversa na literatura é a relação da coloração com a estabilidade do pigmento (POLETTE-NIEWOLD, L. A., ET AL., 2007). A mudança de coloração é observada somente após o aquecimento, procedimento também responsável pelo alcance da estabilidade química e, portanto, muitos autores na literatura afirmam que a mudança de coloração (devido à possível formação do DHI ou alterações eletrônicas do índigo) está associada com a estabilidade do pigmento (TILOCCA, A. E FOIS, E., 2009).

1.7. Espectroscopia com resolução temporal

Com o advento de lasers pulsados (desenvolvido na década de 80), os quais podem chegar a 10 femtosegundos (fs) de duração, técnicas capazes de sondar estados eletrônicos excitados estão sendo cada vez mais difundidas, tornando viável o estudo de dinâmica de reações e de processos fotoquímicos rápidos (NIBBERING, E. T. J., *ET AL.*, 2005).

Os pulsos ultracurtos podem ser gerados de diferentes maneiras e o método mais comumente usado é o que emprega lasers *mode locking* (HOOKER, S. E WEBB, C., 2010), na qual utiliza-se uma cavidade ressonante definida, um material que irá gerar a radiação laser e um modulador de fase. Uma característica importante do material que irá gerar a radiação laser é a largura da banda, que deve ser grande para gerar muitos modos longitudinais, os quais são um padrão particular de ondas estacionárias formadas pelas ondas confinadas em uma cavidade (HERRMANN, J. E WILHELMI, B., 1931). O modulador é o mecanismo capaz de sincronizar espacialmente e temporalmente todos estes modos longitudinais, condição na qual os modos tem aproximadamente a mesma amplitude (TELLE, H. H., *ET AL.*, 2007). Devido a esta condição sincronizada (*locking*) das fases, os modos na cavidade ressonante interferem de tal maneira que o laser irá emitir radiação na forma de pulsos curtos de luz (HERRMANN, J. E WILHELMI, B., 1931). A Figura 14 abaixo mostra os modos longitudinais na cavidade do laser que irão sofrer interferência construtiva e destrutiva, resultando em um pulso que percorre a cavidade na velocidade da luz (KRUEGER, A. E FÉRU, P., 2004).

Figura 14. Dependência com o tempo da intensidade da saída do laser a partir de cinco modos com fases sincronizadas e igual amplitude, reproduzida da referência do trabalho de Krueger e Féru (KRUEGER, A. E FÉRU, P., 2004).

Cristal de safira dopado com titânio (conhecido como Ti:Safira) emite radiação que pode ser sintonizável entre 660 e 1180 nm quando o cristal é bombeado por um laser contínuo (normalmente com comprimento de onda de 532 nm) e tem sido amplamente usado para gerar pulsos ultracurtos através da técnica de *mode locking* (BRABEC, T., ET AL., 1992). O conjunto do laser *mode-locked* Ti:Safira emite radiação laser com pulsos de até 10 fs e comprimento de onda que varia entre 780 e 820 nm (HOOKER, S. E WEBB, C., 2010).

O laser pulsado irá então alimentar uma série de componentes ópticos e amplificadores (OPA – *Optical Parametric Amplifier*) gerando o feixe de bombeamento (*pump*) e o de sondagem (*probe*). Um atraso óptico é necessário para garantir a diferença temporal com que o feixe de bombeamento e de sondagem atingem a amostra. Esse atraso óptico é gerado por um conjunto de espelhos que se movem resultando na diferença de caminho óptico entre os dois feixes, levando à diferença de tempo que pode variar de 0 fs a 3 ns, dependendo da configuração óptica do equipamento (MIDDLETON, C. T., 2008). A Figura 15 mostra um

esquema simplificado para a configuração normalmente encontrada na realização de medidas de resolução temporal.

Figura 15. Lasers e componentes ópticos comumente encontrados para medidas de resolução temporal.

Na Figura 15, 80 MHz é a taxa de repetição do pulso que é gerado no laser de Ti:Safira com duração do pulso de 30 fs e potência de 1 W. Após o sistema de amplificação, a potência do pulso aumenta para 4 W, necessária para alimentar os componentes seguintes. O laser de sondagem é dividido em dois feixes: um será usado como referência (para subtrair a absorção do estado eletrônico fundamental), o qual não está espacialmente sobreposto com o laser de bombeamento e o segundo deve estar sobreposto espacialmente e temporalmente ($t=0$) com o laser de bombeamento (TOWRIE, M., *ET AL.*, 2003).

É importante mencionar como as escalas de tempo estão relacionadas com os vários fenômenos físicos e químicos. O período da vibração de uma rede cristalina em um sólido é da ordem de 1 picosegundo (10^{-12} s), o movimento de vibração dos átomos de H_2 é 7,5 fs e a órbita do elétron no estado fundamental no átomo de hidrogênio é 150 attosegundos (10^{-18} s) (HOOKER, S. E WEBB, C., 2010). Muitos outros eventos ocorrem na escala de tempo entre 1 fs e 1 μ s e a Figura 16 mostra a relação temporal dos fenômenos físico-químicos que podem ocorrer após a molécula ser excitada (CHEN, L. X., *ET AL.*, 2014).

Fenômenos físico-químicos

Figura 16. Fenômenos físico-químicos que ocorrem em diferentes escalas de tempo.

Após o pulso ultracurto induzir uma transição para um estado de maior energia, a molécula pode voltar ao estado eletrônico fundamental através de métodos não radiativos como intersecção cônica, conversão interna e cruzamento entre sistemas e métodos radiativos como fluorescência e fosforescência (TURRO, N. J., *ET AL.*, 2012). Esses eventos que ocorrem em diferentes escalas de tempo são ilustrados pelo diagrama de Jablonski (Figura 17).

Figura 17. Diagrama de energia Processos fotoquímicos de moléculas após excitação (SOTOMAYOR, M. D. P. T., ET AL., 2008)

Antes de retornar ao estado fundamental, entretanto, diferentes eventos podem ocorrer no estado excitado tais como a transferência de próton (ZHAO, J., ET AL., 2012), transferência de elétron (GHOSH, H. N., ET AL., 2011), ligações de hidrogênio em dinâmicas de solvatação (CHUDоба, C., ET AL., 1999), isomerização *cis-trans* (WAND, A., ET AL., 2011), entre outros. Além disso, a molécula pode sofrer processos que levam à formação de fotoprodutos e assim a molécula inicial não é regenerada e, portanto, fotodegrada-se (POTTER, E. D., ET AL., 1992).

A evolução do sistema molecular ou da dinâmica de reações químicas pode ser seguida por fluorescência ou absorção do pulso de sondagem na região no UV-VIS. Maior conhecimento sobre a dinâmica da estrutura molecular, entretanto, pode ser alcançado usando técnicas que fornecem informações estruturais tais como XRD (CHEN, L. X., ET AL., 2014), absorção no infravermelho e espalhamento Raman com resolução temporal (NIBBERING, E. T. J., ET AL., 2005).

1.7.1. Absorção transiente

Na absorção de transiente, o sistema é excitado pelo laser de bombeamento usando comprimento de onda próxima à absorção do estado fundamental, a fim de gerar a espécie transiente (estado excitado) e utiliza-se a luz branca (também pulsada) para a sondagem, a qual irá induzir transições eletrônicas do estado transiente para estados eletrônicos de maior energia, como observado na Figura 18. Neste experimento é possível obter informações sobre o primeiro estado eletrônico excitado, através da cinética de decaimento das transições observadas em diferentes tempos, a qual contém informações da dinâmica do processo que ocorre no sistema estudado (BURDZINSKI, G., ET AL., 2006). Tal dinâmica pode envolver os

eventos citados acima, porém, esta técnica não fornece informações estruturais sobre as alterações que ocorrem com a molécula (NIBBERING, E. T. J., *ET AL.*, 2005).

Figura 18. Esquema simplificado para o processo de absorção transiente.

Uma fração das moléculas está sendo excitada através da ação do laser de bombeamento e com isso o número de moléculas no estado eletrônico fundamental diminui quando comparada com a amostra não excitada. Consequentemente, um sinal negativo no espectro de ΔOD (variação de densidade ótica entre a amostra excitada e a amostra não excitada) é observado na região do comprimento de onda de absorção do estado eletrônico fundamental, gerando o *bleach*, os quais também trazem informações sobre a dinâmica do estado eletrônico excitado (BERERA, R., *ET AL.*, 2009).

1.7.2. Espectroscopia de absorção no infravermelho com resolução temporal

A espectroscopia de absorção no infravermelho com resolução temporal (*TRIR*, *Time Resolved Infrared*) também utiliza um laser de bombeamento na região da absorção eletrônica do estado fundamental, porém, o feixe de sondagem, neste caso terá comprimentos de onda na região do infravermelho e, em geral, com largura de banda de 300 cm^{-1} (MIDDLETON, C. T.,

2008). O pulso no infravermelho irá promover transições vibracionais no estado eletrônico excitado, fornecendo informações estruturais sobre o sistema (Figura 19a).

Figura 19. (A) esquema simplificado para o processo de TRIR e (b) exemplo de aplicação de TRIR para sondar intermediários de reações químicas reproduzida do site do grupo do Professor C.B. Herris (<http://www.cchem.berkeley.edu/cbhgrp/research.html>).

Desde um dos primeiros exemplos de espectroscopia de infravermelho na escala de picosegundos em 1986 (ELSAESSER, T. E KAISER, W., 1986), esta metodologia tem sido amplamente utilizada no estudo de compostos metal-carbonilos, heme proteínas (RINI, M., *ET AL.*, 2003) e intermediários de reações químicas (Figura 19b). Recentes avanços da configuração instrumental, especialmente em detectores no infravermelho, permitiram explorar o potencial da espectroscopia vibracional com resolução temporal e assim aumentar o conhecimento da estrutura transiente de moléculas, envolvidas do caminho da reação química (NIBBERING, E. T. J., *ET AL.*, 2005).

1.7.3. Espectroscopia Raman com resolução temporal

Em termos experimentais, a espectroscopia Raman com resolução temporal é um pouco diferente das técnicas acima citadas. Neste caso, a molécula é excitada para o estado de maior energia através do feixe de bombeamento e, em seguida, posteriormente incide-se o laser de sondagem na amostra o qual irá perturbar o estado eletrônico excitado, causando o espalhamento da radiação incidente (MCCAMANT, D. W., *ET AL.*, 2004). O laser de sondagem Raman é normalmente um comprimento de onda de absorção do estado transiente (obtido através da absorção transiente) e nesta condição a técnica é denominada espectroscopia Raman ressonante resolvida no tempo (TR^3 – *Time Resolved Resonance Raman Spectroscopy*) (TRIPATHI, G. N. R., 2005). A condição de ressonância é essencial, pois além do efeito Raman ser um efeito de segunda ordem, o número de moléculas no estado excitado é bem menor do que no estado fundamental e conseqüentemente a intensidade das bandas Raman provenientes desse estado excitado será muito fraca, sendo dificilmente detectada. Os estudos por TR^3 permitem a investigação dos estados vibracionais do estado eletrônico excitado, sendo possível ter acesso às constantes de força e à geometria molecular do estado eletrônico excitado (BELL, S. E. J., 1996). Os problemas investigados usando TR^3 estão relacionados à foto-isomerização (SHIMOJIMA, A. E TAHARA, T., 2000), foto-tautomerização (KIMURA, H., *ET AL.*, 1993), ou seja, processos em que a dinâmica de absorção de energia e relaxação ocorrem na escala de tempo de dezenas de picosegundos. É possível também na mesma escala de tempo caracterizar estruturalmente os estados excitados, obtendo informações das propriedades eletrônicas e vibracionais da espécie investigada.

As vantagens da espectroscopia resolvida no tempo Raman sobre a absorção no infravermelho são as usualmente encontradas para as medidas no estado fundamental devido às regras de seleção. Em termos experimentais, o uso de detectores infravermelho e a geração de pulso infravermelho com uma largura de banda pequena ($>150\text{ cm}^{-1}$) fazem com que a

espectroscopia Raman se destaque pelo uso de detectores CCD e obtenção do espectro em uma ampla faixa de números de onda (3000 cm^{-1}) (HAMAGUCHI, H.-O. E GUSTAFSON, T. L., 1994).

Recentemente, com o avanço das técnicas resolvidas no tempo, a espectroscopia Raman com resolução temporal tem sido empregada na faixa de femtosegundos, utilizando luz branca para estimular o efeito Raman, técnica hoje bastante difundida e conhecida com espectroscopia Raman estimulada com resolução temporal (FSRS – *Femtosecond Stimulated Raman Spectroscopy*) (MCCAMANT, D. W., ET AL., 2004). O efeito Raman estimulado, um processo óptico não linear, irá amplificar a intensidade do sinal Raman (WHITE, J. C., 1987) quando comparado com o efeito Raman espontâneo. Nesse caso, a condição de ressonância irá intensificar ainda mais o sinal tornando assim a técnica de FSRS uma poderosa ferramenta no estudo de dinâmica fotoquímica de moléculas e até mesmo de reações químicas e bioquímicas (MATHIES, R. A., 2008).

Referências

- ADRIAENS, A. Non-destructive analysis and testing of museum objects: An overview of 5 years of research. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n.12, p.1503-1516, 2005.
- AMAT, A., ET AL. Theoretical and experimental investigation on the spectroscopic properties of indigo dye. **Journal of Molecular Structure**, v. 993, n.1–3, p.43-51, 2011.
- AVILA FERRER, F. J., ET AL. Insights for an Accurate Comparison of Computational Data to Experimental Absorption and Emission Spectra: Beyond the Vertical Transition Approximation. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n.4, p.2072-2082, 2013.
- BAEYER, A. V. To the history of the Indigo synthesis. **Ber. Dtsch. chem. Ges.**, v. 33, 1900.
- BAILEY, S. W., **Structures of layer silicates** em Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, G. Brown and G. W. Brindley, Mineralogical Society, 1980.
- BARRER, R. M. AND MACKENZIE, N. Sorption by Attapulgite. I. Availability of Intracrystalline Channels. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 58, n.7, p.560-568, 1954.

BECHTOLD, T. AND MUSSAK, R. **Handbook of natural colorants**. John Wiley & Sons, 2009.

BELL, S. E. J. Tutorial review. Time-resolved resonance Raman spectroscopy. **Analyst**, v. 121, n.11, p.107R-120R, 1996.

BERERA, R., ET AL. Ultrafast transient absorption spectroscopy: principles and application to photosynthetic systems. **Photosynthesis Research**, v. 101, n.2-3, p.105-118, 2009.

BERKE, H. Chemistry in Ancient Times: The Development of Blue and Purple Pigments. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 41, n.14, p.2483-2487, 2002.

BRABEC, T., ET AL. Kerr lens mode locking. **Optics Letters**, v. 17, n.18, p.1292-1294, 1992.

BRADLEY, W. The structural scheme of attapulgit. **American Mineralogist**, v. 25, n.6, p.405-410, 1940.

BRAUNER, K. AND PREISINGER, A. Struktur und Entstehung des Sepioliths. **Tschermaks mineralogische und petrographische Mitteilungen**, v. 6, n.1, p.120-140, 1955.

BRAVO-SUÁREZ, J. J., ET AL. Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach. **Química Nova**, v. 27, p.601-614, 2004.

BRODE, W. R., ET AL. The relation between the absorption spectra and the chemical constitution of dyes. XXVII. Cis-trans isomerism and hydrogen bonding in indigo dyes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 76, p.1034-6, 1954.

BROKERHOF, A. W. How can science connect with and contribute to conservation? Recommendations and reflections. **Studies in Conservation**, v. 60, n.S2, p.S2-7-S2-13, 2015.

BROWN, G. AND BRINDLEY, G. W. **Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification**. Oxford Univ Press, 1980.

BURDZINSKI, G., ET AL. Early Events in the Photochemistry of Aryl Azides from Femtosecond UV/Vis Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n.41, p.13402-13411, 2006.

CERVANTES-NAVARRO, F. AND GLOSSMAN-MITNIK, D. Density functional theory study of indigo and its derivatives as photosensitizers for dye-sensitized solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 255, p.24-26, 2013.

CHEN, L. X., ET AL. Recent advances on ultrafast X-ray spectroscopy in the chemical sciences. **Chemical Science**, v. 5, n.11, p.4136-4152, 2014.

CHIARI, G., ET AL. Pre-columbian nanotechnology: Reconciling the mysteries of the maya blue pigment. **Applied Physics a-Materials Science & Processing**, v. 90, n.1, p.3-7, 2008.

CHIARI, G., ET AL. Crystal structure refinements of palygorskite and Maya Blue from molecular modelling and powder synchrotron diffraction. **European Journal of Mineralogy**, v. 15, n.1, p.21-33, 2003.

CHIPERA, S. J. AND BISH, D. L. Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder x-ray diffraction analysis **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n.5, p.398-409, 2001.

CHIPPINDALE, C. AND TAÇON, P. S. **The archaeology of rock-art**. Cambridge University Press, 1998.

CHRISTIE, R. Why is indigo blue? **Biotechnic & Histochemistry**, v. 82, n.2, p.51-56, 2007.

CHUDоба, C., ET AL. Ultrafast Structural Response of Hydrogen Bonded Complexes to Electronic Excitation in the Liquid Phase. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 103, n.29, p.5625-5628, 1999.

CLARK, R. J. H., ET AL. Indigo, woad, and Tyrian Purple: important vat dyes from antiquity to the present. **Endeavour**, v. 17, n.4, p.191-199, 1993.

The Clay Minerals Society Glossary of Clay Science. CMS, 2003, http://www.clays.org/GLOSSARY/Clay_Glossary.htm. Acessado em: 26/01, 2016.

COELHO, A. C. V., ET AL. Argilas especiais: argilas quimicamente modificadas - uma revisão. **Química Nova**, v. 30, p.1282-1294, 2007.

COELHO, A. C. V., ET AL. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, p.146-152, 2007.

COIAI, S., ET AL. Nanocomposites Based on Thermoplastic Polymers and Functional Nanofiller for Sensor Applications. **Materials**, v. 8, n.6, p.3377-3427, 2015.

CONSTANTINO, V. R. L. AND PINNAVAIA, T. J. Basic Properties of $Mg_{2+1-x}Al_{3+x}$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions. **Inorganic Chemistry**, v. 34, n.4, p.883-892, 1995.

CREPALDI, E. L., ET AL. Comparative study of the coprecipitation methods for the preparation of Layered Double Hydroxides. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 11, p.64-70, 2000.

CUMMINS, H. Z. Liquid, glass, gel: The phases of colloidal Laponite. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 353, n.41-43, p.3891-3905, 2007.

CUNHA, V. R. R., ET AL. Hidróxidos duplos lamelares: nanopartículas inorgânicas para armazenamento e liberação de espécies de interesse biológico e terapêutico. **Química Nova**, v. 33, p.159-171, 2010.

DANDY, A. J. Zeolitic water content and adsorptive capacity for ammonia of microporous sepiolite. **Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical**, v. n.0, p.2383-2387, 1971.

DE FARIA, D. L. A., ET AL. Análise de pinturas rupestres do Abrigo do Janelão (Minas Gerais) por microscopia raman. **Química Nova**, v. 34, p.1358-1364, 2011.

DEJOIE, C., ET AL. Revisiting Maya Blue and designing hybrid pigments by archaeomimetism. **arXiv.org, e-Print Arch., Condens. Matter**, v. n. Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p.1-5, arXiv:1007.0818v1 [cond-mat.mtrl-sci], 2010.

DITCHFIELD, R., ET AL. Self- Consistent Molecular- Orbital Methods. IX. An Extended Gaussian-Type Basis for Molecular- Orbital Studies of Organic Molecules. **The Journal of Chemical Physics**, v. 54, n.2, p.724-728, 1971.

DOMENECH-CARBO, A., ET AL. On the dehydroindigo contribution to Maya Blue. **J. Mater. Sci.**, v. 48, n. Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p.7171-7183, 2013.

DOMENECH, A., ET AL. Maya Blue as a nanostructured polyfunctional hybrid organic-inorganic material: the need to change paradigms. **New Journal of Chemistry**, v. 33, n.12, p.2371-2379, 2009.

DOMENECH, A., ET AL. Dehydroindigo: A new piece into the Maya Blue puzzle from the voltammetry of microparticles approach. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n.12, p.6027-6039, 2006.

EDWARDS, H. AND VANDENABEELE, P., **Preface** em Analytical Archaeometry: Selected Topics, H. Edwards and P. Vandenabeele, The Royal Society of Chemistry, 2012.

EDWARDS, H. G. AND VANDENABEELE, P. **Analytical archaeometry: selected topics**. Royal Society of Chemistry, 2012.

EDWARDS, H. G. M. AND CHALMERS, J. M. **Raman Spectroscopy in Archaeology and Art History**. Cambridge: The Royal Society of Chemistry 2005.

ELLIOTT, C. Purple Past: Color Codification in the Ancient World. **Law & Social Inquiry**, v. 33, n.1, p.173-194, 2008.

ELSAESSER, T. AND KAISER, W. Visible and infrared spectroscopy of intramolecular proton transfer using picosecond laser pulses. **Chemical Physics Letters**, v. 128, n.3, p.231-237, 1986.

ELSAESSER, T., ET AL. Picosecond spectroscopy of intramolecular hydrogen bonds in 4,4',7,7'-tetramethylindigo. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n.13, p.2901-2905, 1986.

EVANS, D. G. AND SLADE, R. C. T., **Structural Aspects of Layered Double Hydroxides** em Layered Double Hydroxides, X. Duan and D. G. Evans, Springer Berlin Heidelberg, 2006.

FAJNOR, V. AND JESENÁK, K. Differential thermal analysis of montmorillonite. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 46, n.2, p.489-493, 1996.

FARIA, D. L. A. D. AND PUGLIERI, T. S. Um exemplo de aplicação da Microscopia Raman na autenticação de obras de arte. **Química Nova**, v. 34, p.1323-1327, 2011.

- FERREIRA, E. S. B., ET AL. The natural constituents of historical textile dyes. **Chemical Society Reviews**, v. 33, n.6, p.329-336, 2004.
- FOIS, E., ET AL. On the unusual stability of Maya blue paint: molecular dynamics simulations. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 57, n.3, p.263-272, 2003.
- FORMOSINHO, S. J. AND ARNAUT, L. G. Excited-state proton transfer reactions II. Intramolecular reactions. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 75, n.1, p.21-48, 1993.
- FROST, R. L. AND DING, Z. Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites. **Thermochimica Acta**, v. 397, n.1-2, p.119-128, 2003.
- FROST, R. L., ET AL. Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 27, n.1, p.1-13, 2001.
- GALAN, E. Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays. **Clay Miner.**, v. 31, p.443-453, 1996.
- GETTENS, R. J. Maya blue: an unsolved problem in ancient pigments. **Am. Antiquity**, v. 27, p.557-64, 1962.
- GETTENS, R. J. AND STOUT, G. L., **Pigments em Painting Materials: A Short Encyclopedia**, Dover Publications, 1942.
- GHOSH, H. N., ET AL. Ultrafast Forward and Backward Electron Transfer Dynamics of Coumarin 337 in Hydrogen-Bonded Anilines As Studied with Femtosecond UV-Pump/IR-Probe Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 115, n.5, p.664-670, 2011.
- GIONIS, V., ET AL. On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy. **American Mineralogist**, v. 91, n.7, p.1125-1133, 2006.
- GIUSTETTO, R. AND CHIARI, G. Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction. **European Journal of Mineralogy**, v. 16, n.3, p.521-532, 2004.
- GIUSTETTO, R., ET AL. Maya blue: A computational and spectroscopic study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n.41, p.19360-19368, 2005.
- GORDIJO, C. R., ET AL. Immobilization of ibuprofen and copper-ibuprofen drugs on layered double hydroxides. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 94, n.5, p.1135-1148, 2005.
- GUGGENHEIM, S. AND VAN GROOS†, A. F. K. Baseline studies of the clay minerals society source clays: thermal analysis. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n.5, p.433-443, 2001.
- GUIMARÃES, A. D. M. F., ET AL. Surface modification of synthetic clay aimed at biomolecule adsorption: synthesis and characterization. **Materials Research**, v. 10, p.37-41, 2007.

HAMAGUCHI, H.-O. AND GUSTAFSON, T. L. Ultrafast time-resolved spontaneous and coherent Raman spectroscopy: the structure and dynamics of photogenerated transient species. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 45, n.1, p.593-622, 1994.

HANG, P. T. AND BRINDLEY, G. Methylene blue absorption by clay minerals. Determination of surface areas and cation exchange capacities (clay-organic studies XVIII). **Clays and Clay Minerals**, v. 18, n.4, p.203-212, 1970.

HARTWELL, J. The diverse uses of montmorillonite. **Clay Minerals**, v. 6, n.2, p.111-118, 1965.

HAUCKE, G. AND GRANESS, G. Thermal Isomerization of Indigo. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 34, n.1, p.67-68, 1995.

HAYASHI, H., ET AL. Infrared study of sepiolite and palygorskite on heating. **Amer. Mineral.**, v. 54, p.1613-24, 1969.

HE, J.-B., ET AL. Voltammetry and spectroelectrochemistry of solid indigo dispersed in carbon paste. **Electrochimica Acta**, v. 55, n.17, p.4845-4850, 2010.

HERITAGE, A. AND GOLFOMITSOU, S. Conservation science: Reflections and future perspectives. **Studies in Conservation**, v. 60, n.sup2, p.2-6, 2015.

HERRMANN, J. AND WILHELMI, B. **Lasers for ultrashort light pulses**. Amsterdam: North-Holland Physics, 1931.

HIRSIGER, W., ET AL. Thermal analysis of palygorskite. **Thermochimica Acta**, v. 13, n.2, p.223-230, 1975.

HOOKE, S. AND WEBB, C. **Laser Physics**. Oxford: Oxford University Press Inc., 2010.

HUBBARD, B., ET AL. Structural study of Maya blue: textural, thermal and solid-state multinuclear magnetic resonance characterization of the palygorskite-indigo and sepiolite-indigo adducts. **Clays and Clay Minerals**, v. 51, n.3, p.318-326, 2003.

HUNGER, K., ET AL., **Important Chemical Chromophores of Dye Classes** em Industrial Dyes, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2004.

IRIMIA-VLADU, M., ET AL. Indigo - A Natural Pigment for High Performance Ambipolar Organic Field Effect Transistors and Circuits. **Advanced Materials**, v. 24, n.3, p.375-380, 2012.

IUPAC. **Compendium of Chemical Terminology - Gold Book**. Version 2.3.3, 2014.

JATAV, S. AND JOSHI, Y. M. Chemical stability of Laponite in aqueous media. **Applied Clay Science**, v. 97-98, p.72-77, 2014.

JHA, A., ET AL. Metal cation-exchanged montmorillonite clay as catalysts for hydroxyalkylation reaction. **Applied Clay Science**, v. 74, p.141-146, 2013.

JONES, T. The properties and uses of clays which swell in organic solvents. **Clay Minerals**, v. 18, n.4, p.399-401, 1983.

JOSE YACAMAN, M., ET AL. Maya blue paint: An ancient nanostructured material. **Science**, v. 273, n.5272, p.223-225, 1996.

U. S. PATENT. Kalb, L. **Indigo coloring-matter and derivatives thereof and process of making them**. US1012363 A, 19/12/1911.

KARAPANAGIOTIS, I., ET AL. An improved HPLC method coupled to PCA for the identification of Tyrian purple in archaeological and historical samples. **Microchemical Journal**, v. 110, n.0, p.70-80, 2013.

KERPEL, D. I. M. **Materiales y técnicas de la pintura mural Maya**. Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Filosofía y Letras, 1996.

KERR, P. F. Formation and occurrence of clay minerals. **Clays and Clay Technology, Proceedings of the First National Conference on Clays and Clay Technology**, v. p.19-32, 1955.

KETTNER, F., ET AL. Selective crystallization of indigo B by a modified sublimation method and its redetermined structure. **Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online**, v. 67, p.o2867, 2011.

KHORAMI, J. AND LEMIEUX, A. Comparison of attapulgites from different sources using TG/DTG and FTIR. **Thermochimica Acta**, v. 138, n.1, p.97-105, 1989.

KIMURA, H., ET AL. Time-resolved resonance Raman and absorption studies of orthonitrobenzyl compounds: Primary process of photochromic reaction. **Journal of Molecular Structure**, v. 293, p.1-4, 1993.

KLEBER, R., ET AL. Study and identification of Maya blue. **Stud. Conserv.**, v. 12, n. Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p.41-56, 1967.

KLESSINGER, M. AND LÜTTKE, W. Theoretische und spektroskopische untersuchungen an indigo-farbstoffen — II: Das chromophore system der Indigo-Farbstoffe. **Tetrahedron**, v. 19, Supplement 2, n.0, p.315-335, 1963.

KLOPROGGE, J. T. **The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals and Layered Double Hydroxides**. Aurora: The Clay Minerals Society, 2005.

KOBAYASHI, T. AND RENTZEPIS, P. M. On the picosecond kinetics and photostability of indigo and 6,6'- dimethoxyindigo. **The Journal of Chemical Physics**, v. 70, n.2, p.886-892, 1979.

KRUEGER, A. AND FÉRU, P. Getting Practical - New materials such as Yb:KGW yield simpler, more versatile femtosecond systems. **SPIE's oemagazine**, v. p.23-25, 2004.

KUANG, W., ET AL. Dehydration and rehydration of palygorskite and the influence of water on the nanopores **Clays and Clay Minerals**, v. 52, n.5, p.635-642, 2004.

LAITONJAM, W. S. AND WANGKHEIRAKPAM, S. D. Comparative study of the major components of the indigo dye obtained from *Strobilanthes flaccidifolius* Nees. and *Indigofera tinctoria* Linn. **International Journal of Plant Physiology and Biochemistry**, v. 3, n.5, p.108-116, 2011.

LEBARON, P. C., ET AL. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview. **Applied Clay Science**, v. 15, n.1-2, p.11-29, 1999.

LEE, J. H., ET AL. Anthraquinone Sulfonate Modified, Layered Double Hydroxide Nanosheets for Dye-Sensitized Solar Cells. **Chemistry – A European Journal**, v. 16, n.28, p.8296-8299, 2010.

LEZHNINA, M. M., ET AL. Laponite Blue: Dissolving the Insoluble. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n.42, p.10652-10655, 2012.

LI, F. AND DUAN, X., **Applications of Layered Double Hydroxides** em Layered Double Hydroxides, X. Duan and D. G. Evans, Springer Berlin Heidelberg, 2006.

LIN, J.-J., ET AL. Preparation of Protein–Silicate Hybrids from Polyamine Intercalation of Layered Montmorillonite. **Langmuir**, v. 23, n.4, p.1995-1999, 2007.

LIRITZIS, I. Archaeometry: dating the past. **Ekkistics**, v. 61, n.368/369, p.361, 1994.

LITTMANN, E. R. Maya Blue. A New Perspective. **American Antiquity**, v. 45, n.1, p.87-100, 1980.

LITTMANN, E. R. Maya Blue. Further Perspectives and the Possible Use of Indigo as the Colorant. **American Antiquity**, v. 47, n.2, p.404-408, 1982.

MANASSE, E. **Idrotalcite e piroaurite**. Stab. tipografico succ. FF. Nistri, 1915.

MANCIU, F. S., ET AL. Raman and infrared studies of synthetic Maya pigments as a function of heating time and dye concentration. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n.9, p.1193-1198, 2007.

MARTOGLIO, P. A., ET AL. Unlocking the secrets of the past: the analysis of archaeological textiles and dyes. **Analytical Chemistry**, v. 62, p.1123A, 1990.

MATHIES, R. A. Femtosecond Broadband Stimulated Raman Spectroscopy. **2008 Conference on Lasers and Electro-Optics & Quantum Electronics and Laser Science Conference, Vols 1-9**, v. p.2928-2929, 2008.

MCCAMANT, D. W., ET AL. Femtosecond broadband stimulated Raman spectroscopy: Apparatus and methods. **Review of Scientific Instruments**, v. 75, n.11, p.4971-4980, 2004.

MEDEGHINI, L., ET AL. Is Khirbet Kerak Ware from Khirbet al-Batraway (Jordan) local or imported pottery? **Analytical Methods**, v. 5, n.23, p.6622-6630, 2013.

MERWIN, H. E., **Chemical analysis of pigments** em The Temple of the Warriors at Chicken Itzá, Yucatán, J. C. A. A. M. E.H. Morris, 1931.

MERWIN, H. E., **Chemical analysis of pigments** em Temple of the warriors at Chitchen-Itza, Yacatan, Carnegie Institution of Washington, 1931.

MIDDLETON, C. T. Vibrational and excited-state dynamics of DNA bases revealed by UV and infrared femtosecond time-resolved spectroscopy, PhD., Graduate Program in Chemistry. The Ohio State University: Columbus. 115

MILIANI, C., ET AL. A spectrophotometric and fluorimetric study of some anthraquinoid and indigoid colorants used in artistic paintings. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 54, n.4, p.581-588, 1998.

MILLS, S. J., ET AL. Nomenclature of the hydrotalcite supergroup: natural layered double hydroxides. **Mineralogical Magazine**, v. 76, n.5, p.1289-1336, 2012.

MIZOTA, T., ET AL. Entropy of Zeolitic Water. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 64, n.1, p.211-217, 2001.

MONAHAN, A. R. AND KUDER, J. E. Spectroscopic differences between crystalline and amorphous phases of indigo. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 37, n.25, p.4182-4184, 1972.

MONDELLI, C., ET AL. Role of water on formation and structural features of Maya blue. **5th European Conference on Neutron Scattering**, v. 340, 2012.

MORENO, M., ET AL. A theoretical study of the photochemistry of indigo in its neutral and dianionic (leucoindigo) forms. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n.46, p.20236-20246, 2013.

MOURCHID, A., ET AL. Phase Diagram of Colloidal Dispersions of Anisotropic Charged Particles: Equilibrium Properties, Structure, and Rheology of Laponite Suspensions. **Langmuir**, v. 11, n.6, p.1942-1950, 1995.

NEWMAN, A. C. D. **Chemistry of clays and clay minerals**. New York: Wiley-Interscience, 1987.

NIBBERING, E. T. J., ET AL. Ultrafast chemistry: Using time-resolved vibrational spectroscopy for interrogation of structural dynamics. **Annual Review of Physical Chemistry**, v. 56, p.337-367, 2005.

NICOLE, L., ET AL. Hybrid materials science: a promised land for the integrative design of multifunctional materials. **Nanoscale**, v. 6, n.12, p.6267-6292, 2014.

NOVAK, B. M. Hybrid Nanocomposite Materials—between inorganic glasses and organic polymers. **Advanced Materials**, v. 5, n.6, p.422-433, 1993.

OKADA, A. AND USUKI, A. The chemistry of polymer-clay hybrids. **Materials Science and Engineering: C**, v. 3, n.2, p.109-115, 1995.

ORIOLO, M., ET AL. Looking beneath Dali's paint: non-destructive canvas analysis. **Analytical Methods**, v. 6, n.1, p.86-96, 2014.

P. NEWMAN, S. AND JONES, W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. **New Journal of Chemistry**, v. 22, n.2, p.105-115, 1998.

PINNAVAIA, T. J. Intercalated clay catalysts. **Science**, v. 220, n.4595, p.365-371, 1983.

POLETTE-NIEWOLD, L. A., ET AL. Organic/inorganic complex pigments: Ancient colors Maya Blue. **Journal of Inorganic Biochemistry**, v. 101, n.11-12, p.1958-1973, 2007.

POTTER, E. D., ET AL. Femtosecond laser control of a chemical reaction. **Nature**, v. 355, n.6355, p.66-68, 1992.

RADEMACHER, P. AND KOWSKI, K. Photoelectron Spectrum and Electronic Structure of Indigo. **Chemische Berichte**, v. 125, n.7, p.1773-1775, 1992.

RHOADES, J., **Cation Exchange Capacity**· em Methods of Soil Analysis. Part 2. Chemical and Microbiological Properties, American Society of Agronomy, 1982.

RINI, M., ET AL. Femtosecond mid-infrared spectroscopy of condensed phase hydrogen-bonded systems as a probe of structural dynamics. **Faraday Discussions**, v. 122, n.0, p.27-40, 2003.

ROESSLER, A., ET AL. Direct electrochemical reduction of indigo. **Electrochim. Acta**, v. 47, p.1989-1995, 2002.

RONDAO, R., ET AL. Dehydroindigo, the Forgotten Indigo and Its Contribution to the Color of Maya Blue. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n.4, p.1699-1708, 2010.

RONDAO, R., ET AL. Dehydroindigo, the Forgotten Indigo and Its Contribution to the Color of Maya Blue. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n.4, p.1699-1708, 2010.

RUSS, J., ET AL. Radiocarbon dating of prehistoric rock paintings by selective oxidation of organic carbon. **Nature**, v. 348, p.710-711, 1990.

SADLER, P. W. Absorption Spectra of Indigoid Dyes. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 21, n.3, p.316-318, 1956.

SÁNCHEZ DEL RÍO, M., ET AL. A combined synchrotron powder diffraction and vibrational study of the thermal treatment of palygorskite-indigo to produce Maya blue. **Journal of Materials Science**, v. 44, n.20, p.5524-5536, 2009.

SÁNCHEZ DEL RÍO, M., ET AL. On the Raman spectrum of Maya blue. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, n.10, p.1046-1053, 2006.

SCHOONHEYDT, R. A. AND JOHNSTON, C. T., **Chapter 3 Surface and Interface Chemistry of Clay Minerals** em *Developments in Clay Science*, B. K. G. T. Faïza Bergaya and L. Gerhard, Elsevier, 2006.

SERNA, C., ET AL. Folding in sepiolite crystals. **Clays Clay Miner**, v. 23, n.6, p.452-457, 1975.

SERNA, C. J. AND VANSCHOYOC, G. E., **Infrared Study of Sepiolite and Palygorskite Surfaces** em *Developments in Sedimentology*, M. M. Mortland and V. C. Farmer, Elsevier, 1979.

SERRANO-ANDRÉS, L. AND ROOS, B. O. A Theoretical Study of the Indigoid Dyes and Their Chromophore. **Chemistry – A European Journal**, v. 3, n.5, p.717-725, 1997.

SHARER, R. J. AND TRAXLER, L. P. **The ancient maya**. Stanford University Press, 2006.

SHEPARD, A. O., **Ceramic technology** em *Year Book 57*, Carnegie Inst. Wash., 1958.

SHEPARD, A. O. Maya blue: alternative hypotheses. **American Antiquity**, v. 27, n.4, p.565-6, 1962.

SHEPARD, A. O. AND POLLOCK, H. E. D. Maya Blue : An Updated Record. **NOTES FROM A CERAMIC LABORATORY**, v. p.67, 1971.

SHIMOJIMA, A. AND TAHARA, T. Picosecond Time-Resolved Resonance Raman Study of the Photoisomerization of Retinal. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n.39, p.9288-9300, 2000.

Berichte der deutschen Ton-und Tonmineralgruppe, 2002, Viena, **Palygorskite and sepiolite - the enigmatic clay minerals**, 203-216.

SINGER, A. The texture of palygorskite from the Rift Valley, southern Israel. **Clay Minerals**, v. 16, n.4, p.415-419, 1981.

SMITH, D. C. AND GENDRON, F. Archaeometric application of the Raman microprobe to the non-destructive identification of two pre-Columbian ceremonial polished ‘greenstone’ axe-heads from Mesoamerica. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 28, n.9, p.731-738, 1997.

SOTOMAYOR, M. D. P. T., ET AL. Aplicação e avanços da espectroscopia de luminescência em análises farmacêuticas. **Química Nova**, v. 31, p.1755-1774, 2008.

SPERRY, J. M. AND PEIRCE, J. J. Ion Exchange and Surface Charge on Montmorillonite Clay. **Water Environment Research**, v. 71, n.3, p.316-322, 1999.

STEINGRUBER, E., **Indigo and Indigo Colorants** em *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

SUÁREZ, M. AND GARCÍA-ROMERO, E. Variability of the surface properties of sepiolite. **Applied Clay Science**, v. 67–68, n.0, p.72-82, 2012.

- SUMPTER, W. C. The Chemistry of Isatin. **Chemical Reviews**, v. 34, n.3, p.393-434, 1944.
- TAN, J.-C. AND CIVALLERI, B. Metal-Organic Frameworks and Hybrid Materials: From Fundamentals to Applications. **Crystengcomm**, v. 17, n.2, p.197-198, 2015.
- TATSCH, E. AND SCHRADER, B. Near-infrared fourier transform Raman spectroscopy of indigoids. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 26, n.6, p.467-473, 1995.
- TELLE, H. H., ET AL. **Laser Chemistry - Spectroscopy, Dynamics and applications**. Chichester: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- THOMAS, J. AND BOHOR, B. F. Surface area of montmorillonite from the dynamic sorption of nitrogen and carbon dioxide. **Clays and Clay Minerals**, v. 16, n.1, p.83-91, 1968.
- TILOCCA, A. AND FOIS, E. The Color and Stability of Maya Blue: TDDFT Calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n.20, p.8683-8687, 2009.
- TOURNASSAT, C., ET AL., **Chapter 1 - Surface Properties of Clay Minerals** em *Developments in Clay Science*, C. I. S. I. C. B. Christophe Tournassat and B. Fagza, Elsevier, 2015.
- TOWRIE, M., ET AL. Development of a Broadband Picosecond Infrared Spectrometer and its Incorporation into an Existing Ultrafast Time-Resolved Resonance Raman, UV/Visible, and Fluorescence Spectroscopic Apparatus. **Applied Spectroscopy**, v. 57, n.4, p.367-380, 2003.
- TRIPATHI, G. N. R. Time resolved resonance Raman observation of the extreme protonation forms of a radical zwitterion in water. **Journal of Chemical Physics**, v. 122, n.7, 2005.
- TSIANTOS, C., ET AL. Vibrational investigation of indigo–palygorskite association(s) in synthetic Maya blue. **Journal of Materials Science**, v. 47, n.7, p.3415-3428, 2012.
- TURRO, N. J., ET AL. Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules. **Photochemistry and Photobiology**, v. 88, n.4, p.1033-1033, 2012.
- VALLET-REGI, M., ET AL. Medical applications of organic-inorganic hybrid materials within the field of silica-based bioceramics. **Chemical Society Reviews**, v. 40, n.2, p.596-607, 2011.
- VAN OLPHEN, H. Maya Blue: A Clay-Organic Pigment? **Science**, v. 154, n.3749, p.645-646, 1966.
- VANDENABEELE, P., ET AL. A Decade of Raman Spectroscopy in Art and Archaeology. **Chemical Reviews**, v. 107, n.3, p.675-686, 2007.
- VANSCOYOC, G. E., ET AL. Structural changes in palygorskite during dehydration and dehydroxylation. **American Mineralogist**, v. 64, n.1-2, p.215-223, 1979.
- WAND, A., ET AL. Asymmetric Toggling of a Natural Photoswitch: Ultrafast Spectroscopy of Anabaena Sensory Rhodopsin. **Journal of the American Chemical Society**, v. 133, n.51, p.20922-20932, 2011.

WANG, B., ET AL. Electrorheological properties of organically modified nanolayered laponite: influence of intercalation, adsorption and wettability. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n.13, p.1816-1828, 2009.

WEINSTEIN, J. AND WYMAN, G. M. Spectroscopic studies on dyes. I. The association of indigo dyes in the solid phase. **Journal of the American Chemical Society**, v. 78, n.11, p.2387-2390, 1956.

WHEELER, P. A., ET AL. Synthesis and Characterization of Covalently Functionalized Laponite Clay. **Chemistry of Materials**, v. 17, n.11, p.3012-3018, 2005.

WHITE, J. C., **Stimulated raman scattering** em Tunable lasers, Springer, 1987.

WICKLEIN, B., ET AL. Lipid-Based Bio-Nanohybrids for Functional Stabilisation of Influenza Vaccines. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2012, n.32, p.5186-5191, 2012.

WITKE, K., ET AL. Is the indigo molecule perturbed in planarity by matrices? **Journal of Molecular Structure**, v. 661–662, n.0, p.235-238, 2003.

XIE, W., ET AL. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. **Thermochimica Acta**, v. 367–368, p.339-350, 2001.

XU, Z. P. AND LU, G. Q. Hydrothermal Synthesis of Layered Double Hydroxides (LDHs) from Mixed MgO and Al₂O₃: LDH Formation Mechanism. **Chemistry of Materials**, v. 17, n.5, p.1055-1062, 2005.

YAMAZAKI, S., ET AL. Molecular mechanisms of the photostability of indigo. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n.4, p.1618-1628, 2011.

YAO, M., ET AL. Indigo Dye as a Positive-electrode Material for Rechargeable Lithium Batteries. **Chemistry Letters**, v. 39, n.9, p.950-952, 2010.

ZHAO, J., ET AL. Excited state intramolecular proton transfer (ESIPT): from principal photophysics to the development of new chromophores and applications in fluorescent molecular probes and luminescent materials. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n.25, p.8803-8817, 2012.

Capítulo 2

OBJETIVOS

O objetivo desta Tese foi investigar o efeito de microambientes na estabilização de corantes de interesse arqueológico (índigo, alizarina, purpurina e luteolina) identificando os fatores associados à nanoestruturação dos ambientes e aqueles ligados às características intrínsecas dos corantes empregados. De especial interesse foi a investigação do MB, para o qual existem informações controversas ou insatisfatórias na literatura.

Para atingir o objetivo proposto foram empregadas as argilas paligorsquita, sepiolita, montmorilonita e laponita, assim como HDL de alumínio e magnésio na proporção 3:1. As técnicas usadas na investigação e caracterização dos compostos sintetizados foram CG-MS (caracterização dos produtos de reação dos corantes), espectroscopia vibracional (Raman e FTIR), XRD, SEM-EDX, absorção no UV-VIS-NIR, técnicas termoanalíticas (TG, DTA e DSC) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Além destas técnicas, índigo, dehidroíndigo e o composto resultante da interação de índigo com paligorsquita foram analisados por espectroscopia de resolução temporal de absorção no visível e no infravermelho.

Especificamente buscou-se:

- Compreender alguns dos fatores que contribuem para a estabilização ou aceleração de processos de degradação de bens culturais, especificamente aqueles que envolvem objetos pigmentados.
- Obter informações sobre os mecanismos envolvidos nos processos de degradação e estabilização que tem contribuição do microambiente.

Capítulo 3

MATERIAL E MÉTODOS

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. Material

Os corantes alizarina, carmim, β -caroteno, índigo, índigo carmim, luteolina e purpurina, todos provenientes da Sigma-Aldrich foram usados como recebidos. Todos estes corantes e também o dehidroíndigo, sintetizado a partir do índigo, foram empregados nos estudos sobre estabilidade química. A interação de tais corantes com as argilas montmorilonita (SWy-2), sepiolita (SepSp-1) e paligorsquita (PFI-1) compradas da *Clay Minerals Society*, Montmorilonita K-10 (Sigma-Aldrich) e hidróxido duplo lamelar (HDL) de Al^{3+} e Mg^{2+} (hidrotalcita) sintético (Sigma-Aldrich) e sintetizado por co-precipitação foi investigada. As argilas sintéticas laponita RD e XLS (maior grau de pureza com polifosfato incorporado como agente dispersante) foram compradas da empresa Laporte®.

Hidróxidos duplos lamelares foram sintetizados utilizando $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e NaOH , todos provenientes da Sigma-Aldrich. O ânion utilizado para estabilizar a carga positiva da lamela foi o carbonato no caso da amostra padrão (HDL- CO_3) obtido usando uma solução aquosa de Na_2CO_3 (Sigma-Aldrich).

Visando esclarecer a natureza da interação de índigo com paligorsquita, foram investigadas paligorsquitas de diversas procedências, com diferentes composições e estrutura (diferentes tamanhos de poro e cristalinidade) e as especificações de cada paligorsquita foram colocadas na Tabela 3.

Tabela 3. Origem e composição das paligorsquita usadas na interação com os corantes.

Nome	Origem	Composição	
Paligorsquita – PFI-1	Clay Minerals Society – County of Gadsden, State of Florida, USA	60,9 % de SiO_2	0,54 % de F
		10,4 % de Al_2O_3	0,49 % de TiO_2
		10,2 % de MgO	0,40 % de FeO

		2,98 % de Fe ₂ O ₃ 1,98 % de CaO 0,80 % de K ₂ O 0,80 % de P ₂ O ₅	0,11 % de S 0,058 % de MnO 0,058 % de Na ₂ O 10,3 % de LOI**
CO1	Cedida pelo Professor Luiz Carlos Bertolino – Centro de Tecnologia Mineral	56,4 % de SiO ₂ 17,9 % de Al ₂ O ₃ 9,34 % de Fe ₂ O ₃ 2,95 % de MgO 2,50 % de K ₂ O 0,92 % de TiO ₂ 0,087 % de MnO	0,07 % de CaO 0,052 % de Na ₂ O 0,028 % de P ₂ O ₅ 0,027 % de BaO 0,017 de Cr ₂ O ₃ 0,002 % de SrO 8,22 % de LOI**
CO4		60,9 % de SiO ₂ 16,2 % de Al ₂ O ₃ 2,65 % de MgO 8,32 % de Fe ₂ O ₃ 0,28 % de CaO 2,28 % de K ₂ O 0,02 % de P ₂ O ₅	0,82 % de TiO ₂ 0,57 % de MnO 0,059 % de Na ₂ O 0,142 % de BaO 0,013 de Cr ₂ O ₃ 0,004 % de SrO 7,56 % de LOI**
CO5		58,2 % de SiO ₂ 14,2 % de Al ₂ O ₃ 6,5 % de MgO 7,2 % de Fe ₂ O ₃ 0,28 % de CaO 1,9 % de K ₂ O 0,02 % de P ₂ O ₅	1,01 % de TiO ₂ 0,16 % de MnO 0,049 % de Na ₂ O 0,034 % de BaO 0,014 de Cr ₂ O ₃ 0,003 % de SrO 9,86 % de LOI**
CO6		54,7 % de SiO ₂ 16,4 % de Al ₂ O ₃ 6,25 % de MgO 5,32 % de Fe ₂ O ₃ 1,89 % de MnO 1,11 % de K ₂ O 0,88 % de TiO ₂	0,31 % de BaO 0,30 % de CaO 0,061 % de Na ₂ O 0,022 % de P ₂ O ₅ 0,012 % de Cr ₂ O ₃ 0,002 % de SrO 11,35 % de LOI**
Bielândia	Bielândia – Tocantins,	*	

	Brasil Cedida pelo Professor Rômulo Simões Angélica (UFPA)	
--	---	--

* Análise ainda não realizada. ** LOI = loss on ignition

No tratamento de limpeza da montmorilonita, cloreto de sódio (NaCl, Synth P.A.) foi utilizado para sodificação com o objetivo de aumentar a capacidade de troca catiônica (CTC) da argila. Membrana plana de celulose (Sigma-Aldrich) de 25 mm foi usada na diálise, feita para remoção dos íons Cl^- a qual foi acompanhada usando solução aquosa de AgNO_3 .

Os compostos de índigo, alizarina e luteolina com HDL foram sintetizados pelo método de co-precipitação a partir dos sais de Al e Mg contendo o composto a ser intercalado. No caso do índigo, a intercalação foi realizada a partir da espécie reduzida leuco (amarela, com carga 2-) produzida por ditionito e hidróxido de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Lafan Química Fina Ltda.). Nos casos da alizarina e luteolina a intercalação ocorreu a partir dos compostos desprotonados obtidos pela adição de NaOH.

A síntese do dehidroíndigo (DHI) foi realizada usando uma modificação do método descrito por Kalb (KALB, L., 1911). Índigo foi oxidado por PbO_2 (Vetec, Química Fina Ltda) na presença de CaCl_2 anidro (Sigma-Aldrich) e ácido acético glacial (Sigma-Aldrich) em tolueno (F. Maia Industria e Comércio LTDA). DMSO deuterado- d_6 (Alfa Aesar – 100% isotopic) foi utilizado para as análises de ^1H NMR e ^{13}C NMR do produto resultante.

Para a síntese dos compostos com o índigo foram utilizados ditionito de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 87%, Lafan Química Fina Ltda), hidróxido de sódio (NaOH, Synth P.A.), glucose de milho KARO® e óxido de cálcio (CaO, J.T. Baker Chemical Co.). Dimetilformamida (DMF, Sigma-Aldrich) e dimetilsulfóxido (DMSO, Nuclear), tetrahydrofurano (THF, Sigma-Aldrich) foram usados na síntese de alguns compostos e para remoção do excesso de corante.

Ácido clorídrico (HCl, 37% F. Maia) foi usado para acidificar o meio contendo leuco-índigo, ácido nítrico (Synth – P.A.) e hidróxido de sódio (NaOH, Synth P.A.) foram utilizados para testar a estabilidade química dos corantes quando interagem com a argila.

Os solventes, clorofórmio (Synth e Sigma-Aldrich), benzeno (Sigma-Aldrich) tolueno (Sigma-Aldrich), etanol (Synth), dimetilformamida (DMF, Sigma-Aldrich) e dimetilsulfóxido (DMSO, Nuclear e Sigma-Aldrich), foram usados para o preparado das soluções com os diversos corantes.

Todos os corantes e argilas e suas respectivas misturas e produtos de sínteses foram caracterizados por espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho), absorção eletrônica (UV-VIS-NIR) e XRD, além de TGA e DSC no caso do índigo. Análise elementar por ICP-AES foi feita para as argilas. Análise de área superficial foi realizada para algumas amostras. Os estudos de espectroscopia de resolução temporal foram realizados nos estudos do índigo e de sua interação com a paligorsquita.

3.2. Métodos

3.2.1. Sodificação e limpeza da Montmorilonita SWy-2

Com a finalidade de aumentar a capacidade de troca catiônica da montmorilonita (argila lamelar), usualmente é feita a sodificação que consiste na troca do cátion presente na argila (normalmente Ca^{+2}) por sódio, que apresenta maior facilidade em ser trocado pelas moléculas dos corantes. Para isso, 100 g de argila foram suspensas em 250 mL de uma solução aquosa 5 mol/L de NaCl. A suspensão permaneceu sob agitação à temperatura de 60°C por 7 dias. O volume final foi de 500 mL devido ao intumescimento da argila e a adições eventuais de água para manter a viscosidade do sistema sob agitação. Com esse tratamento a suspensão fica rica em íons cloreto que foram removidos através de diálise contra água deionizada colocando-se o conteúdo dentro das membranas de celulose onde

permaneceram submersas em água deionizada sob agitação durante 20 dias com constante troca da água. Ao final da diálise, testes com solução aquosa de AgNO_3 foram realizados para verificar se todo cloreto tinha sido removido.

Terminada a sodificação foi feita a remoção de impurezas (quartzo, mica e feldspato) por sedimentação. O conteúdo recolhido após a diálise foi disperso em 7 L de água deionizada e agitado com agitador mecânico por uma hora para completa dispersão da argila e depois transferido para provetas de 2 L. A dispersão permaneceu em repouso por 24 horas e então os 2/3 superiores foram separados por sifonamento, homogeneizados e colocados em provetas de 2 L onde permaneceram em repouso por mais 7 dias; essa dispersão foi identificada como “A”. O 1/3 restante foi também homogeneizado e colocado em provetas de 2 L onde permaneceram em repouso por 28 dias; esta dispersão foi identificada como “B”. O mesmo processo de separação dos 2/3 superiores foi realizado para a dispersão A, obtendo-se a porção mais limpa da argila, a qual foi caracterizada por XRD, espectroscopia Raman e ATR-FTIR.

A concentração da argila limpa na dispersão foi determinada gravimetricamente e determinada como média de 10 medidas independentes. Para essas medidas pesaram-se 10 tubos Falcon de 50 mL vazios aos quais adicionaram-se 10,00 mL da dispersão. Os tubos contendo a dispersão foram congelados e liofilizados por 4 dias e novamente pesados. A média da concentração encontrada da suspensão A foi $7,692 \text{ mg/mL} \pm 0,0162$.

3.2.2. Índigo

A obtenção do índigo sublimado bem como a determinação da temperatura de sublimação foi realizada pelo o aquecimento do corante sólido em um cadinho de porcelana coberto com uma placa de vidro utilizando a mufla. O aquecimento foi feito a 3 temperaturas diferentes, iniciando em 100°C durante 2 h e posteriormente a mesma amostra foi aquecida a

200 e 290°C (nesta ordem) por 2 h em cada temperatura, uma vez que a literatura reporta dados contraditórios com relação à temperatura de sublimação do índigo (170°C e 290°C). Após cada aquecimento a amostra foi retirada da mufla a fim de verificar se havia ocorrido sublimação. O índigo sublimado foi coletado e caracterizado por espectroscopia vibracional (Raman e Infravermelho), absorção no UV-VIS e XRD.

A determinação da quantidade de índigo que sublima foi realizada por análise térmica usando o equipamento de TGA, pela medida da perda de massa com a temperatura constante a 290°C.

3.2.2.2. *Síntese do dehidroíndigo*

Dehidroíndigo (DHI) foi sintetizado de acordo com o procedimento modificado do proposto por Kalb (KALB, L., 1911). Índigo (2,00 g) foi colocado em um balão de 2 bocas de 500 mL e misturado com PbO₂ (10,01 g) e CaCl₂ (2,02 g) anidro. Tolueno (200 mL) foi adicionado ao balão e a mistura foi mantida com agitação e refluxo durante todo o procedimento. Quando a ebulição foi iniciada, 1 mL de ácido acético glacial foi lentamente adicionado e após a adição a reação foi mantida à temperatura de 60°C e constante agitação durante 4 h. A formação do DHI foi seguida por cromatografia em camada delgada de alta eficiência (*High Performance Thin Layer Chromatography*, HPTLC), sílica gel 60 F₂₅₄ (Merck). Quando a formação do DHI foi completada a mistura foi filtrada para remover o produto de redução do PbO₂ bem como seu excesso. O filtrado foi então submetido a pressão reduzida para remover o solvente (tolueno). Quando o volume do filtrado alcançou ¼ do seu volume inicial, foi colocado em um banho de gelo e após 10 min foi filtrado. O sólido vermelho escuro obtido era solúvel em tolueno, clorofórmio e DMSO. O produto final foi então caracterizado por UV-VIS, FTIR, Raman, análise elementar e NMR de ¹³C e ¹H.

3.2.2.3. *Índigo + paligorsquita*

O composto de índigo com a matriz de paligorsquita foi preparado por diferentes métodos, que serão descritas abaixo.

Em analogia ao método de tingimento de fibras por índigo que envolve a redução do corante para a forma leuco, essa metodologia foi utilizada por alguns autores (LITTMANN, E. R., 1982) para realizar a intercalação do índigo na paligorsquita visando a síntese do azul Maia; esse foi o procedimento inicial utilizado na preparação dos sistemas ind+pali reportada nesta Tese. Para isso, cerca de 5 mg de índigo foram dispersos em 10 mL de solução aquosa de NaOH (pH=12) a qual foi mantida em ebulição por cerca de 5 min após o que foi adicionado lentamente solução aquosa 10% (m/v) de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (agente redutor) até a solução se tornar amarela límpida (leuco-índigo). Para a preparação do sistema ind+pali, após a solução de índigo tornar-se amarela, cessou-se o aquecimento e 0,5 g de paligorsquita foram adicionados na mistura ainda quente, a qual permaneceu sob agitação por 2 h. Após esse tempo, a suspensão foi filtrada a vácuo utilizando membrana de celulose com poro de 0,45 μm de diâmetro (Millipore) resultando em um sólido azul que foi seco em estufa à temperatura de 60°C.

Vários autores reportam a síntese do azul Maia por via seca, aquecendo a mistura de índigo e argila a temperaturas superiores a 100°C (DEL RIO, M. S., *ET AL.*, 2006; MANCIU, F. S., *ET AL.*, 2007). Usando esse método, 5 mg de índigo foram macerados com 0,50 g de paligorsquita (1% em massa do corante) e a mistura foi aquecida em mufla nas temperaturas de 70°C, 90°C, 130°C, 170°C, 200°C, 220°C, 250°C, 300°C, 330 °C e 400°C (a temperatura de decomposição do índigo é de 390°C) por 2 h, em ensaios diferentes. A Figura 20 mostra o aspecto das misturas após o tempo de aquecimento em algumas das diferentes temperaturas citadas, da mistura inicial e da argila pura, para comparação da coloração. Após o aquecimento, os sólidos resultantes foram analisados por espectroscopia no UV-VIS-NIR,

ATR-FTIR, Raman, TGA, DSC e XRD. Análises de espectroscopia de resolução temporal e isoterma de adsorção de N₂ foram realizadas para a amostra aquecida a 130°C.

Figura 20. Fotografia de: (a) paligorsquita pura; (b) paligorsquita misturada com índigo 1% (m/m) antes do aquecimento; (c) paligorsquita misturada com índigo após o aquecimento por 2 h a 70°C, (d), (e), (f), (g) e (h) após o aquecimento por 2 h a 130°C, 200°C, 300°C, 330°C e 400°C, respectivamente.

A fim de verificar o efeito da maceração, a mistura de índigo com a paligorsquita foi também preparada através da agitação da mistura dos sólidos em tubo tipo Falcon e posteriormente aquecida a 70°C, 130°C e 200°C.

Uma parte dos produtos das sínteses com aquecimento nas diferentes temperaturas e a mistura inicial foi dispersa em DMF com o objetivo de remover o excesso de índigo na superfície da argila. A dispersão foi agitada vigorosamente e a seguir foi centrifugada a 10000 rpm por 20 min. O sobrenadante de cada lavagem foi analisado por UV-VIS e o sólido novamente disperso em DMF e centrifugado. Esse procedimento foi realizado até o desaparecimento total da coloração azul do sobrenadante. O desaparecimento da coloração foi

acompanhado por medidas de absorção UV-VIS do sobrenadante. Após o término da extração com DMF, o sólido resultante foi também lavado com etanol a fim de remover o DMF residual e facilitar a evaporação do solvente. O mesmo procedimento de centrifugação foi realizado com NaOH e HNO₃ a fim de verificar a estabilidade química do índigo quando na presença da argila. Os sólidos resultantes foram secos em atmosfera reduzida em dessecador.

No caso da paligorsquita tentou-se também a síntese do pigmento com índigo em DMF dissolvendo-se 5 mg do corante em 30 mL de DMF. Nessa solução dispersaram-se 0,50 g de paligorsquita e a mistura permaneceu sob agitação por 24 h. Para o controle do efeito do solvente sobre a argila o mesmo tratamento foi feito com a argila sem adição do corante. Após esse período a mistura foi filtrada a vácuo e o sólido resultante foi seco em estufa a 60 °C. Depois de seco, o sólido foi disperso em DMF a fim de remover o excesso de índigo. A dispersão foi centrifugada a 7800 rpm por 10 min.

Todas as sínteses descritas acima foram feitas utilizando a paligorsquita da fonte da *Clay Minerals Society* (PFL-1), porém, paligorsquita de outras procedências foram também utilizadas (CO1, CO4, CO5, CO6 e Bielândia) uma vez que apresentam características distintas da PFL-1, como área de microporo, cristalinidade e propriedades térmicas. As sínteses com essas argilas foram realizadas apenas pelo método da via seca, macerando-se 5 mg de índigo em 0,5 g da argila (1% em massa). Cada mistura foi aquecida na mufla a 130 °C e 200 °C por 2 h. No caso da CO4 foram também realizados os ensaios em 90 °C, 170 °C, 200 °C, 220 °C e 250 °C. Após o aquecimento uma parte da amostra foi colocada em Eppendorf ao qual foi acrescentado *ca.* 1,5 mL de DMF. A suspensão foi centrifugada a 10000 rpm por 20 minutos. O procedimento foi repetido até que o sobrenadante ficasse incolor. O desaparecimento da coloração foi acompanhado por medidas de absorção UV-VIS em 610 nm. O sólido resultante foi seco em pressão reduzida em dessecador.

3.2.2.4. *Índigo + sepiolita*

A síntese de índigo com sepiolita foi realizada apenas por via seca devido aos resultados obtidos com a paligorsquita. O procedimento realizado foi semelhante ao descrito com a paligorsquita nas temperaturas de 130 °C e 200 °C. A remoção do excesso do corante foi realizada com DMF e a estabilidade foi testada com NaOH e HNO₃ através da centrifugação da dispersão a 10000 rpm por 20 min. O procedimento foi repetido até que o sobrenadante perdesse completamente a coloração. O sólido resultante foi seco em pressão reduzida em dessecador.

3.2.2.5. *Índigo em Hidróxido Duplo Lamelar*

Para a síntese em HDL foi realizado o processo de redução do índigo com ditionito de sódio em meio básico (pH = 10) e temperatura de 100 °C na presença dos sais de AlCl₃.6 H₂O e MgCl₂.6H₂O e o método usado foi o de co-precipitação. As massas dos sais bem como a do corante foram calculadas para a preparação de 1,0 g do produto final. Primeiramente foi feita a redução do índigo para leuco-índigo colocando-se 0,590 g de índigo em um balão de fundo redondo de 500 mL com 3 bocas e acrescentando solução aquosa de NaOH (pH = 10) suficiente para cobrir o eletrodo de pH (ca. 250 mL). A dispersão de coloração azul intensa foi colocada sob agitação e aquecimento sob atmosfera de N₂ (para evitar a re-oxidação do índigo e impedir a entrada de CO₂ durante a formação do HDL) e iniciou-se a adição de ditionito de sódio 10% (m/v) até que a dispersão adquirisse coloração amarela (leuco-índigo). Foram acrescentados 60 mL de Na₂S₂O₄ para a completa redução. Após a formação completa do leuco-índigo, iniciou-se a adição lenta da solução dos sais de MgCl₂.6H₂O e AlCl₃.6H₂O com concentração de 0,273 e 0,090 mol/L, respectivamente. O volume total foi de 25 mL e foi acrescentado utilizando um dosador e mantendo o pH sempre em torno de 10. A mistura permaneceu sob agitação, aquecimento (T=100 °C) e atmosfera de N₂ durante todo o

procedimento. A adição total dos sais durou cerca de 1 h, após o que a mistura permaneceu sob agitação por mais 15 min. O produto final foi um sólido amarelo, porém quando o sistema foi aberto o sólido tornou-se azul. A dispersão foi centrifugada a 7830 rpm por 20 min e a mistura final foi lavada com água deionizada por 11 vezes para remover o excesso de cloreto e índigo. Após esses procedimentos, contudo, o composto final ainda tinha coloração azul escuro. Para remover o excesso de índigo e verificar se este estava interagindo com matriz, foi realizada também a lavagem com DMF seguida de centrifugação. O procedimento foi repetido até que o sobrenadante ficasse incolor. O sólido resultante apresentou coloração esverdeada, como mostrado na Figura 21.

Figura 21. Fotografia de (a) HDL-CO₃, (b) Ind+HDL antes da lavagem com DMF e (c) depois da lavagem.

3.2.2.6. *Índigo + montmorilonita*

A montmorilonita foi utilizada a fim de avaliar o efeito da interação com a superfície externa, uma vez que por ser argila catiônica o espaço interlamelar acomoda apenas cátions. Na síntese de índigo com montmorilonita foi realizado o mesmo procedimento de redução do índigo, descrito acima para a paligorsquita e o composto resultante apresentou coloração azul-esverdeada. A síntese via seca a 200°C por 2 h também foi realizada misturando-se 5 mg do corante com 0,5 g da argila.

Já para a síntese em DMF dissolveram-se 2,5 mg do corante em 30 mL de DMF. Nessa solução dispersou-se 0,25 g de montmorilonita e a mistura permaneceu sob agitação por 24 h. Para o controle do efeito do solvente sobre a argila o mesmo tratamento foi feito com a argila sem adição do corante. Após esse período a mistura foi filtrada a vácuo e o sólido resultante (coloração azul) foi seco em estufa a 60°C. Depois de seco, o sólido foi disperso em DMF a fim de remover o excesso de índigo. A dispersão foi centrifugada a 7800 rpm por 10 min. O sólido após a extração com DMF perdeu a coloração azul, uma vez que todo corante foi removido pelo solvente.

3.2.2.7. *Índigo + laponita*

O composto de índigo com laponita foi preparado por via seca, como descrita anteriormente para a paligorsquita, misturando-se 5,6 mg do corante com 0,50 g da laponita (1% em massa) e macerando-se até obter uma mistura homogênea (mistura inicial azul). A mistura foi aquecida a 130 °C por 2 h quando adquiriu coloração azul-esverdeada e também foi submetida a extração com DMF até que o sobrenadante ficasse incolor. O sólido foi disperso no solvente, agitado vigorosamente e centrifugado à 10000 rpm por 20 min; o solvente foi então removido em dessecador e a pressão reduzida. O sólido resultante perdeu completamente a coloração azul-esverdeada após as extrações.

3.2.2.8. *Deidroíndigo + paligorsquita*

O composto de DHI (derivado do índigo) com paligorsquita foi preparado por via seca seguindo o procedimento descrito acima para a síntese de ind+pali, porém, no caso do deidroíndigo o aquecimento foi feito apenas a 130 °C por 2 h. A síntese de DHI+pali foi também realizada após o aquecimento prévio da paligorsquita pura por 130°C por 2 h, a fim de avaliar o efeito da água na conversão de DHI para índigo. A extração com DMF foi também realizada a fim de retirar o excesso do corante através da dispersão do sólido no

solvente e agitação. O sólido foi separado através da centrifugação a 10000 rpm por 20 min. Esse procedimento foi realizado até que o sobrenadante tornasse incolor. O sólido resultante foi seco em dessecador em pressão reduzida e apresentou coloração verde.

3.2.2.9. *Dehidroíndigo + laponita*

O composto de DHI com laponita foi preparado a partir de uma solução de DHI em clorofórmio (0,2 mg/mL - amarela), a qual foi acrescentada em torno de 250 mg da argila (sólido branco). Após a adição da laponita, começa a precipitação de um sólido vermelho e a solução fica esverdeada. O composto vermelho resultante (DHI+lap) foi separado após a evaporação do solvente.

3.2.3. Alizarina

3.2.3.1. *Alizarina + Paligorsquita*

A síntese de alizarina em paligorsquita foi realizada pelo método via seca, como descrito para o índigo, macerando-se 5 mg do corante e 0,5 g da argila (1% em massa da alizarina) e aquecendo a mistura a 130°C por 2 h na mufla. O excesso do corante foi removido com etanol e DMF em ambos os casos utilizando o processo de centrifugação a 10000 rpm por 20 min. O sólido resultante foi seco em dessecador em pressão reduzida.

3.2.3.2. *Alizarina em hidróxido duplo lamelar*

O sistema alizarina + HDL foi preparado a partir do método de reconstrução e do método de co-precipitação, o qual foi realizado duas vezes variando a temperatura de síntese e o tempo na qual o produto permaneceu sob agitação após o término da adição dos sais como será descrito a seguir. Na primeira preparação por co-precipitação (síntese 1) as massas dos

sais e do corante foram calculadas de modo a resultar em 0,5 g do produto final ($[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8] \cdot \frac{1}{2} (\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) e, para isso, 0,200 g de alizarina foram adicionados em um balão de fundo redondo de 250 mL com 3 bocas. Ao corante foi adicionado *ca.* de 150 mL de água deionizada, suficiente para cobrir o pHmetro que estava monitorando o pH e formou-se uma dispersão de coloração alaranjada. Antes de iniciar a adição dos sais, iniciou-se a adição de NaOH (0,2 mol/L) para ajustar o pH em torno de 10 e a dispersão alaranjada tornou-se prontamente uma solução de cor roxa intensa (formação da espécie desprotonada que será intercalada). Iniciou-se então a adição dos sais de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com a concentração de 0,140 e 0,046 mol/L, respectivamente, utilizando um dosador. O volume total adicionado dos sais foi de 25 mL e o pH foi sempre mantido em torno de 10. A mistura permaneceu sob agitação e sob fluxo de N_2 durante toda a adição das soluções e, depois dela, por mais 15 min após o que foi centrifugada a 7830 rpm por 20 min. O sólido resultante foi lavado com água por 5 vezes e, posteriormente, com etanol por 5 vezes, porém o sobrenadante ainda não estava incolor. O sólido resultante foi então seco em dessecador sob pressão reduzida.

Na segunda síntese por co-precipitação (síntese 2) a massa final do produto foi de 1,0 g e, portanto, colocou-se 0,400 g de alizarina em um balão de fundo redondo de 250 mL com 3 bocas e adicionou-se água deionizada suficiente para cobrir o eletrodo de pH. NaOH (0,5 mol/L) foi adicionado para que o pH chegasse a 10 para a formação da espécie desprotonada. Nesse caso, o procedimento foi realizado à temperatura de 60 °C. A concentração dos sais de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi de 0,280 e 0,0936 mol/L e o volume total adicionado com o auxílio de um dosador foi de 25 mL. O sistema ficou sob agitação e atmosfera de N_2 durante todo o procedimento e, após o término da adição dos sais, a mistura permaneceu por mais 24 h sob aquecimento (60 °C) e agitação. Após esse tempo, a mistura foi centrifugada a 7830 rpm por 20 min e lavada com água deionizada por 8 vezes e posteriormente iniciou-se a

lavagem com etanol. Nesse caso a lavagem foi realizada por 23 vezes e o sobrenadante ainda não estava incolor. O sólido resultante foi seco sob pressão reduzida em dessecador.

Na síntese por reconstrução (síntese 3) o HDL sintético (Sigma-Aldrich) foi aquecido até 500 °C por 4 h, quando formam-se os óxidos de Al e Mg, que se reconstroem novamente em uma solução aquosa alcalina contendo o ânion de interesse a ser intercalado. Para a obtenção de 1,0 g de produto ($[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8] \cdot \frac{1}{2} (\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_4) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) é necessário 0,588 g do HDL calcinado, portanto, foi pesado 0,294 g para o preparo de 0,5 g do produto final. O HDL calcinado foi colocado em uma solução aquosa de alizarina (0,200 g) em pH = 10 (alizarina desprotonada) e o sistema foi mantido sob agitação à temperatura de 60°C e atmosfera de N₂ por 24 h. Após o término da síntese, o sólido resultante foi lavado por 10 vezes com água destilada e 3 vezes com etanol para a remoção do excesso do corante, através da agitação e centrifugação por 20 min a 7830 rpm. O sólido foi posteriormente seco sob pressão reduzida.

3.2.4. Purpurina

3.2.4.1. Purpurina + paligorsquita

A síntese de purpurina em paligorsquita foi realizada macerando-se 5 mg do corante e 0,5 g de paligorsquita e aquecendo a 130°C por 2 h. Uma parte da mistura inicial e da amostra aquecida foi submetida à extração com etanol e DMF seguida de centrifugação (10000 rpm por 20 min). O sólido resultante foi seco em dessecador sob pressão reduzida.

3.2.5. Luteolina

3.2.5.1. Luteolina em hidróxido duplo lamelar

Na síntese de luteolina em hidróxido duplo lamelar a massa final do produto foi de 0,30 g e, portanto, colocaram-se 0,140 g de luteolina em um balão de fundo redondo de 250

mL com 3 bocas e adicionou-se água deionizada suficiente para cobrir o eletrodo. A solução de NaOH (0,5 mol/L) foi adicionada e a dispersão do corante em água (amarela pálida) adquiriu coloração amarela intensa (forma desprotonada). A concentração dos sais de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi de 0,0798 e 0,0267 mol/L, respectivamente, e o volume total adicionado com o auxílio de um dosador foi de 25 mL. O sistema ficou sob agitação e atmosfera de N_2 durante todo o procedimento e, após o término da adição dos sais, a mistura permaneceu por mais 24 h sob agitação. Após esse tempo, a mistura foi centrifugada a 7830 rpm por 20 min e lavada com água deionizada por 30 vezes e o sobrenadante ainda não estava incolor e posteriormente lavou-se 2 vezes com etanol. A remoção do solvente foi feita sob pressão reduzida em dessecador e o sólido obtido apresentou uma coloração amarela intensa.

3.2.6. β -caroteno

3.2.6.1. β -caroteno + *paligorsquita*

O sistema β -caroteno + *paligorsquita* foi sintetizado utilizando o mesmo procedimento realizado para os outros sistemas com *paligorsquita*. Pesou-se 7,1 mg de corante e macerou-se com 0,57 g da argila. Essa mistura foi aquecida em mufla a 130 °C por 2 h, após o que a coloração ficou verde, indicando a degradação térmica do corante. Esse procedimento foi realizado em duplicata.

3.2.7. Estudos SERS

Estudos por *Surface Enhanced Raman Scattering* (SERS) dos corantes puros foram realizados utilizando coloide de prata com citrato de sódio preparado através do método de Lee e Meisel (LEE, P. C. E MEISEL, D., 1982) e discos de cobre com rugosidade adquirida pela oxidação com ácido nítrico.

Para melhor eficiência do efeito SERS, o coloide de Ag foi agregado com KCl adicionando-se 50 µL da solução 0,1 mol/L do sal em 5 mL do coloide. Posteriormente, cerca de 1 mg do corante foi adicionado diretamente em 1,5 mL do coloide. A mistura foi agitada e embora o corante não seja solúvel em água, a pequena porção que passa para a solução é suficiente para possibilitar a obtenção do espectro.

No caso da superfície de cobre, a rugosidade foi obtida colocando um pequeno disco (10 mm de diâmetro) do metal em uma solução aquosa de HNO₃ 1:1 até que a solução tornasse levemente azul, característica do complexo [Cu(H₂O)₆]²⁺ após o que o disco foi extensivamente enxaguado com água deionizada. Posteriormente o disco foi submerso na solução do corante (índigo em DMSO; alizarina, purpurina e luteolina em etanol; DHI em tolueno) com concentração ca. 10⁻⁴ mol/L, nela permanecendo por 20 min, após o que o solvente foi evaporado com jato de N₂ gasoso.

Para ambos os substratos SERS (coloide e superfície de cobre) os espectros Raman foram obtidos utilizando excitação em 632,8 nm.

3.2.8. Equipamentos

Para as técnicas de espectroscopia Raman foram utilizados equipamento Raman Renishaw inVia Reflex equipado com câmera CCD refrigerada termoelettricamente a -70 °C (Renishaw, 600x400 *pixels*) e acoplado a um microscópio Leica modelo DM2500 M. As radiações laser em 632,8 nm (He-Ne, Renishaw) e 785 nm (laser de diodo Renishaw) foram focalizadas na amostra por uma objetiva Leica x50 (abertura numérica 0,75). Utilizou-se também equipamento Renishaw System 3000 com linhas em 457,9 nm; 488 nm e 514,5 nm (todas de laser de íons Ar⁺). Nos estudos dos corantes a potência do laser foi variada, porém sempre mantida abaixo de 1 mW na amostra. Foi utilizado também equipamento FT-Raman Bruker modelo RFS 100/S, dotado de detector de Ge (refrigerado com N₂ líquido) e laser de

Nd³⁺/YAG (1064 nm) e Jobin Yvon T64000 que possui triplo monocromador, detector CCD refrigerado com N₂ líquido (1024x256 *pixels*) e opera com lasers de íons Ar⁺, Kr⁺ e misto de Ar⁺/Kr⁺ (90, 90 e 70C, respectivamente, todos da Coherent versão Innova) cujas radiações excitantes vão de 363,8 a 676,1 nm. O equipamento está acoplado a um microscópio Olympus modelo BX41 que possui lentes objetivas de 10x (abertura numérica 0,25), 50x (abertura numérica 0,75) e 100x (abertura numérica 0,90) todas da Olympus.

Nas análises FTIR foi utilizado equipamento Bruker Alpha, o qual tem diversos acessórios, entre eles o de ATR (Platinum, cristal de diamante de única reflexão), reflectância difusa (DRIFT) e reflexão externa, todos da Bruker. A resolução espectral foi de 4 cm⁻¹ e obtidas com 128 ou 256 scans. O equipamento Perkin Elmer Spectrum 65 FTIR spectrometer (4 cm⁻¹ de resolução espectral e 16 varreduras) foi também utilizado para as amostras que foram analisadas por espectroscopias de resolução temporal.

Os espectros de absorção no UV-VIS-NIR foram obtidos em equipamento Shimadzu UV-3101PC, o qual possui acessório de reflectância difusa Shimadzu ISR-3100. Equipamento UV-VIS Perkin Elmer UV-VIS Spectrometer Lambda 20 também foi utilizado para as amostras que foram analisadas por espectroscopia eletrônica de resolução temporal.

Experimentos de espectroscopia no infravermelho com resolução temporal (TRIR – *Time Resolved Infrared*) e absorção de transiente (TA – *femtosecond – Transient Absorption*) foram realizados a fim de obter informações do estado eletrônico excitado do corante índigo e do sistema índigo/argila, como o simulante do azul Maia. A configuração experimental dos equipamentos usados está descrita na literatura (BURDZINSKI, G., *ET AL.*, 2006; MIDDLETON, C. T., 2008), entretanto, alguns detalhes importantes estão descritos abaixo.

Nos experimentos de TRIR a amostra foi excitada por um pulso de 40 fs (2,5 mJ; 1 kHz) na região do visível (480 nm para o DHI e 600 nm para índigo e índigo/argila) e o volume fotoexcitado foi sondado com um pulso no infravermelho (300 fs) com largura de

banda de 250 cm^{-1} . As polarizações dos pulsos de bombeamento e sondagem foram ajustadas no ângulo mágico ($54,7^\circ$) a fim de eliminar efeitos de rotação e reorientação. Para todas as amostras foi observado o *bleaching* das bandas vibracionais associadas ao estado fundamental do corante. Os espectros foram registrados em diferentes tempos de atraso entre o pulso de bombeamento e o de sondagem (de 1 fs a 3 ns) usando um sistema de linha de atraso óptico consistindo de um estágio motorizado de translação montado com um espelho retroreflector controlado automaticamente pelo computador. A potência do pulso de bombeamento foi ca. de 1,2 mW na amostra, onde a cela de transmissão para a análise do líquido (0,1 e 0,2 mm de distância ótica – Omni-CellTM) foi colocada.

Os espectros fs-TA foram também registrados em diferentes tempos de atraso entre o pulso de bombardeamento e o pulso de sondagem usando um sistema óptico de linha de atraso consistindo de um computador controlado e um estágio motorizado de translação montado com um retroreflector. O conjunto completo de posições de atraso entre o pulso de bombardeamento e o pulso de sondagem (ciclos) foi repetido no mínimo duas vezes. Os espectros foram registrados usando um software desenvolvido pela *National Instruments*, escrito em Labview 7.0, o qual também controla a linha de atraso óptico, os obturadores, a rotação do cristal de CaF_2 e a aquisição no CCD. O mesmo procedimento usado no TRIR de ajuste de polarização do pulso de bombardeamento e o pulso de sondagem foi realizado para o fs-TA. A absorbância da solução da amostra e da suspensão, no caso do composto com a argila, foram tipicamente 0,5 – 0,8 no comprimento de onda da excitação com 1,0 mm de caminho óptico. A potência do pulso de bombeamento foi 1,2 mW na posição da amostra. Os espectros TA foram corrigidos para o “*chirping*” (dependência temporal da frequência instantânea do pulso ótico) da radiação contínua do pulso de sondagem. Os resultados de intensidade das análises foram obtidos em um delta de densidade ótica (ΔOD) que subtrai a absorção do estado eletrônico fundamental.

Análises de difração de raios X (XRD) foram realizadas utilizando equipamento Rigaku MiniFlex com fonte de radiação a linha $K\alpha$ do Cu em 1,5418 Å.

Análises termooanalíticas (TGA – *Thermogravimetric Analysis* e DSC – *Differential Scanning Calorimetry*) foram realizadas utilizando equipamento Netzsch Modelo STA 409 PC sob fluxo de N_2 (50 mL/min) e taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1000 °C empregando cadinho de alumina como porta amostra. No caso do índigo utilizou-se esse equipamento também para análise da sublimação aquecendo-se a amostra a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 290 °C, onde iniciou-se uma etapa isotérmica por 2h para avaliar a perda de massa da amostra. O sistema de TGA estava acoplado a um espectrômetro de massas Netzsch modelo QMS 403C.

Análise de área superficial foi realizada pela adsorção de N_2 utilizando um equipamento Micromeritics ASAP 2020 *Surface Area and Porosimetry Analyzer* com temperatura de degaseificação de *ca.* de 100°C.

Equipamentos *Spectro Ciros CCD*, analisador elementar - Perkin Elmer 2400 series ii, Amazon speed ETD Bruker Daltonics e HPLC Shimadzu todos disponíveis na Central Analítica do IQ-USP foram utilizados para análise elementar por ICP-AES (*Induced Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy*), análise elementar de CHN, espectrometria de massas e análises cromatográficas, respectivamente.

Um liofilizador Thermo Savant modelo *ModulyoD* foi usado para secar a mont após limpeza e sodificação e uma centrífuga Eppendorf 5430 foi utilizada na remoção do excesso dos corantes nos sistemas com as argilas.

3.2.9. Cálculos teóricos

Os cálculos teóricos para a atribuição das bandas do espectro eletrônico do dehidroíndigo foram feitos pelo Dr. João Paulo Gobbo do IQUSP e são descritos a seguir.

A otimização da geometria foi realizada usando Teoria do Funcional da Densidade (*Density Functional Theory* – DFT) usando funcional B3LYP (*Becke, 3-Parameter, Lee-Yang-Parr*) com o conjunto de bases 6-31G**. Várias geometrias iniciais, incluindo as distorcidas, foram testadas a fim de obter a estrutura do mínimo de energia. A partir deste ponto, os cálculos das frequências foram realizados. A otimização da geometria e os cálculos das frequências foram feitos usando o programa MOLPRO 2012.1.

Cálculos de energia de ponto único foram feitos impondo restrições de simetria e usando a teoria de perturbação de segunda ordem multiconfiguracional (CASPT2). A função de onda de ordem zero foi obtida usando o método do campo auto-consistente no espaço ativo completo (*Complete-Active-Space Self-Consistent-Field* – CASSCF) com um espaço ativo compreendendo 16 elétrons ativos distribuídos entre 14 orbitais ativos (CAS(8,14)). Nenhuma restrição de simetria foi imposta. A função de onda CASSCF foi corrigida levando em conta efeitos de dinâmica de correlação através da teoria de perturbação de segunda ordem multiconfiguracional (CASPT2). Todos os cálculos foram feitos usando conjuntos de bases de orbitais atômicos naturais de qualidade dupla zeta (ANO-L-VDZP). O programa MOLCAS 7.6 foi usado para fazer os cálculos multiconfiguracionais.

3.2.10. Análise dos resultados

A análise dos espectros obtidos foi feita através de programa Grams (Thermo Sci.), o qual possibilita a utilização de recursos como ajuste de curvas e o aumento da resolução por auto-deconvolução de Fourier (*Fourier Self Deconvolution*, FSD), além de correção de linha base e alisamento, utilizado quando necessário. A correção de linha base muitas vezes é necessária para a melhor visualização das bandas Raman e nesta Tese foi realizada através do uso de funções polinomiais de ordem 2, 3, 4, 5 ou 6 dependendo do espectro e do perfil do fundo de luminescência.

As curvas cinéticas dos resultados de espectroscopia de resolução temporal foram analisadas utilizando o programa Origin 8. Todos os ajustes das curvas foram obtidos usando ou uma função de decaimento monoexponencial ($y = y_0 + A_1 \cdot e^{\frac{-x}{\tau_1}}$) ou uma biexponencial ($y = y_0 + A_1 \cdot e^{\frac{-x}{\tau_1}} + A_2 \cdot e^{\frac{-x}{\tau_2}}$), com amplitudes A_i , tempo de vida τ_i e um deslocamento y_0 . No caso da função de crescimento (no caso das bandas negativas referentes à absorção no estado fundamental) o x foi positivo ao invés de negativo.

As análises dos espectros UV-VIS foi também realizada com o Programa *Color* versão 3.1 usando o sistema CIE de descrição de cores.

Referências

- BURDZINSKI, G., ET AL. Early Events in the Photochemistry of Aryl Azides from Femtosecond UV/Vis Spectroscopy and Quantum Chemical Calculations. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n.41, p.13402-13411, 2006.
- DEL RIO, M. S., ET AL. On the Raman spectrum of maya blue. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 37, n.10, p.1046-1053, 2006.
- U. S. PATENT. Kalb, L. **Indigo coloring-matter and derivatives thereof and process of making them**. US1012363 A, 19/12/1911.
- LEE, P. C. AND MEISEL, D. Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 86, n.17, p.3391-3395, 1982.
- LITTMANN, E. R. Maya Blue. Further Perspectives and the Possible Use of Indigo as the Colorant. **American Antiquity**, v. 47, n.2, p.404-408, 1982.
- MANCIU, F. S., ET AL. Raman and infrared studies of synthetic Maya pigments as a function of heating time and dye concentration. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 38, n.9, p.1193-1198, 2007.
- MIDDLETON, C. T. Vibrational and excited-state dynamics of DNA bases revealed by UV and infrared femtosecond time-resolved spectroscopy, PhD., Graduate Program in Chemistry. The Ohio State University: Columbus. 115

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização das argilas

As argilas usadas na estabilização dos corantes foram caracterizadas como recebidas por espectroscopia Raman, ATR-FTIR, absorção eletrônica no UV-VIS, XRD, análises termogravimétricas (TGA e DSC) e ICP – AES. Os hidróxidos duplos lamelares (argilas aniônicas) de Mg e Al na proporção 3:1 usados como padrão foram sintetizados por coprecipitação com o ânion carbonato (HDL-CO_3), o qual foi caracterizado por XRD, espectroscopia Raman e ATR-FTIR. O HDL sintético proveniente da Sigma-Aldrich (HDL_sint), o qual possui o ânion carbonato no espaço interlamelar, foi também caracterizado pelas mesmas metodologias.

Os espectros FT-Raman ($\lambda_0=1064$ nm) e ATR-FTIR da paligorsquita, montmorilonita, sepiolita e laponita são mostrados na Figura 22. Espectros Raman utilizando comprimentos de onda de excitação no visível (632,8 nm e 785 nm) foram também obtidos, porém foi observado apenas um fundo de luminescência.

Figura 22. Espectros (a) FT-Raman (1064 nm) e (b) FTIR de pali (preto), sep (vermelho), mont (verde) e lap (azul).

Na tabela 4 foram colocadas as posições (em cm^{-1}) das bandas Raman e IR de cada argila bem como a respectiva atribuição.

Tabela 4. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros Raman e IR das argilas (ARAB, M., *ET AL.*, 2002; FROST, R. L., *ET AL.*, 2001; FROST, R. L. E RINTOUL, L., 1996; McKEOWN, D. A., *ET AL.*, 2002; RINAUDO, C., *ET AL.*, 2004). As intensidades relativas estão entre parênteses*.

Argilas Bandas	Paligorsquita	Montmorilonita	Sepiolita	Laponita	Atribuição
Raman	147 (m)	-	-	-	TiO ₂ anatase
Raman	197 (w)	203 (vw)	201 (vw)	182 (s)	δ Mg-O-Mg
Raman	260 (m)	-	-	-	δ Mg octaedro
Raman	355 (vw)	-	-	362 (m)	δ Si-O
IR	422 (s)	418 (s)	427 (s)	422 (s)	δ Mg-O-Mg
Raman	465 (m)	-	-	-	quartzo
IR	468 (s)	510 (s)	458 (s)	-	δ MgO ₆
Raman	672 (w)	-	-	682 (vs)	ν Si-O-Si
IR	-	-	640 (w)	648 (m)	ν Mg-O
Raman	-	-	-	1085 (w)	ν_{as} SiO ₄
IR	972 (vs)	988 (vs)	984 (vs)	964 (vs)	δ Si-O-H
Raman	-	1304 (m)	-	-	banda D de carbono amorfo
Raman	-	1595 (m)	-	-	banda G de carbono amorfo
IR	1652 (w)	1629 (m)	1652 (w)	1629 (w)	δ O-H de H ₂ O adsorvida
IR	3252 (m)	3227 (w)	3230 (m)	3226 (w)	ν O-H de H ₂ O adsorvida
IR	3380 (m)	3405 (s)	3371 (m)	3408 (m)	ν O-H da água
IR	3545 (s)	-	3564(s)	3614 (m)	ν O-H estrutural
IR	3616 (m)	3624 (s)	3689 (w)	-	ν O-H estrutural

*Legenda: w - fraca, m - média, s - forte e vs - muito forte

As posições e intensidades relativas das bandas nos espectros vibracionais das argilas estão de acordo com os valores encontrados na literatura (FATNASSI, M., *ET AL.*, 2014; FROST, R. L., *ET AL.*, 2001; RINAUDO, C., *ET AL.*, 2004). É possível observar que os espectros Raman das argilas naturais (pali, mont e sep) apresentam fundo intenso de luminescência mesmo usando comprimentos de onda no infravermelho próximo (1064 nm). Este fundo é atribuído a contaminantes presentes no solo, tais como óxidos de ferro (FROST, R. L., *ET AL.*, 2001) e material orgânico (VILLANUEVA, U., *ET AL.*, 2008). A presença de matéria orgânica é também evidenciada pela presença das bandas em 1304 e 1600 cm^{-1} , característica de material carbonáceo (BISHOP, J. L. E MURAD, E., 2004). Estas características não são observadas para a laponita, como o esperado, uma vez que esta argila é sintética, não apresentando os contaminantes naturais presentes no solo. Além disso, os modos vibracionais característicos das argilas apresentam baixa seção de choque para o espalhamento Raman e, portanto, as bandas apresentam em geral baixa intensidade. A análise por FTIR, por outro lado, é melhor para observar bandas vibracionais das argilas, pois essas são formadas por átomos duros (baixa polarizabilidade) e, portanto, apresentam maior variação do momento de dipolo com a vibração como as ligações Si-O e de outros metais com oxigênio (BISHOP, J. L. E MURAD, E., 2004). A região de bandas mais intensas nos espectros de absorção no infravermelho de todas as argilas é a região próxima de 980 cm^{-1} , atribuída a deformações angulares dos grupos O-H, que normalmente apresentam bandas de pequena intensidade nos espectros Raman. No caso da mont, os tratamentos de purificação e sodificação não alteraram significativamente os espectros vibracionais.

Além da espectroscopia vibracional foram feitas análises por XRD e análise elementar por ICP – AES para as argilas montmorilonita, paligorsquita e sepiolita. Os resultados da análise elementar mostrados na Tabela 5 não estão inteiramente de acordo com o previsto

para a fórmula molecular das argilas, uma vez que outros elementos não presentes na fórmula molecular (não estruturais) são encontrados, como íons Fe e Ti.

Tabela 5. Resultados de análise elementar por ICP-AES para a mont, pali e sep.

Elementos	Montmorilonita (%)		Paligorsquita (%)		Sepiolita (%)	
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.
K	-	0,37	0	0,50	0	0,09
Na	0,84	0,92	0	0,01	0	0,02
Ca	0,73	0,87	0	1,10	0	0,20
Mg	0	1,34	8,86	5,86	15,84	14,54
Al	9,83	9,56	3,28	4,86	0	0,55
Fe	0	2,28	0	2,05	0	0,19
Ti	0	0,03	0	0,21	0	<0,01

Porcentagens calculadas a partir da fórmula molecular: montmorilonita $(\text{Na,Ca})_{0,3}(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot n(\text{H}_2\text{O})$, paligorsquita $(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH}) \cdot 4(\text{H}_2\text{O})$ e sepiolita $\text{Mg}_4\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})_2 \cdot 6(\text{H}_2\text{O})$ tiradas de <http://webmineral.com>.

A análise por DRX foi conduzida para as mesmas argilas e também para a mont após o tratamento de limpeza e sodificação (mont-Na) e os difratogramas estão apresentados na Figura 23 e estão de acordo com os encontrados na literatura para essas argilas (CHIPERA, S. J. E BISH, D. L., 2001; GIONIS, V., *ET AL.*, 2007).

Figura 23. XRD usando radiação $K\alpha$ do Cu ($1,54 \text{ \AA}$) da pali (preto), sep (vermelho), mont (verde), mont-Na (cinza) e lap (azul). Q = quartzo e * = outras impurezas.

Picos atribuídos a impurezas (quartzo e outras) são observados no difratograma da pali e da mont. Essas impurezas não interferem de maneira significativa nos resultados para os sistemas com os corantes, pois estão em pequena quantidade e não afetam as características da argila para a intercalação. A indexação dos picos de reflexão é encontrada na literatura para estes minerais (BROWN, G. E BRINDLEY, G. W., 1980), porém é importante mencionar que o pico de reflexão basal 001 para a mont e a lap estão relacionadas com o espaçamento basal (DELBEM, M. F., *ET AL.*, 2010) e, portanto, trazem informações sobre a formação dos intercalatos com os corantes. A baixa cristalinidade da laponita, observada pelo perfil do difratograma desta argila, reflete o pequeno tamanho das partículas e, portanto, baixa organização a longo alcance.

Com relação à mont-Na, foi possível observar a diminuição dos picos atribuídos a quartzo (Q), mica (M) e outras impurezas não identificadas (*) e, além disso, uma variação no ângulo 2θ de $6,1^\circ$ para $6,8^\circ$ foi observado. Este aumento do valor de 2θ é esperado

considerando que o íon Na^+ é menor e assim o volume interlamelar ocupado por ele é menor do que o do Ca^{+2} e, portanto, o espaçamento basal $d(001)$ diminui de 14,6 Å para 13 Å com o aumento do ângulo 2θ .

As argilas sepiolita e paligorsquita foram também analisadas por TGA e os resultados de perda de massa e a derivada primeira da curva termogravimétrica (DTG) estão mostrados na Figura 24.

Figura 24. TG e DTG da (a) paligorsquita e (b) sepiolita. Δm indica a variação de perda de massa em cada evento.

Os resultados de TG e DTG estão de acordo com os encontrados na literatura para as argilas sepiolita (KUANG, W., *ET AL.*, 2006) e paligorsquita (GUGGENHEIM, S. E VAN GROOS†, A. F. K., 2001) da fonte *Clay Minerals Society* e podem variar de acordo com a origem da argila, como já mencionado na introdução. As perdas de água observadas são atribuídas à saída de moléculas de água zeolítica (início em 60 °C), água coordenada (início em 170 °C) e desidroxilação (início em 340 °C). No caso da sepiolita, a perda de massa em 815 °C se refere à desidroxilação do grupo Mg-OH (KUANG, W., *ET AL.*, 2006). A estrutura plana da

paligorsquita modificada de Giustetto e Chiari (GIUSTETTO, R. E CHIARI, G., 2004) está representada na Figura 25 evidenciando as espécies químicas envolvidas nas perdas de massa.

Figura 25. Estrutura plana da paligorsquita de acordo com Giustetto e Chiari (GIUSTETTO, R. E CHIARI, G., 2004).

As amostras de HDL-CO₃ sintetizadas por co-precipitação e do HDL sintético da Sigma-Aldrich foram também caracterizadas e a Figura 26 mostra os espectros de Raman (1064 nm) e ATR-FTIR.

Figura 26. Espectros (a) FT-Raman usando $\lambda_0 = 1064$ nm e (b) ATR-FTIR das amostras de HDL_{sint} (vermelho) e HDL-CO₃ (preto).

Os espectros observados para o composto sintetizado por co-precipitação é semelhante ao do HDL comercial, embora seja possível observar algumas alterações na largura das bandas, o que pode estar relacionadas com a cristalinidade do produto HDL-CO₃, como será mais bem evidenciado por XRD. Além disso, tanto o espectro Raman quanto o infravermelho do HDL comercial, apresentam bandas extras em 2917, 1560 e 762 cm⁻¹ (FTIR) e 1435, 1295 e 1128 cm⁻¹ (Raman), que pode ser resultado da presença de agentes orgânicos usados para aumentar a cristalinidade do composto lamelar. A presença do ânion carbonato é identificada pelas bandas em 1060 cm⁻¹ (estiramento simétrico C-O) no espectro Raman e 1356 cm⁻¹ (estiramento antissimétrico C-O) no FTIR característica do íon carbonato presente na hidrotalcita (KLOPROGGE, J. T., ET AL., 2002). Bandas características de vibrações Al-OH (556 cm⁻¹) e Mg-OH (624 cm⁻¹) além de modos de deformação e estiramento O-H proveniente da água adsorvida na superfície podem ser visualizadas principalmente nos espectros FTIR nas

regiões de 1650 cm^{-1} e 3430 cm^{-1} , respectivamente. As características espectrais de diferentes tipos de HDLs são reportadas na literatura (KLOPROGGE, J. T., 2005).

Os HDLs foram também caracterizados por XRD e a Figura 27 mostra os resultados para o HDL-CO₃ e HDL_sint.

Figura 27. DRX, usando radiação K α do Cu ($1,54\text{ \AA}$), das amostras de HDL_sint (vermelho) e HDL-CO₃ (preto).

Como mencionado anteriormente, embora os picos no difratograma do HDL-CO₃ sintetizado por co-precipitação sejam os mesmos observados no difratograma do HDL_sint, é possível notar um alargamento dos picos, resultado da menor cristalinidade do HDL-CO₃. No caso dos HDLs, similar ao que ocorre com as argilas catiônicas, é possível observar uma alteração do espaçamento basal com a mudança o ânion intercalado que se reflete na mudança do ângulo do pico de reflexão basal 003 (CONSTANTINO, V. R. L., *ET AL.*, 2000). Esta característica será importante na discussão da interação dos compostos de HDL com os corantes.

4.2. Índigo

O índigo foi o corante mais amplamente estudado nesta tese de doutorado devido aos desafios associados ao esclarecimento das propriedades físicas e químicas do azul Maia, ainda não adequadamente explicados na literatura. A caracterização desse corante foi feita por espectroscopia de absorção no infravermelho (FTIR) e absorção no UV-VIS através de medidas de transmitância (solução) e reflectância difusa (sólido), espectroscopia Raman, análise termogravimétrica (TGA e DSC) e DRX. Técnicas de espectroscopia de resolução temporal no infravermelho (*Time Resolved Infrared* – TRIR) e no UV-VIS (*Transient Absorption* – TA) foram também estudadas na investigação da fotoquímica deste corante.

Os resultados de análise térmica estão de acordo com o reportado na literatura para a decomposição do índigo em 410 °C (OVARLEZ, S., ET AL., 2009), porém ainda há controvérsia com relação à sua sublimação: Steingruber *et al.* (STEINGRUBER, E., 2000) afirmam que a sublimação ocorre em temperatura acima de 170 °C (pressão não especificada) ao passo que Kettner *et al.* obtiveram cristais de índigo a partir da sublimação à 290 °C à pressão atmosférica (KETTNER, F., ET AL., 2011; STEINGRUBER, E., 2000). A fim de verificar a temperatura de sublimação do índigo, o corante foi aquecido na mufla em um cadinho com uma tampa de vidro a 100 °C por 2 horas. Após esse período a amostra foi retirada da mufla, porém não houve sublimação. O processo foi repetido a 200 °C e novamente não houve sublimação, descartando a possibilidade de a temperatura de sublimação do índigo ser de 170 °C como reportado por Steingruber (STEINGRUBER, E., 2000). Finalmente a mesma amostra de índigo foi colocada na mufla a 290 °C por 2 horas e foi observado o aparecimento de cristais de índigo com aspecto brilhante na tampa de vidro, de acordo com o observado por Kettner e colaboradores (KETTNER, F., ET AL., 2011), os quais atribuem à espécie sublimada a uma diferente fase cristalina. O índigo obtido por sublimação foi analisado por XRD e é

comparado com o resultado para o índigo pó (sem nenhuma manipulação), mostrado na Figura 28.

Figura 28. XRD (1,54 Å) de índigo sólido (preto) e do índigo sublimado (vermelho).

A literatura reporta que o índigo pertence ao grupo cristalino monoclinico ($a = 9,24$; $b = 5,77$ e $c = 12,22$ Å e $\beta = 117^\circ$) e possui grupo espacial $P2_1/c$ (SÜSSE, P. E WOLF, A., 1980). Em 1980, Süsse e Wolf (SÜSSE, P. E WOLF, A., 1980) apresentam uma nova forma cristalina de índigo, denominada forma B, com pequenas variações nas distâncias encontradas para a forma até então conhecida que passou a ser chamada de forma A. Os picos principais encontrados no difratograma do índigo não sublimado estão de acordo com resultados de cálculo para obtenção do padrão de difração (KETTNER, F., *ET AL.*, 2011; IRIMIA-VLADU, M., *ET AL.*, 2012)

É possível observar que o produto da sublimação apresenta alta cristalinidade, devido à largura dos picos quando comparado com o índigo em pó. O difratograma do índigo sublimado apresenta perfil de intensidade bastante diferente do observado para o índigo policristalino o que pode estar associado à forma cristalina B encontrada por Kettner (KETTNER, F., *ET AL.*, 2011). O índigo sublimado foi também caracterizado por espectroscopia vibracional e os resultados são bastante similares para o índigo não sublimado.

De acordo com os resultados de Kettner *et al.* (KETTNER, F., *ET AL.*, 2011) o índigo, denominado índigo B, está presente na estrutura do índigo policristalino na proporção de aproximadamente 10%. Nesta Tese o estudo da sublimação do índigo foi realizado através de medidas de isoterma a 290°C, uma vez que nas medidas de TGA com taxa de aquecimento de 10°C/ min não foi possível observar nenhuma perda de massa referente à sublimação. Isso pode ser explicado pelo fato de a sublimação ser um processo mais lento e, portanto com essa taxa de aquecimento a sublimação provavelmente não ocorre em quantidade detectável. A Figura 29 mostra o resultado de análise da perda de massa na temperatura de 290°C durante 120 minutos.

Figura 29. Perda de massa na amostra de índigo a temperatura constante de 290°C.

Foi possível observar na Figura 23 a perda de massa de 6% do corante, pouco menor do que o reportado por Kettner (10%) o que pode ser consequência do insuficiente tempo durante a isoterma. Essas informações serão importantes na discussão da formação dos compostos de índigo com as argilas paligorsquita e sepiolita.

Os espectros de absorção no UV-VIS do índigo mostram uma banda intensa no visível e o máximo da banda depende do solvente usado: 600 nm em clorofórmio, 610 nm em DMF, 620 nm em DMSO e 657 nm no sólido, os quais estão de acordo com os resultados reportados na literatura (AMAT, A., ET AL., 2011). Além disso, os espectros no UV-VIS em solução dependem da concentração do índigo. Em altas concentrações ($>10^{-3}$ mol/L) é possível observar, além da banda mais intensa próxima a 600 nm, a banda característica da formação de espécies agregadas (dímeros e trímeros) próximo a 710 nm (AMAT, A., ET AL., 2011) ao passo que em concentrações mais diluídas (10^{-6} mol/L) esta banda desaparece e uma banda próxima a 440 nm fica evidente no espectro. A Figura 30 mostra os espectros no UV-VIS do índigo em solução de DMF e DMSO em duas diferentes concentrações e também o espectro do sólido obtido através de reflectância difusa.

Figura 30. Espectros de absorção no UV-VIS do índigo (a) em solução de DMF (vermelho) e DMSO (preto) na concentração de 10^{-6} mol/L e (b) 10^{-3} mol/L e (c) sólido em BaSO₄.

A banda observada em 440 nm pode estar relacionada a uma transição eletrônica não permitida e, portanto foi somente reportada em resultados de cálculos teóricos (SERRANO-ANDRÉS, L. E ROOS, B. O., 1997).

No caso do espectro de absorção no UV-VIS do índigo no estado sólido o comprimento de onda máximo de absorção sofre um deslocamento batocrômico para 657 nm quando comparado com o espectro da solução em DMSO onde o máximo é 620 nm, consequência da formação de ligações de hidrogênio intermoleculares (WEINSTEIN, J. E WYMAN, G. M., 1956) e forte interação $\pi - \pi$ *stacking* (empilhamento por interações π) (KETTNER, F., ET AL., 2011) das moléculas no estado sólido resultando no acoplamento dos momentos de transição. A banda em 657 nm no sólido ou em 620 nm em DMSO, responsável pela coloração do índigo, é atribuída a uma transição eletrônica $\pi - \pi^*$ (SERRANO-ANDRÉS, L. E ROOS, B. O., 1997), como mencionado na Introdução, a qual é altamente permitida resultando em uma alta absortividade molar. O ombro em 550 nm observado em todos os espectros da Figura 30 é atribuído a transições vibrônicas (AVILA FERRER, F. J., ET AL., 2013) e foi também observado por outros autores (GIUSTETTO, R., ET AL., 2010).

Os espectros vibracionais (Raman e FTIR) também estão reportados na literatura (TATSCH, E. E SCHRADER, B., 1995) e estão de acordo com os resultados aqui obtidos. Um estudo mais detalhado foi feito no caso dos espectros Raman que foram obtidos em diferentes comprimentos de onda de excitação a fim de construir o perfil Raman ressonante (RR) do índigo, ainda não disponível na literatura para este corante. A Figura 31 mostra o espectro de absorção no UV-VIS do índigo sólido em mistura com BaSO₄ obtido por reflectância difusa com a indicação dos respectivos comprimentos de onda usados para obter os espectros Raman.

Figura 31. Espectro de absorção no UV-VIS no índigo em mistura com sulfato de bário. As linhas verticais indicam o comprimento de onda usado na obtenção dos espectros Raman.

Os espectros Raman obtidos nos diferentes comprimentos de onda estão mostrados na Figura 32.

Figura 32. Espectros Raman do índigo no estado sólido em mistura com sulfato de bário (padrão interno) para diferentes comprimentos de ondas de excitação. Os espectros

tiveram linha base corrigida usando uma função polinomial de quarto grau e foram alisados através do método Savitzky–Golay com 11 pontos; a banda em 987 cm^{-1} corresponde ao padrão interno utilizado (BaSO_4).

É possível observar um aumento significativo na intensidade relativa das bandas no espectro Raman conforme a radiação excitante se aproxima de 600 nm , próximo à absorção eletrônica mais intensa do índigo. No caso do espectro em $647,6\text{ nm}$ o fundo de luminescência aumenta substancialmente, dificultando a visualização das bandas Raman, porém, ainda é possível observar algumas bandas. O perfil Raman ressonante do índigo, normalizado pela banda em 987 cm^{-1} (estiramento simétrico S-O do íon sulfato), é mostrado na Figura 33.

Figura 33. Perfil Raman ressonante do índigo. O espectro UV-VIS do sólido, obtido por reflectância difusa, foi incluído na figura. O * indica que o ponto foi obtido a partir de um espectro adquirido em um equipamento diferente (interferométrico).

A partir do perfil Raman ressonante é possível conhecer a natureza da transição eletrônica através do estudo dos modos vibracionais que se intensificam quando o comprimento de onda de excitação se aproxima do comprimento de onda de absorção eletrônica da molécula. No índigo, embora seja observada uma intensificação da maioria das bandas vibracionais em 647 nm (o que confirma a deslocalização do orbital π), foi observada uma intensificação mais significativa das bandas em 545, 598, 1573 e 1584 cm^{-1} atribuídas aos modos δ C=C-CO-C, δ C-NH-C, ν C=C_{anel} e ν C=C_{trans} + ν C=O, respectivamente (TATSCH, E. E SCHRADER, B., 1995). A Figura 34 mostra a isodensidade do orbital ocupado de mais alta energia (HOMO) e do orbital desocupado de mais baixa energia (LUMO) calculado por DFT e TD-DFT usando conjunto de bases 6-311++G** (AMAT, A., ET AL., 2011).

Figure 34. Isodensidade dos orbitais HOMO e LUMO calculados usando conjunto de bases 6-311++G** (adaptado do trabalho de Amat e colaboradores) (AMAT, A., ET AL., 2011).

Os dados experimentais obtidos por espectroscopia Raman ressonante concordam com os resultados de cálculo, como pode ser observado na Figura 34 do resultado de isodensidade dos orbitais HOMO e LUMO, os quais envolvem os grupos de átomos que compõem os modos normais para os quais se observa maior intensificação no perfil Raman ressonante. Além disso, outras bandas apresentam um perfil Raman ressonante diferente e essas bandas podem estar relacionadas a outras transições eletrônicas. A Figura 35 apresenta o perfil Raman ressonante das bandas em 1366 e 1462 cm^{-1} que apresentam perfil diferente do

observado para as outras bandas. O perfil RR da banda em 673 cm^{-1} foi acrescentada para fins de comparação, pois apresenta um perfil semelhante ao da maioria das bandas.

Figura 35. Perfil Raman ressonante das bandas em 1462 , 1366 e 673 cm^{-1} do índigo. O asterisco indica que o ponto foi obtido a partir de um espectro adquirido em um equipamento diferente (interferométrico).

É possível observar que o perfil RR da banda em 1462 cm^{-1} apresenta um máximo em 514 nm . Já a banda em 1366 cm^{-1} apresenta um máximo em 568 nm . Essas bandas são atribuídas a modos de estiramento C=C do anel aromático e deformação C-H (1462 cm^{-1}) e deformação N-H (1366 cm^{-1}) (TATSCH, E. E SCHRADER, B., 1995), respectivamente, e provavelmente sua intensificação esteja relacionada com outras transições eletrônicas menos intensas que a em 657 nm .

A fotoquímica do índigo foi estudada através de medidas de espectroscopia com resolução temporal. Existem diversos estudos na literatura através de técnicas resolvidas no tempo (fluorescência, absorção transiente e infravermelho) que visam entender os aspectos relacionados à alta estabilidade fotoquímica observada para a molécula do índigo (KOBAYASHI, T. E RENTZEPIS, P. M., 1979; YAMAZAKI, S., ET AL., 2011). Os resultados de espectroscopia de absorção no UV-VIS com resolução temporal (*Transient Absorption* – TA),

usando laser de bombardeado de 600 nm, mostram o aparecimento de duas bandas de absorção a partir do estado eletrônico excitado, com máximos em 455 nm e 640 nm, como pode ser observado na Figura 36.

Figura 36. Espectros de TA de índigo em solução de DMSO em diferentes tempos de atraso (de 0,4 a 3000 ps). O espectro de absorção do estado fundamental foi adicionado para fins de comparação. (O *bleaching* em ca. 403 nm é um artefato do equipamento).

As cinéticas de decaimento das bandas em 455 nm e 640 nm foram ajustadas usando uma função monoexponencial e estão mostradas na Figura 37.

Figura 37. Cinética de decaimento das bandas em (a) 455 nm e (b) 640 nm do espectro de TA do índigo em solução de DMSO.

Todas as curvas foram ajustadas usando uma função de decaimento monoexponencial ($y = y_0 + A_1 \cdot e^{\frac{-x}{t_1}}$) ou biexponencial ($y = y_0 + A_1 \cdot e^{\frac{-x}{t_1}} + A_2 \cdot e^{\frac{-x}{t_2}}$). No caso das funções de crescimento (no caso do *bleaching*, por exemplo) o termo x é positivo ao invés de negativo. A escolha do melhor função para o ajuste dos pontos experimentais foi baseada nos desvios padrões e no valor de R^2 da função. O decaimento cinético das bandas transientes em 455 e 640 nm são bastante similares e os tempos de vida encontrados são 112 e 123 ps, respectivamente. A cinética em comprimentos de onda diferentes do máximo do espectro de TA, como em 490 nm, por exemplo, (Figura 38), foi também realizada e o melhor ajuste foi alcançado utilizando uma função biexponencial.

Figura 38. Cinética de decaimento no comprimento de onda de 490 nm do espectro de TA do índigo em solução de DMSO.

A partir do decaimento biexponencial no comprimento de onda em 490 nm dois tempos de vida são observados: o maior em 111 ps concorda com o encontrado para o decaimento das bandas em 455 e 640 nm e o mais curto em 5,3 ps é atribuído ao resfriamento vibracional (*vibrational cooling*) no primeiro estado excitado do índigo, muito comum em diversas moléculas (MIDDLETON, C. T., ET AL., 2007).

Espécies transientes do índigo foram estudadas por espectroscopia de fluorescência com resolução temporal (TRF, *Time-Resolved Fluorescence*) (DE MELO, J. S., ET AL., 2004; RONDAO, R., ET AL., 2012) e também por TA (KOBAYASHI, T. E RENTZEPIS, P. M., 1979). A literatura reporta, no entanto, apenas a banda em 455 nm, a qual corresponde a uma transição eletrônica $S_1 \rightarrow S_n$ (KOBAYASHI, T. E RENTZEPIS, P. M., 1979). Com relação à banda em 640 nm, estudo de TA reportado para o índigo carmim (derivado sulfonado do índigo)(NAGASAWA, Y., ET AL., 2004) também detectou duas bandas de absorção transiente (465 nm e 645 nm em DMF) atribuídas à absorção eletrônica singlete $\rightarrow$ singlete pela comparação com dados de espectroscopia de picosegundo para o *trans*-tioíndigo (GÖRNER, H.

E SCHULTE-FROHLINDE, D., 1979; GRELLMANN, K. H. E HENTZSCHEL, P., 1978; KRYANOV, S. A. E ALFIMOV, M. V., 1983; KRYANOV, S. A. E ALFIMOV, M. V., 1980). A fotoquímica do *trans*-tioíndigo foi intensivamente estudada (KIRSCH, A. D. E WYMAN, G. M., 1975) uma vez que a alta taxa de fotoisomerização *cis* – *trans* faz com que este corante seja um possível candidato para o uso em materiais de armazenamento óptico (KARSTENS, T., ET AL., 1977). A dinâmica dos estados excitados desse corante envolve fotoisomerização e estados tripletes, no entanto, as bandas de absorção transiente observadas em 440 e 610 nm para o *trans*-tioíndigo foram ambas atribuídas a transições singlete → singlete do isômero *trans* (KRYANOV, S. A. E ALFIMOV, M. V., 1983). A banda de absorção transiente observada no espectro do índigo em 640 nm foi, desta maneira, atribuída as transições eletrônicas singlete → singlete para diferente estados excitados ($S_1 \rightarrow S_n$).

Como determinado pela cinética das duas bandas de absorção transiente (455 e 640 nm), o estado eletrônico excitado (S_1) do índigo decai para o estado fundamental em 117 ps em concordância com os resultados observados por TRF usando DMF como solvente (DE MELO, J. S., ET AL., 2004). Kobayashi e Rentzepis reportaram previamente o espectro TA do índigo em solução aquosa (KOBAYASHI, T. E RENTZEPIS, P. M., 1979) e encontraram tempo de vida para o estado S_1 de 270 ps. Sabe-se que o solvente tem um papel importante no caminho de relaxação de energia para o estado fundamental (GUSTAFSON, T. L., ET AL., 1994; WEAVER, W. L., ET AL., 1992) e, além disso, índigo é fracamente solúvel em água. Esse resultado pode estar relacionado, portanto, com espécies agregadas. Nagasawa *et al.* (NAGASAWA, Y., ET AL., 2004) estudaram índigo carmim através de medidas de TA com diferente solventes e encontraram tempos de vida similares com os aqui reportados para o índigo quando DMSO foi usado como solvente (92 ps). Índigo carmim tem a vantagem de ser solúvel em água e para a solução aquosa um tempo de vida muito mais curto (2,7 ps) foi encontrado, ao contrário do reportado por Kobayashi e Rentzepis (KOBAYASHI, T. E RENTZEPIS, P. M., 1979)

para o índigo. A resolução temporal do experimento realizado por Kobayashi é, entretanto, muito pior (8,5 ps) quando comparado com os nossos resultados e o de Nagasawa et al (0,15 ps).

A alta fotoestabilidade do índigo, como já mencionado na Introdução, tem sido objeto de diversas investigações (CUI, G. E THIEL, W., 2012; DITTMANN, M., ET AL., 2014) e pode envolver transferência intramolecular de próton no estado eletrônico excitado (ESIPT – *Excited State Intramolecular Proton Transfer*) como uma eficiente rota de decaimento para o estado fundamental (MCGARRY, P. F., ET AL., 1997). Na molécula de índigo, a ESIPT poderia ocorrer a partir do nitrogênio (N-H) para o oxigênio (C=O), o que tem sido motivo de diversas investigações empregando cálculos teóricos (MORENO, M., ET AL., 2013; YAMAZAKI, S., ET AL., 2011) que mostram resultados controversos: Yamazaki *et al.* encontraram que a ESIPT é bastante provável de ocorrer enquanto Moreno *et al.* apontam para uma barreira de energia suficientemente alta para impedir a transferência (MORENO, M., ET AL., 2013).

Levando em consideração a parte inicial dos traços da cinética (formação do estado excitado) das bandas transientes em 455 e 640 nm é possível observar um componente oscilatório entre 0 e 3 ps similar nos dois comprimentos de onda (Figura 39).

Figura 39. Cinética de formação do estado eletrônico excitado a partir do aparecimento das bandas de absorção do transiente em (a) 455 nm e (b) 640 nm.

Esse componente oscilatório é atribuído ao movimento do pacote de onda nuclear, o qual ocorre especialmente para moléculas que apresentam reações químicas ultrarrápidas no estado eletrônico excitado tais como ESIPT (TAKEUCHI, S. E TAHARA, T., 2005). ESIPT normalmente ocorre a partir da forma enol da molécula, a qual toma forma ceto no estado excitado, como observado para a molécula 10-hidróxibenzo[h]quinolona (10 HBQ) (TAKEUCHI, S. E TAHARA, T., 2005), a qual apresenta movimento do pacote de onda nuclear que facilita a conversão para a forma ceto. No caso do índigo esse componente oscilatório poderia ser resultado da ESIPT, a qual acontece muito rapidamente e o decaimento para o estado fundamental seria através da forma mono-enol.

A fim de entender melhor os mecanismos envolvidos na fotoquímica do índigo, estudos de espectroscopia de absorção no infravermelho (TRIR) foram realizados usando DMSO deuterado (d6-DMSO foi usado para evitar as bandas do modo C-H do solvente); a TRIR trás informações sobre a estrutura molecular do estado eletrônico excitado. Neste caso, laser de bombeamento usado foi em 600 nm, como para os experimentos de TA. Os espectros foram obtidos em diferentes regiões espectrais (1680 – 1570, 1600 – 1500, 1480 – 1400 e

1410 – 1320 cm^{-1}) e os espectros obtidos em diferentes tempos de atraso entre o feixe de bombeamento e o de sondagem estão mostrados na Figura 40.

Figura 40. Espectros TRIR de índigo em solução de d6-DMSO em diferentes tempos de atraso (de 0,3 a 2730 ps) usando laser de bombeamento em $\lambda_{\text{ex}} = 600 \text{ nm}$.

As bandas observadas em ΔOD negativos, denominadas *bleaches*, correspondem às bandas de absorção do estado eletrônico fundamental do índigo e estão de acordo com os resultados encontrados na literatura (TATSCH, E. E SCHRADER, B., 1995). O pico observado ao redor de 1620 cm^{-1} é um artefato proveniente da banda do solvente nesta região e, portanto não apresenta decaimento cinético consistente. A partir do espectro é possível observar bandas de transições vibracionais do estado eletrônico excitado em 1591, 1530 e 1362 cm^{-1} . A banda observada em 1585 cm^{-1} não mostrou variação significativa da intensidade nos diferentes tempos de atraso, o que é frequentemente causado pela sobreposição das bandas transientes. De fato, índigo apresenta bandas intensas nessa região, as quais se sobrepõem à banda fraca em 1585 cm^{-1} distorcendo sua cinética. A banda negativa em 1385 cm^{-1} observada em tempo longos de atraso é provavelmente a banda em 1390 cm^{-1} que é ligeiramente

deslocada devido à banda que aparece próxima a ela. Esse perfil em tempos longos também é observado para as bandas em 1461 e 1484 cm^{-1} e pode estar associado com a formação de um estado com vida mais longa (> 3 ns) ou à formação de um fotoproduto, uma vez que estas bandas não retornam a zero até 3 ns de tempo de atraso. É possível observar também uma banda em 1395 cm^{-1} que, embora esteja abaixo de zero, aparentemente é uma banda de absorção do estado excitado, a qual poderia estar associada com o modo de deformação O-H a partir da espécie do mono-enol. O decaimento cinético desta banda parece ser consistente e os tempos de vidas encontrados estão de acordo com as outras bandas observadas no espectro. É difícil saber, entretanto, se esta banda é real uma vez que se encontra entre dois *bleaches* (1390 and 1402 cm^{-1}), o que poderia introduzir alguns artefatos.

Dois perfis de decaimento cinético foram observados e algumas bandas foram melhores ajustadas com função monoexponencial enquanto outras mostraram melhores resultados para um decaimento biexponencial. As cinéticas de decaimento das bandas com perfil monoexponencial estão mostradas na Figura 41.

Figura 41. Cinética de decaimento das bandas em (a) 1613, (b) 1484, (c) 1461 e (d) 1402 cm^{-1} a partir dos espectros de TRIR.

Os decaimentos cinéticos para as bandas que foram ajustadas com decaimento biexponencial estão mostrados na Figura 42.

Figura 42. Cinética de decaimento das bandas em (a) 1630, (b) 1591, (c) 1530, (d) 1395 (e) 1390 e (f) 1362 cm^{-1} a partir dos espectros de TRIR.

Os tempos de vida foram determinados da mesma maneira como nos resultados de TA e os valores obtidos foram similares aos observados para os resultados de TRIR. A partir dos decaimentos cinéticos, o tempo de vida do estado eletrônico S_1 é ca. de 140 ps. Nas bandas com perfil de decaimento biexponencial, além deste tempo, um tempo de vida de ~ 3 ps,

muito mais curto, foi também observado. A atribuição tentativa das bandas e os tempos de vida encontrados nos respectivos perfis de decaimento cinético estão mostrados na Tabela 6.

Tabela 6. Atribuições dos modos vibracionais observados nos espectros TRIR de solução de índigo em d6-DMSO assim como os tempos de vida encontrados para cada banda.

Posição / cm^{-1}	Função cinética	Tempo de vida / ps	Atribuição
1630	biexponencial	$\tau_1 = 3,$	estado fundamental $\nu(\text{C}=\text{O})$
		$\tau_2 = 169$	
1613	monoexponencial	$\tau = 124$	estado fundamental $\nu(\text{CC})_{\text{ring}} / \delta(\text{C-H})$
1591	biexponencial	$\tau_1 = 1,5$	estado excitado $\nu(\text{CC})_{\text{ring}} / \delta(\text{C-H})$
		$\tau_2 = 159$	
1530	biexponencial	$\tau_1 = 0.3$	estado excitado $\nu(\text{C}=\text{O})$
		$\tau_2 = 109$	
1484	monoexponencial	$\tau = 130$	estado fundamental $\delta(\text{C-H}) / \delta(\text{N-H})$
1461	monoexponencial	$\tau = 89$	estado fundamental $\nu(\text{CC})_{\text{ring}} / \delta(\text{C-H})$
1402	monoexponencial	$\tau = 108$	estado fundamental $\nu(\text{CC})_{\text{ring}} / \delta(\text{C-H})$
1395	biexponencial	$\tau_1 = 21$	^b estado excitado $\delta(\text{O-H})$
		$\tau_2 = 127$	
1390	biexponencial	$\tau_1 = 3.5$	estado fundamental $\delta(\text{N-H})$
		$\tau_2 = 114$	
1362	biexponencial	$\tau_1 = 1.9$	estado excitado $\delta(\text{N-H})$
		$\tau_2 = 106$	

Não há resultados reportados na literatura de estudos espectroscópicos por TRIR para o índigo. 4,4',7,7'-tetrametil-índigo (ELSAESSER, T., ET AL., 1986), um derivado do índigo, foi

investigado usando espectroscopia de absorção no infravermelho de picosegundo a fim de discutir a questão da transferência de próton no índigo. Os autores não encontraram evidências de ESIPT, uma vez que o modo de estiramento O-H (3200 cm^{-1}) não foi detectado, o estiramento N-H sofreu um deslocamento de 40 cm^{-1} para menor número de onda e nenhuma variação foi observada para o modo de estiramento C=O (1640 cm^{-1}).

Nos resultados aqui reportados, é possível notar que as bandas envolvendo as vibrações C=O e N-H no estado eletrônico excitado (e também no estado fundamental em 1630 e 1390 cm^{-1}) têm dois tempos de vida. Há duas possíveis explicações para a presença do tempo de vida mais curto (3 ps): este tempo poderia estar associado com a transferência de próton formando o mono-enol ou poderia ser resultado de resfriamento vibracional, como também observado por TA. O tempo de vida mais longo é atribuído ao decaimento para o estado eletrônico fundamental, de acordo com os resultados de TA e também com o mecanismo proposto na literatura (YAMAZAKI, S., ET AL., 2011).

O processo de ESIPT tem sido amplamente estudado para as moléculas de 2-(2'-hidróxifenil) benzotiazol (HBT) (ELSAESSER, T. E KAISER, W., 1986; RINI, M., ET AL., 2003) e 10-hidróxibenzo[h]quinolona (10 HBQ) (CHOU, P.-T., ET AL., 2001; TAKEUCHI, S. E TAHARA, T., 2005) usando TRIR e TA com resolução de femtosegundos, assim como cálculos teóricos (BARBATTI, M., ET AL., 2009). A detecção da banda em 1530 cm^{-1} , a qual foi atribuída ao estiramento C=O da forma ceto* no estado S_1 , é uma indicação que a transferência de próton está ocorrendo na molécula de HBT (RINI, M., ET AL., 2003). Nos espectros TRIR do índigo uma banda em 1530 cm^{-1} foi também observada e atribuída ao estiramento C=O no estado excitado devido à semelhança com a estrutura da molécula HBT. Na molécula de índigo há duas possibilidades de transferência de próton, entretanto, apenas uma parece viável energeticamente de acordo com resultados de cálculos teóricos (YAMAZAKI, S., ET AL., 2011), levando à formação do mono-enol. Desta maneira, uma ligação C=O permanece inalterada, a

qual é responsável pela banda em 1530 cm^{-1} . Recentes estudos usando laser pulsado com sub 5 fs de resolução temporal de índigo carmim mostraram que a ESIPT acontece muito rápido (270 fs) e os autores observaram vibrações O-H, C-O e C=O características do mono-enol (IWAKURA, I., ET AL., 2009). A resolução temporal nos experimentos aqui realizados (150 fs) não permite a observação deste tempo de vida muito curto. O baixo rendimento quântico da emissão por fluorescência observada para o índigo (0,0023) é também usado como evidência que ESIPT está ocorrendo e suprimindo o caminho via emissão de radiação para a volta ao estado fundamental (RONDAO, R., ET AL., 2012). Após a ESIPT, o mono-enol volta ao estado fundamental através de intersecção cônica, como evidenciado por cálculos teóricos (YAMAZAKI, S., ET AL., 2011).

Baseado nos resultados de TA e TRIR aqui reportados, os processos fotoquímicos que ocorrem para o índigo foram propostos e mostrados na Figura 43.

Figure 43. Mecanismo proposto para a fotoquímica do índigo de acordo com os resultados aqui obtidos.

Os resultados aqui obtidos para a fotoquímica do índigo podem contribuir no entendimento da fotoestabilidade deste corante através da análise direta deste corante, uma vez que os estudos encontrados na literatura apenas apresentam resultados para os derivados de índigo, devido à maior facilidade de manuseio.

4.2.1. Índigo em Paligorsquita

A síntese dos compostos de índigo com paligorsquita pelo método de redução por glicose proposto por Litmann (LITTMANN, E. R., 1982) e também por ditionito de sódio, usado no processo de tingimento de tecidos com índigo, não resultaram na formação de um composto estável com as características do pigmento azul Maia. O procedimento no qual os simulantes do azul Maia são formados é por via seca, através do aquecimento da mistura dos sólidos após a maceração (ARNOLD, D. E., ET AL., 2008). Os compostos de índigo com paligorsquita (ind+pali) assim preparados foram caracterizados por espectroscopia de absorção no UV-VIS-NIR, ATR-FTIR, espectroscopia Raman, análise térmica (TGA e DSC), XRD e análises de isotermas de adsorção de N₂. Os resultados de absorção no UV-VIS-NIR por reflectância difusa do índigo sólido, da argila pura, da mistura inicial e das misturas aquecidas a 90, 130, 170, 200, 220, 250, 300, 330 e 400 °C após a extração do excesso do corante com DMF estão mostrados na Figura 44.

Figura 44. Espectro de absorção no UV-VIS por refletância difusa de (a) paligorsquita pura (roxo), índigo puro (azul), ind+pali mistura inicial macerada (vinho) e ind+pali com aquecimento a 90 °C (vermelho), 130 °C (turquesa), 170 °C (marinho), 200 °C (preto) e 220 °C (verde) e de (b) ind+pali aquecidos a 250 °C (azul), 300°C (vermelho), 330°C (verde) e 400°C (preto).

Um deslocamento do máximo da banda de absorção no visível da mistura após o aquecimento é observado (667 nm) quando comparado com o espectro da mistura inicial (655 nm), o qual é igual ao do corante puro. Tal deslocamento está de acordo com resultados reportados na literatura (LEONA, M., *et al.*, 2004) e é um dos fatores responsáveis pela alteração da cor. O máximo da banda de absorção do índigo no visível depende da constante dielétrica do solvente (HAUCKE, G. E GRANESS, G., 1995). Considerando o máximo de absorção em 600 nm para o CHCl_3 e 620 nm para o DMSO que tem constante dielétrica igual a 4,81 e 46,7, respectivamente, é razoável pensar que em água, que apresenta constante dielétrica 80, o índigo estaria absorvendo em comprimentos de onda maiores. Este corante não é solúvel em água e é difícil confirmar tal comportamento, porém seria compatível com o

ambiente hidrofílico encontrado dentro do microporo da argila. Este ponto será melhor discutido adiante após a discussão das demais análises realizadas para os compostos de índigo com paligorsquita.

Outros fatores como a presença de uma banda pouco intensa em torno de 490 nm e a diminuição do ombro em 550 nm também contribuem para que a coloração do composto passe de azul escuro para um azul-esverdeado (REINEN, D., ET AL., 2004). A banda em 490 nm aumenta de intensidade com o aumento da temperatura de aquecimento e a variação da intensidade em relação à banda em 667 nm com a temperatura até 250 °C tem um perfil sigmoide, como observado na Figura 45.

Figura 45. Variação da intensidade relativa da banda em 490 nm com a temperatura para as amostras de ind+paly após aquecimento e extração com DMF.

O perfil encontrado para a variação da intensidade da banda em 490 nm mostra que ocorre uma intensificação com o aumento da temperatura. Este aumento de intensidade da banda está associado à saída de água coordenada da argila, que começa a ser liberada em

torno de 170 °C, próximo ao ponto de inflexão da curva (160 °C) e a razão da intensidade das bandas (490 e 667 nm) atinge um valor máximo próximo à temperatura na qual a saída de água coordenada é máxima (212 °C). A banda em 490 nm foi tentativamente atribuída a uma banda de transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ (HOMO-1 $\rightarrow$ LUMO) não permitida simetria na molécula isolada, observada apenas em cálculos teóricos (470 nm) (SERRANO-ANDRÉS, L. E ROOS, B. O., 1997). Esta banda pode ser observada também nos espectros do índigo em solução de DMF e DMSO (vide Figura 30a) com baixa intensidade, indicando que quando a molécula encontra-se solvatada esta banda passa a ser permitida e pode ser observada com baixa intensidade. Conforme a água coordenada é perdida (T acima de 170 °C) a estrutura da molécula fica mais distorcida e banda em 490 nm vai aumentando de intensidade relativa até 220 °C.

Resultados de cálculos teóricos (TD-DFT) realizado por Tilocca e Fois (TILOCCA, A. E FOIS, E., 2009) mostram que o índigo pode formar complexo diretamente com o cátion metálico da borda após a saída de água coordenada da estrutura da argila. Este aspecto será mais bem detalhado adiante. Alguns trabalhos na literatura atribuem banda em 490 nm a presença da espécie oxidada do índigo, o dehidroíndigo, o qual apresenta coloração amarela em solução (RONDAO, R., *ET AL.*, 2010). A contribuição desta espécie tem sido investigada em diversos estudos na literatura (DOMENECH, A., *ET AL.*, 2006) e foi também objeto de investigação desta Tese.

Em temperaturas acima de 300 °C, uma banda próxima a 800 nm começa a aparecer, que pode ser atribuída a espécies degradadas, até a decomposição completa que ocorre em 400 °C. Na região do UV (345 nm), um deslocamento batocrômico de 20 nm é observado na banda atribuída a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ do orbital HOMO-2 $\rightarrow$ LUMO do índigo (SERRANO-ANDRÉS, L. E ROOS, B. O., 1997), indicando que o orbital LUMO está sendo mais estabilizado ou que o o HOMO-2 está sendo desestabilizado pelo microambiente da argila.

Para melhor descrever a alteração de cor observada com a temperatura de aquecimento, um programa de conversão do espectro de absorção no UV-VIS para coordenadas em espaço de cor foi utilizado através do programa Color cedido pelo Professor Erick Bastos (IQUSP). O espaço de cor utilizado foi o CIELAB (CIE – *Commission Internationale de l'Éclairage*) na qual as cores são descritas por luminosidade L^* , coordenada a^* (conteúdo de vermelho a verde) e coordenada b^* (conteúdo de amarelo a azul) ([HTTP://WWW.MAXWELL.VRAC.PUC-RIO.BR/9324/9324_3.PDF](http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/9324/9324_3.pdf)). Os resultados obtidos para os compostos de ind+pali após o aquecimento a 90, 130, 170, 200, 220 e 250 °C antes e após a extração com DMF estão mostrados na Figura 46 juntamente com o círculo de cores na qual o espaço CIELAB é descrito. Na mesma foi colocado também o gráfico da razão entre os parâmetros das coordenadas a^* e b^* em função da temperatura. Quanto mais negativo o valor da coordenada b^* mais azul será a coloração e quanto mais negativo o da coordenada a^* mais verde será a coloração da amostra. Desta forma, a razão a/b mostra a tendência da coloração ficar verde.

Figura 46. (a) parâmetros obtidos através da análise no programa *Color* dos espectros UV-VIS da pali (quadrado) e dos compostos de ind+pali mistura inicial e após

aquecimento antes (triângulos) e após a extração com DMF (círculos) usando o espaço de cores CIELAB e (b) gráfico da razão dos parâmetros das coordenada a^* e b^* para a mistura inicial e as amostras aquecidas em várias temperaturas após a extração do excesso do índigo com DMF (exceto para a mistura inicial – $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Os resultados obtidos com o programa *Color* se mostraram satisfatórios para descrever a coloração real de cada composto. É possível observar a tendência das amostras de ficarem mais esverdeadas com o aumento da temperatura de aquecimento, o que está de acordo também o aumento da intensidade da banda em 490 nm nos espectros UV-VIS. Além disso, é possível observar que a coloração da amostra aquecida a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ antes da extração com DMF não se altera significativamente. Isso ocorre porque nessa temperatura grande parte do índigo não interage fortemente com a pali, sendo extraído após tratamento com DMF, deixando a amostra com coloração azul esverdeada. A mistura inicial tem coloração muito semelhante ao da argila pura após a extração com DMF, como evidenciado na Figura 42a, concordando com a perda total de corante após a extração com solvente.

A fim de calcular a concentração de corante perdida nas extrações e avaliar o quanto fica retido na superfície da argila após o aquecimento a diferentes temperaturas, a concentração de índigo no sobrenadante de cada lavagem foi acompanhada por absorção no UV-VIS, e a extração foi feita até que o sobrenadante se tornasse incolor. O cálculo foi realizado através da medida da intensidade da banda em 610 nm do índigo em DMF e desta forma foi calculada a porcentagem em massa de corante perdida com a extração (Tabela 7).

Tabela 7. Cálculo da porcentagem em massa de índigo perdida nos compostos de ind+pali após a extração com DMF.

Temperatura / °C	% em massa de índigo
mistura inicial	1,22
90	0,78
130	0,34
170	0,21
200	0,12
220	0,05
250	0,04

Lembrando que a porcentagem em massa de índigo inicial na mistura é sempre da ordem de 1%, o valor obtido para a mistura inicial (antes do aquecimento) está de acordo com a perda total de coloração do sólido após a extração com solvente. Após o aquecimento é observado que a quantidade de índigo que é extraída com DMF diminui com o aumento da temperatura. Estes resultados indicam que o aumento da temperatura favorece a interação e/ou aumenta a quantidade de índigo que interage fortemente com a argila. Além disso, os resultados até aqui reportados mostram que esta interação está associada à saída das moléculas de água zeolítica (T entre 70 e 150 °C) e à saída de moléculas de água coordenada (T entre 170 °C e 250 °C).

A fim de avaliar a estrutura do índigo quando interage paligorsquita, os compostos foram estudados por espectroscopia vibracional (Raman e infravermelho). Nos resultados de espectroscopia de absorção no infravermelho, empregando a técnica de ATR, pouca informação é obtida sobre a estrutura do corante devido à presença das bandas intensas características da argila, como observado na Figura 47. Contudo, na região de 1200 a 1600 cm^{-1} (Figura 47B) é possível observar algumas bandas do corante, mesmo com baixa intensidade.

Figura 47. (A) Espectros ATR-FTIR de pali (mostarda), ind+pali (marinho), ind+pali aquecidos a 90 °C (preto), 130 °C (verde), 170 °C (azul), 200 °C (turquesa), 220 °C (vinho) e 250 °C (vermelho). A figura (b) mostra os espectros na região de 1200-1600 cm^{-1} incluindo o espectro do índigo (roxo).

A partir dos resultados de espectroscopia de absorção no infravermelho obtido por ATR, observa-se que o espectro da mistura inicial é semelhante ao do índigo puro, indicando que a estrutura do corante não é afetada significativamente pela maceração. No entanto, após o aquecimento alterações nas posições das bandas, bem como nas intensidades relativas são observadas. A banda característica de deformação angular N-H (1390 cm^{-1}) sofre um deslocamento para maiores números de onda (1414 cm^{-1}), o qual é ainda mais evidente nos espectros das misturas aquecidas a temperaturas maiores de 220 °C. Além disso, é possível observar alterações na posição e intensidade relativa das bandas em 1480 cm^{-1} e 1298 cm^{-1} características de $\nu \text{C}=\text{C}$ do anel aromático e $\delta \text{C-H}$, respectivamente. Estas alterações podem resultar da quebra da estrutura cristalina, onde há interações por ligações de hidrogênio e de van de Waals, para a formação do composto com a argila.

Nos espectros das misturas aquecidas acima de 300 °C (não mostrados) não é possível visualizar as bandas do corante, uma vez que este foi parcialmente degradado, concordando com os resultados de absorção no UV-VIS.

Com relação às bandas da argila, não são observadas alterações significativas com aquecimento até 250 °C. As argilas estão presentes em maior quantidade na mistura (99%) e desta maneira sua estrutura não está sendo afetada significativamente pela presença do corante.

A espectroscopia Raman é bastante importante na análise de compostos com as argilas, uma vez que estas não apresentam alta seção de choque para o espalhamento Raman, facilitando a visualização das bandas do corante, especialmente quando se usa um comprimento de onda que seja próximo a uma banda de absorção eletrônica altamente permitida do corante, onde ocorre o efeito de intensificação dos modos vibracionais envolvidos na transição eletrônica, no conhecido efeito Raman ressonante (EFREMOV, E. V., ET AL., 2008). Os espectros Raman da mistura inicial e aquecida a 90, 130, 170, 200, 220 e 250 °C foram obtidos utilizando comprimentos de onda de 632,8 e 457,9 nm (Figura 48) os quais estão em condição de ressonância com as bandas de absorção eletrônica em 667 e 490 nm, respectivamente. O espectro Raman da argila pura não foi incluído na Figura, pois apresenta apenas um fundo de luminescência e nenhuma banda Raman é observada em 632,8 nm e 457,9 nm.

Figura 48. Espectros Raman utilizando $\lambda_0 = 632,8$ nm e 457,9 nm de índigo (roxo), ind+pali (marinho), ind+pali aquecidos por 2 h a 90 °C (preto), 130°C (verde), 170 °C (azul), 200 °C (turquesa), 220 °C (vinho) e 250 °C (vermelho). Todos os espectros tiveram linha base corrigida.

O espectro Raman da mistura inicial, o qual é bastante similar ao índigo puro na fase sólida, obtidos em 632,8 nm apresenta um grande fundo de luminescência o que dificulta a visualização das bandas Raman, fazendo-se necessário a correção da linha base. Vale a pena ressaltar que os espectros obtidos das misturas ind+pali após o aquecimento não apresentam luminescência tão grande quanto à do índigo puro e da mistura inicial. A partir dos espectros com linha base corrigida, apresentados na Figura 48, é possível observar alterações significativas no perfil dos espectros das misturas aquecidas quando comparadas com a mistura inicial. Essas alterações, entretanto, são diferentes para cada comprimento de onda, principalmente com relação às intensidades relativas das bandas, como esperado para o efeito Raman ressonante em diferentes comprimentos de onda. As alterações, no entanto, são diferentes das observadas para o índigo puro, como é o caso da presença da banda em 1595 cm^{-1} , que apresenta intensidade relativa maior no espectro obtido em 457,9 nm. A atribuição

das bandas vibracionais (Raman e infravermelho) do índigo e do sistema ind+pali após aquecimento está mostrada na Tabela 8.

Tabela 8. Atribuição das principais bandas observadas nos espectros ATR e Raman (632,8 e 457,9 nm) do índigo puro de acordo com Tatsch e Schrader (TATSCH, E. E SCHRADER, B., 1995) e da mistura após aquecimento. As intensidades estão de acordo com os espectros obtidos em 632,8 nm.

ATR-FTIR (posição em cm^{-1})		Raman (posição em cm^{-1})		Atribuição
<u>Índigo puro</u>	<u>Ind+pali aquecido</u>	<u>Índigo puro</u>	<u>Ind+pali aquecido</u>	
3266 (s)	3273 (w)	-	-	ν (N-H)
-	-	1700 (w)	1680 (w)	ν (C=O)
1630 (vs)	1620 (s)	-	-	ν (C=O)
1610 (s)	-	1628 (w)	1633 (m)	ν (C=C) _{anel} / δ (C-H)
-	-	-	1595 (s) [*]	ν (C=C) / δ (C-H) / ν (C=O)
1584 (m)	-	-	-	ν (C=C) _{anel} + δ (C-H)
-	-	1582 (s)	-	ν (C=C) / ν (C=O)
-	-	-	1574 (s)	ν (C=C) / ν (C=O)
-	-	1572 (s)	-	ν (C=C) _{anel}
1480 (m)	1489 (m)	1482 (vw)	1492 (w)	ν (C-C) _{anel} / δ (C-H)
1460 (s)	1462 (w)	1460 (w)	1465 (w)	ν (C=C) _{anel}
-	-	-	1420 (w/m [*])	δ (N-H)
1390 (m)	1414 (m)	-	-	δ (N-H)
-	-	-	1380 (m)	δ (N-H)
-	-	1365 (m)	1362 (m)	δ (N-H)
1316 (s)	1327 (vw)	1310 (w/m [*])	1316 (m)	ν (C-C) _{anel}
1297 (m)	1305 (m)	-	-	δ (C-H)
1256 (vw)	-	1250 (m)	1250 (m)	δ (C-H) / δ (C=O)
1220 (vw)	-	1225 (w)	1216 (w)	δ (C-H) / ν (C-N)

		1145 (w)	1149 (w)	δ (C-C)
	-	1095 (w)	1106 (w)	δ (C-NH-C)
1066 (vs)	-	-	-	δ (C-NH-C)
	-	674 (w)	672 (w)	δ (C-C)
637 (m)	-	634	-	δ (N-H)
	-	598 (m)	598 (w)	δ (C=O), δ (C-H), δ (C-NH-C)
541 (sh)	-	543 (m)	552 (m)	δ (C=C-CO-C)
-	-	250 (m)	258 (w)	δ (C-C=C)

vw = muito fraca, w = fraca, m = média, s= forte e vs = muito forte. O asterisco indica que a intensidade mencionada se refere ao espectro obtido em 457,9 nm.

Como já mencionado, os espectros Raman do índigo sólido e da mistura de ind+pali sem aquecimento são bastante semelhantes utilizando ambos os comprimento de onda e, portanto, as alterações observadas referem-se à mistura antes e depois do aquecimento (a extração com DMF não altera os espectros Raman das amostras). As principais alterações observadas são: (i) coalescência das bandas em 1572 e 1582 cm^{-1} para uma única banda em 1574 cm^{-1} , (ii) deslocamento das bandas em 543, 1095, 1482 e 1700 cm^{-1} para 552, 1106, 1492 e 1680 cm^{-1} respectivamente, (iii) aparecimento das bandas em 1380, 1420 e 1595 cm^{-1} , e (iv) aumento da intensidade relativa das bandas em 543 e 1628 cm^{-1} .

A coalescência das bandas em 1572 e 1582 cm^{-1} foi também observada por outros autores na literatura (GIUSTETTO, R., *ET AL.*, 2005; LEONA, M., *ET AL.*, 2004; SÁNCHEZ DEL RÍO, M., *ET AL.*, 2009) e é atribuída a modificações na distribuição de carga da molécula de índigo durante a adsorção à paligorsquita junto com o desaparecimento do possível acoplamento vibracional devido à interação intermolecular entre as moléculas de índigo na célula unitária do corante puro (LEONA, M., *ET AL.*, 2004). A fim de avaliar este efeito, o espectro Raman do índigo foi obtido em solução de DMSO usando comprimento de onda próximo à banda de absorção do índigo (condição de ressonância) em 532 nm. O espectro foi também obtido em 785 nm, próximo da banda de absorção de dímeros e trímeros do índigo. Os espectros Raman

da solução, juntamente com o espectro UV-VIS da solução em DMSO estão mostrados na Figura 49.

Figura 49. Espectros (a) UV-VIS e (b) Raman usando comprimentos de onda em 532 e 785 nm da solução de índigo em DMSO (concentração de $\sim 10^{-4}$ mol/L).

O espectro Raman obtido em 532 nm mostra majoritariamente a contribuição do monômero, que absorve em 620 nm e, portanto, a banda na região de 1570 cm^{-1} aparece como uma única banda com máximo 1579 cm^{-1} . Este perfil é semelhante ao observado para o espectro de índigo na paligorsquita após aquecimento. É possível observar também a partir do espectro UV-VIS a presença da banda espécies agregadas na solução do índigo em 705 nm. Usando o comprimento de onda em 785 nm, condição ressonância com a banda das espécies agregadas, as duas bandas em 1582 e 1572 cm^{-1} são observadas, confirmando que a separação das bandas é originada de interações intermoleculares (ligação de hidrogênio e forças de van der Waals) entre as moléculas de índigo na fase sólida. Estes resultados indicam que o índigo na paligorsquita encontra-se na forma de monômero, o que pode ocorrer quando ele ocupa os microporos da argila. Estudos de isoterma de adsorção de N_2 foram realizados a fim de verificar a área do microporo e serão discutidos adiante.

O deslocamento das bandas em 1700 (ν C=O), 1095 (δ (C-NH-C)) e 543 cm^{-1} (δ (C=C-CO-C)), bandas estas associadas ao grupo cromofórico da molécula, indicam que a interação do corante com a argila pode estar ocorrendo através desse grupo ou que há a quebra das ligações de hidrogênio intramolecular, o que também afetaria as vibrações que envolvem essa porção da molécula.

O aparecimento das bandas em 1380 e 1595 cm^{-1} é atribuído na literatura (SÁNCHEZ DEL RÍO, M., *ET AL.*, 2009; WITKE, K., *ET AL.*, 2003) ao abaixamento de simetria da molécula de índigo, a qual sugere que a forte interação com a estrutura da matriz promove uma mudança na planaridade do corante. O abaixamento da simetria da molécula faria com que as bandas ativas no Raman (todas são modos A_g e B_g na simetria C_{2h}) (TATSCH, E. E SCHRADER, B., 1995) incluísse modos vibracionais B_u que passariam a ser ativos no Raman na nova simetria, como é o caso da banda em 1380 cm^{-1} , atribuída à deformação N-H, modo de simetria B_u , ativa no infravermelho e não ativa no Raman da molécula do índigo puro (SÁNCHEZ DEL RÍO, M., *ET AL.*, 2009). A origem da banda em 1595 cm^{-1} é vagamente atribuída na literatura a um modo de combinação $A_g + B_u$ (WITKE, K., *ET AL.*, 2003), também de acordo com a teoria do abaixamento da simetria da molécula de índigo. Porém, nem todas as bandas B_u são observadas nos espectros Raman. Dessa forma, outras considerações que podem não estar associadas com a perda da planaridade da molécula devem ser levadas em conta na alteração dos espectros Raman, como as mudanças observadas também no espectro UV-VIS, causadas pela energia dos estados HOMO e LUMO.

A hipótese do abaixamento de simetria não fornece informações com relação à natureza da interação entre o corante e a argila. Além disso, a banda em 1595 cm^{-1} apresenta maior intensidade relativa no espectro obtido em 457,9 nm, indicando que ela está de alguma forma relacionada com a transição eletrônica em 490 nm. As bandas em 1380 e 1595 cm^{-1} poderiam estar ligadas à formação de ligações de hidrogênio com a água coordenada na

estrutura da argila (DEJOIE, C., *ET AL.*, 2011; GIUSTETTO, R., *ET AL.*, 2005) e/ou formação direta de um complexo com os íons Mg^{2+} e Al^{3+} da borda dentro dos microporos (TILOCCA, A. E FOIS, E., 2009).

A formação de ligações de hidrogênio poderia ser evidenciada através de mudanças nas bandas de absorção no infravermelho da água coordenada, porém, a argila está em maior concentração (99%) o que dificulta a observação dos sítios que interagem com o corante e, portanto, nenhuma alteração significativa é observada nos espectros ATR-FTIR da argila aqui obtidos (mostrados na Figura 41). Estudos reportados na literatura de desidratação (a 200 °C e vácuo) e reidratação da argila pura e em mistura com índigo através de medidas de absorção no infravermelho mostram alterações nas bandas atribuídas à $\delta(H_2O)$ (1620 cm^{-1}) e $\nu(H_2O)$ ($3400 - 3700\text{ cm}^{-1}$) da água coordenada, evidenciando a formação de ligação de hidrogênio com a molécula de índigo (GIUSTETTO, R., *ET AL.*, 2005). O deslocamento da banda atribuída ao estiramento C=O dos espectros Raman de 1700 para 1680 cm^{-1} indicam que a interação por ligação de hidrogênio com a matriz inorgânica envolve o grupo C=O. A banda de deformação N-H (1390 cm^{-1}) observada no espectro ATR-FTIR sofre um deslocamento para maior número de onda (1413 cm^{-1}), o que concorda com a quebra da ligação de hidrogênio intramolecular uma vez que o grupo C=O está menos disponível (por estar interagindo com a água coordenada da argila através ligação de hidrogênio) reforçando assim a ligação N-H.

Após o início da saída de água coordenada (170 °C), como já mencionado, acredita-se que o índigo interaja diretamente com o metal (Mg^{2+} e Al^{3+}) das bordas. O efeito da coordenação do índigo ao metal foi avaliado através de estudos por SERRS (*Surface Enhanced Resonance Raman Spectroscopy*) em coloide de prata e superfície de cobre. A formação de complexos de índigo com metais é difícil pelo fato do corante ser insolúvel em água e de apresentar ligação de hidrogênio intramolecular bastante forte nos sítios de coordenação (C=O e N-H) da molécula (BRODE, W. R., *ET AL.*, 1954). Duas tentativa de

contornar esses problemas foram a preparação de complexos de índigo carmim (IC) com cobre e a obtenção dos espectros SERS do índigo. Neste último caso sabe-se que a metalação do adsorbato é um evento relativamente comum em corantes (CAÑAMARES, M. V., *ET AL.*, 2004). Os resultados de SERS do índigo em coloide de Ag e superfície ativada (através do ataque com HNO_3) estão mostrados na Figura 50.

Figura 50. Espectros Raman de índigo (preto) obtido em $\lambda_0 = 785 \text{ nm}$, espectros SERRS de índigo em coloide de Ag (vermelho) e superfície de Cu (marinho) e espectro Raman de ind+pali aquecido a 250°C por 2 h (verde) obtidos em $\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$. Os espectros em (b) mostram a região de $1200\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$, onde foi acrescentado o espectro de ind+pali aquecido a 250°C obtido em $457,9 \text{ nm}$ (azul).

Os espectros SERRS de índigo em coloide de Ag obtidos nesse trabalho apresentam diferenças significativas com os encontrados na literatura (BRUNI, S., *ET AL.*, 2011; SHADI, I. T., *ET AL.*, 2003). Alguns estudos mostram resultados SERRS para índigo, mas muito provavelmente se referem a índigo carmim (MIN, E. S., *ET AL.*, 2002). Em alguns estudos o

índigo é previamente tratado com ácido sulfúrico para gerar o índigo carmim e assim obter o espectro SERRS na forma de um composto solúvel (OAKLEY, L. H., ET AL., 2012). Embora os espectros Raman desses corantes sejam semelhantes, os espectros SERRS podem apresentar mudanças significativas devido ao efeito dos volumosos grupos sulfonato na adsorção e, portanto não podem ser comparados facilmente. Existem vários fatores que podem influenciar as mudanças observadas no espectro do índigo quando ele está na presença do coloide, além da intensificação devido aos plasmons gerados pela superfície das nanopartículas do metal. Sabe-se que Ag se liga preferencialmente a grupos contendo nitrogênio (SHOEIB, T., ET AL., 2001) do que oxigênio, pois o nitrogênio é um átomo mais mole e, portanto, uma base mais forte. Assim, uma das contribuições para tamanha discrepância entre os espectros SERRS em Ag e Raman é o fato a molécula do corante estar se ligando à Ag através do átomo de N quebrando a simetria da molécula, fazendo com que modos proibidos no Raman da molécula isolada sejam agora ativos no SERRS, como é o caso das bandas em 1125, 1295, 1390 e 1613 cm^{-1} que são ativas no infravermelho e aparecem no espectro SERRS em coloide de Ag. No caso do SERRS em Cu essa adsorção não é tão pronunciada e por isso as bandas não se alteram significativamente, apesar de novas bandas serem observadas. Não há estudos SERRS de índigo utilizando superfície de Cu na literatura. Comparando os espectros SERRS obtidos em cobre com o espectro do composto ind+pali aquecido a 250°C por 2h, temperatura na qual a água coordenada sai e há a possibilidade de formar complexo, é possível observar algumas semelhanças, como o deslocamento das bandas em 1700 (ind) para 1680 (SERS em cobre) e 543 cm^{-1} (ind) para 552 cm^{-1} (SERS em cobre e prata), o aparecimento da banda em 1595 cm^{-1} no espectro e o aumento da intensidade da banda em 1634 cm^{-1} . As semelhanças com o espectro SERRS em cobre com o sistema ind+pali foi também confirmado para o complexo de IC com cobre (IC_Cu) e os espectros deste composto obtidos em 647 e 457,9 nm estão mostrados na Figura 47.

Figura 51. Espectros Raman do complexo de IC_Cu obtidos em $\lambda_0=647$ nm e $\lambda_0=457,9$ nm.

Os espectros mostram que há uma variação de intensidade relativa significativa das bandas Raman quando os espectros são obtidos nos diferentes comprimentos de onda. Apesar das variações nos espectros relacionadas com o fato do complexo ser de IC, é possível comparar os resultados de Raman dos compostos com índigo. A banda observada em 1605 cm^{-1} apresenta maior intensidade em $457,9\text{ nm}$, o que concorda com o comportamento observado para a banda em 1595 cm^{-1} no sistema de índigo com a paligorsquita. Resultados de cálculos teóricos para um complexo de índigo com Al^{3+} mostram além da banda em 665 nm , a presença de uma banda de absorção no UV-VIS em ca. de 450 nm (TILOCCA, A. E FOIS, E., 2009), a qual poderia estar relacionada com a banda em 490 nm observada no espectro UV-VIS dos compostos de ind+pali, que aumenta de intensidade com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura favorece a saída da água coordenada, deixando o espaço para o índigo coordenar ao metal.

Neste mesmo trabalho realizado por Tilocca e Foïs (TILOCCA, A. E FOIS, E., 2009) é endereçada também a questão da formação de espécies oxidadas, como dehidroíndigo (DHI) e isatina, para os espectros UV-VIS do pigmento azul Maia e os cálculos mostram a presença de uma banda de absorção em 450 nm referente ao DHI (TILOCCA, A. E FOIS, E., 2009). A hipótese da formação de DHI tem sido motivo de grande discussão na literatura (DOMÉNECH-CARBÓ, M. T., ET AL., 2014; TSIANTOS, C., ET AL., 2014) e por isso, este corante foi sintetizado a fim de verificar a sua contribuição para o pigmento azul Maia e examinar se as alterações observadas por espectroscopia vibracional e eletrônica podem estar associadas à presença desta espécie. A discussão do DHI e sua contribuição no pigmento azul Maia serão discutidas posteriormente no item dedicado à análise dessa espécie química.

O composto de ind+pali aquecidos à 130 °C por 2 h, temperatura na qual já se forma um composto com as características do azul Maia foi também avaliado por técnicas espectroscópicas de resolução temporal como absorção de transiente no UV-VIS (TA) e no infravermelho (TRIR). Os espectros obtidos por TA nos diferentes tempos de atraso entre o laser de bombeamento (700 nm) e o feixe de sondagem estão mostrados na Figura 52.

Figura 52. Espectros TA de ind+pali em dispersão de nujol em diferentes tempos de atraso de 1,2 a 2500 ps.

No caso do sistema ind+pali, a aquisição dos espectros mostrou-se bastante difícil devido ao espalhamento das partículas na suspensão, levando a uma baixa intensidade do sinal e introduzindo alguns artefatos nos espectros TA. Apesar da baixa qualidade dos dados, é possível observar uma banda de absorção transiente em 482 nm, que pode ser atribuída a uma transição $S_1 \rightarrow S_n$ do índigo dentro da argila, a qual sofre um deslocamento batocrômico quando comparado com a solução em DMSO (455 nm). Esta atribuição é plausível considerando o deslocamento observado para a absorção eletrônica do estado fundamental observada em 620 para a solução em DMSO e 670 na paligorsquita. A cinética da banda em 482 nm é mostrada na Figura 46b e um tempo de vida muito mais curto (4,4 ps) é obtido a partir do ajuste dos dados de decaimento, indicando um caminho de desativação muito mais eficiente quando o índigo interage com a argila. Até onde se sabe nenhum resultado de TA para o índigo imobilizado em argilas é reportado na literatura. Os espectros TA, entretanto, não apresentam informações estruturais sobre o estado eletrônico excitado e dessa forma as análises por TRIR podem ser mais interessantes na elucidação da fotoquímica do índigo interagindo com a argila.

Os espectros TRIR do sistema ind+pali foram obtidos a partir de um filme, preparado através da suspensão da mistura em tetraidrofurano (THF), usando laser de bombeamento em 600 nm. Os espectros na região de 1560-1680 cm^{-1} estão mostrados na Figura 53a. Nesta região é possível observar apenas uma absorção do estado fundamental (valores negativos de ΔOD) em 1620 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento C=O do índigo. A cinética de decaimento desta banda é mostrada na Figura 53b e o tempo de vida encontrado foi de 3,6 ps, significativamente mais curto que o encontrado para o índigo em solução de DMSO (ca. de 120 ps).

Figure 53. (A) Espectros TRIR do filme de ind+pali em diferentes tempos de atraso (de 0,3 a 2730 ps) na região de 1560-1680 cm^{-1} , $\lambda_{\text{ex}} = 600 \text{ nm}$. O espectro de absorção do estado fundamental foi também incluído (linha pontilhada) para fins de comparação. (B) Cinética de decaimento em 1620 cm^{-1} .

A banda de absorção do estado fundamental da argila em *ca.* de 1660 cm^{-1} é também observada no espectro da Figura 53a, apesar de a argila não estar sendo diretamente excitada. A banda em 1660 cm^{-1} , atribuída ao modo de deformação angular O-H das moléculas de água presente na argila, pode estar refletindo algum aquecimento local da argila promovido pela transferência de calor do índigo fotoexcitado para a argila. É possível que tal transferência de calor seja um caminho para o índigo liberar sua energia e retornar ao estado fundamental rapidamente. Este fato pode explicar a diminuição do fundo de luminescência observado nos espectros Raman das misturas após o aquecimento.

Os espectros na região de 1420-1520 cm^{-1} estão mostrados na Figura 54a e a cinética das bandas do estado fundamental em 1490 cm^{-1} é mostrada na Figura 54b.

Figure 54. (A) Espectros TRIR dos filmes de ind+pal em diferentes tempos de atraso na região de 1420-1520 cm^{-1} , $\lambda_{\text{ex}} = 600 \text{ nm}$. O espectro do estado fundamental foi incluído para fins de comparação (linha pontilhada). (B) Cinética de decaimento em 1490 cm^{-1} .

A partir dos espectros mostrados na Figura 50a, é possível observar duas bandas características da absorção do estado fundamental em 1490 e 1461 cm^{-1} atribuídas aos modos vibracionais $\delta(\text{C-H}) / \delta(\text{N-H})$ e $\nu(\text{CC})_{\text{ring}} / \delta(\text{C-H})$, respectivamente. A banda de absorção de transiente em 1475 cm^{-1} está provavelmente associada à banda em 1490 cm^{-1} . A cinética de decaimento das bandas em 1461 e 1475 cm^{-1} , não mostradas, estão de acordo com o observado para o decaimento da banda em 1490 cm^{-1} .

Os espectros TRIR na região de 1350-1430 cm^{-1} estão mostrados na Figura 55a e a cinética de decaimento da banda em 1387 cm^{-1} é apresentada na Figura 55b.

Figure 55. (a) Espectros TRIR do filme de ind+paly em diferentes tempos de atraso na região de 1350-1430 cm^{-1} , $\lambda_{\text{ex}} = 600 \text{ nm}$. O espectro do estado fundamental está incluído para fins de comparação (linha pontilhada). A banda em 1390 cm^{-1} observada no espectro é do DMF usado para a remoção do excesso de índigo. (b) Cinética de decaimento em 1387 cm^{-1} .

A banda observada em 1387 cm^{-1} é atribuída ao modo vibracional de deformação angular N-H do estado eletrônico excitado. Este valor está deslocado de 25 cm^{-1} em relação ao modo vibracional de deformação N-H no estado fundamental em 1413 cm^{-1} (cinética não mostrada). No caso do ind+pali, as posições das bandas estão em maior energia quando comparadas com o índigo em DMSO (1390 cm^{-1} e 1362 cm^{-1} para a absorção do estado fundamental e excitado, respectivamente). Este deslocamento indica que o grupo N-H interage fracamente com a argila enquanto o grupo C=O apresenta uma interação mais forte (deslocamento para menores energias).

Os espectros demonstram que é possível observar bandas do índigo no estado eletrônico fundamental e excitado do nos simulantes do azul Maia e a atribuição das bandas estão mostradas na Tabela 9.

Table 9. Atribuição dos modos vibracionais observados nos espectros TRIR do filme de ind+pali e os respectivos tempos de vida.

Posição / cm^{-1}	Função cinética	Tempo de vida / ps	Atribuição
1620	monoexponencial	$\tau = 3.6$	estado fundamental $\nu(\text{C}=\text{O})$
1490	monoexponencial	$\tau = 3.9$	estado fundamental $\delta(\text{C-H}) / \delta(\text{N-H})$
1475	monoexponencial	$\tau = 2.8$	^a estado excitado $\delta(\text{C-H}) / \delta(\text{N-H})$
1461	monoexponencial	$\tau = 3.8$	estado fundamental $\nu(\text{CC})_{\text{ring}} / \delta(\text{C-H})$
1413	monoexponencial	$\tau = 3.1$	estado fundamental $\delta(\text{N-H})$
1387	monoexponencial	$\tau = 2.7$	^a estado excitado $\delta(\text{N-H})$

Resumindo, a partir dos resultados de espectroscopia de resolução temporal aqui reportados foi possível observar: (i) um tempo de vida muito mais curto é encontrado quando índigo interage com a argila (3 ps) quando comparado com a solução em DMSO (120 ps); (ii) deslocamento nas bandas do estado fundamental (1413, 1461, 1490 e 1620 cm^{-1}) e o aparecimento de novas bandas no estado excitado (1387 e 1475 cm^{-1}) são observados; (iii) a partir do ajuste de curva das cinéticas de decaimento apenas um tempo de vida (decaimento monoexponencial) foi encontrado para todas as bandas nos espectros de ind+pali.

Análises de TA e TRIR de sistemas de índigo com argilas não são reportados na literatura e apenas um estudo de tioíndigo com paligorsquita através de medidas de fluorescência com resolução temporal foi encontrado (RONDÃO, R. E SEIXAS DE MELO, J. S., 2012), onde um tempo de vida muito menor foi calculado para o corante interagindo com a

argila (de 790 ps para 190 ps). Esse resultado é consistente com os dados aqui obtidos para o sistema ind+pali. O ambiente da argila estabiliza o estado eletrônico excitado (deslocamento batocrômico observado nos espectros UV-VIS), fazendo com que a intersecção cônica seja mais facilmente acessada. O tempo de vida de 3 ps é compatível com os resultados de índigo carmim em água (NAGASAWA, Y., *ET AL.*, 2004), ambiente similar ao encontrado dentro nos nanoporos da argila. Assim, a intercalação com a paligorsquita fornece uma rota mais eficiente para o relaxamento de energia a partir dos estados eletrônicos excitados devido à sua interação com as moléculas de água dentro nos canais da argila. Esta teoria é consistente com o observado para a formação de ligação de hidrogênio com a água coordenada (GIUSTETTO, R., *ET AL.*, 2005).

O curto tempo de vida encontrado para o estado excitado do índigo dentro da argila pode explicar a alta fotoestabilidade do corante após a intercalação. Tempos de vida similares são observados para as moléculas presentes no DNA (SATZGER, H., *ET AL.*, 2006) e a melanina (GAUDEN, M., *ET AL.*, 2008), as quais são conhecidas pela alta fotoestabilidade. Além disso, os resultados TRIR permitem a observação clara dos modos vibracionais do estado fundamental presentes no espectro no infravermelho sem a interferência das bandas da argila, tais como o deslocamento da banda $\nu(\text{C=O})$ de 1630 cm^{-1} (índigo) para 1620 cm^{-1} (ind+pali), que nos espectros FTIR estão sobrepostas às bandas de deformação O-H da argila.

Com relação à transferência de próton no estado eletrônico excitado (ESIPT), observada para o índigo, nenhuma evidência desta transferência foi encontrado no sistema com a argila, o que pode ser resultado do fato de o grupo C=O estar associado à água coordenada e, portanto não disponível para receber o próton no nitrogênio, não havendo a possibilidade da formação da espécie mono-enol.

Com relação às amostras aquecidas a temperaturas acima de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$, como observado por absorção no UV-VIS e no infravermelho, os resultados de espectroscopia Raman

confirmam que o corante sofre alteração significativa na estrutura com aquecimento acima de 300 °C (espectros não mostrados) até a decomposição em 400 °C (espectros não mostrados), compatível com a temperatura de decomposição do índigo em 390 °C. A argila, entretanto, pode sofrer alterações com aquecimento e as possíveis mudanças estruturais com aquecimento até 400 °C foram avaliadas por XRD e os resultados estão mostrados na Figura 56.

Figura 56. XRD de pali pura (vermelho), ind+pali mistura inicial (azul) e ind+pali após aquecimento por 2 h a 130 °C (preto), 200°C (marinho), 300 °C (roxo) e 400 °C (verde).

A partir do XRD não é possível obter informações sobre o corante, uma vez que se observa majoritariamente o padrão de difração da argila pura, que está em quantidades muito maiores que o índigo. Com o aquecimento até 300 °C, nenhuma alteração significativa é observada no padrão de difração quando comparado com o da argila pura. Alguns estudos de XRD na literatura mostram que há uma pequena redução do parâmetro cristalino a da célula unitária da argila no intervalo de 70 °C – 130 °C (SÁNCHEZ DEL RÍO, M., *ET AL.*, 2009). Esses resultados, entretanto, foram realizados *in situ* durante o aquecimento, diferente do aqui

obtido, que foi realizado depois do aquecimento e possível reidratação. Após aquecer a 400 °C é possível observar algumas alterações no XRD especialmente com relação à intensidade relativa e posição do pico de reflexão 110, que está relacionado com os microporos. A 400 °C a argila termina de perder toda sua água coordenada (GUGGENHEIM, S. E VAN GROOS†, A. F. K., 2001) e começa a desidroxilação e, portanto, espera-se que ocorram mudanças na estrutura da argila nessa temperatura.

A análise termogravimétrica (TGA), isoterma de adsorção de N₂ e microscopia eletrônica de varredura, reportadas a seguir foram realizadas para as amostras aquecidas a 130 °C. Os compostos de índigo com paligorsquita, mistura inicial e aquecida a 130 °C, foram analisados por TGA acoplada a um espectrômetro de massa e a Figura 57 mostra os resultados obtidos em atmosfera de N₂.

Figura 57. Derivada primeira da curva termogravimétrica (DTG) da paligorsquita pura, ind+paly mistura inicial e após aquecimento a 130°C por 2 horas e extração com DMF. As análises foram conduzidas em atmosfera de N₂.

A curva DTG (derivada primeira da TG) da paligorsquita pura mostra 3 principais perdas de massa máxima em 93 °C, 212 °C e 442 °C, como observado na Figura 57 e as

respectivas porcentagens de perda de massa estão mostradas na Tabela 10, juntamente com os resultados dos compostos de ind+pali antes e após o aquecimento.

Tabela 10. Dados de análise térmica acoplada a análise de massas (m/z) para a paligorsquita pura e para as amostras de ind+pali antes e após o aquecimento. As razões m/z encontradas de 18 e 44 referem-se a água e CO₂, respectivamente.

Amostra	Faixa de temperatura /°C	Variação da massa	m/z
pali pura	30 – 150	$\Delta m = (100-93,4) = 6,6 \%$	18
	150 – 280	$\Delta m = (93,4-89,8) = 3,6 \%$	18
	280 – 572	$\Delta m = (89,8-84,7) = 4,9 \%$	18
	572 – 1000	Massa residual = 83,4 %	-
ind+pali mistura inicial	30 – 150	$\Delta m = (100-95,3) = 4,7 \%$	18
	150 – 280	$\Delta m = (95,3 - 92,8) = 2,5 \%$	18
	280 - 572	$\Delta m = (92,8 - 88) = 4,8 \%$	44 e 18
	572 – 1000	Massa residual = 85,8 %	-
ind+pali 130°C	30 – 150	$\Delta m = (100-94,3) = 5,7 \%$	18
	150 – 280	$\Delta m = (94,3-91,1) = 3,2 \%$	18
	280 – 490	$\Delta m = (91,1-86,4) = 4,7 \%$	18
	700 – 1000	Massa residual = 83,8 %	-
ind+pali 130°C DMF	30 – 190	$\Delta m = (100-96,6) = 3,4 \%$	18
	190 – 280	$\Delta m = (96,6-94,8) = 1,8 \%$	18
	280 – 490	$\Delta m = (94,8-88,6) = 6,2 \%$	44 e 18
	490 – 700	$\Delta m = (88,6-85) = 3,6 \%$	44 e 18
	700 – 1000	Massa residual = 83,5 %	-

É possível observar algumas diferenças importantes quando o DTG e as porcentagens de perdas de massa da argila pura são comparados com as das misturas. Os resultados observados na Figura 57 e na Tabela 10 mostram que o DTG da mistura inicial e também após o aquecimento a 130 °C são semelhantes ao da argila pura, sendo observada uma diminuição da perda de água zeolítica e coordenada. Já após o aquecimento a 130 °C seguido de extração com DMF, a porcentagem de perda de água zeolítica e água estrutural caem consideravelmente (6,6 para 3,4% e 3,6 para 1,8 %, respectivamente). Esta diferença de perdas de massa entre a mistura aquecida antes e após o procedimento de extração com DMF poderia estar associada ao processo de vácuo usado para a remoção do solvente. Análise da amostra aquecida a 130 °C sem extração com DMF e prévio tratamento com vácuo mostra que a quantidade de água diminui, porém não como o observado para o tratamento com DMF. Apesar da remoção do excesso do solvente com vácuo, este não é retirado completamente e irá influenciar as medidas de TGA, como observado nos resultados da Figura 57. Nos resultados de espectroscopia Raman e absorção no UV-VIS, nenhuma alteração é observada antes e após a extração com solvente, porém os resultados de infravermelho mostram uma banda característica desse solvente (1390 cm^{-1}) nos espectros após a extração.

A perda de massa entre 30-150 °C está associada à perda de água zeolítica, como já mencionado, a qual é perdida durante o preparo do composto de ind+pali aquecido a 130 °C. A exposição ao ambiente, no entanto, leva à reidratação parcial da argila na presença do índigo, e por isso apenas uma pequena diferença na perda de massa de água zeolítica é observada. Estudos de reidratação da argila pura após o prévio aquecimento a 150°C ou 300°C indicam que a estrutura original da argila é recuperada após exposição em atmosfera de D₂O (KUANG, W., ET AL., 2004), diferente do que acontece na presença do corante, onde a quantidade de água original não é recuperada. Isto indica que as moléculas de índigo estão

ocupando parcialmente o espaço das moléculas de água nos nanoporos da argila, evitando a completa reidratação.

No caso da perda de água coordenada com início em 150 °C, a porcentagem também diminui e esta diminuição é mais significativa para a amostra aquecida seguida de extração com DMF (3,6 % para 1,8 %). Neste caso, diferente da perda de água zeolítica, a mistura não foi aquecida até a temperatura de 150 °C, ou seja, a água coordenada não é perdida durante a preparação do composto de ind+pali aquecida a 130 °C, indicando que a presença do DMF impede a saída da água coordenada ou pode estar ocupando a posição da água coordenada remanescente (parte que não está interagindo com o índigo) durante o processo de extração.

Na região de perda de massa entre 280 – 490 °C a porcentagem aumenta de 4,9% (argila pura) para 6,2 % no composto ind+pali aquecido a 130 °C e extraído com DMF e de acordo com os resultados de análise de espectrometria de massas ($m/z = 44$), provavelmente parte do solvente está sendo decomposto nesta região. Sabe-se que temperatura acima de 350 °C é necessária para decompor o DMF (GROSJEAN, N., *ET AL.*, 2010).

A partir dos resultados de DTG não é possível visualizar a decomposição do corante, devido à sobreposição do evento de decomposição do índigo (410 °C) com o de desidroxilação da argila (440 °C) e pelo fato do corante estar em baixa quantidade (1%) nos compostos. Além disso, parte do composto orgânico permanece na amostra, sendo observada a presença de material carbonáceo no resíduo após a análise termogravimétrica completa.

Análise de adsorção de N₂ foi também conduzida para os compostos a fim de verificar a área superficial e área do microporo da argila antes e após a interação com o corante. Os resultados analisados por *t-plot* e isoterma BET (Brunauer–Emmett–Teller) estão apresentados na Tabela 11. Nesta tabela encontra-se também o volume de mesoporos calculado através do método BJH (Barret, Joyner and Halenda). .

Tabela 11. Resultados de análise de área superficial, área de microporo e volume de mesoporo obtidos através da medida de adsorção de N₂ para as amostras: paligorsquita (pali) pura, mistura inicial ind+pali e da mistura ind+pali após aquecimento a 130 °C por 2 horas e extração com DMF (ind+pali 130 °C_DMF).

Amostras	Área BET (m² g⁻¹)	Área Micro <i>t</i>- <i>plot</i> (m² g⁻¹)	Porcentagem de micro poros (%)	Vol. meso BJH (cm³ g⁻¹)
Pali pura	144	29	20	0,38
Ind+pali	129	18	14	0,34
Mistura inicial				
Ind+pali 130°C_DMF	115	-	-	0,36

É possível observar das isotermas de adsorção com N₂ que a paligorsquita apresenta uma área total, calculada por BET, de 144 m²/g e área do microporo de 29 m²/g calculada por *t*-*plot*. Os resultados na literatura ainda são controversos com relação a medidas de área superficial específica (área total) com valores encontrados de 125 – 200 m²/g obtidos para a paligorsquitas de diferentes origens (BARRIOS, M. S., *ET AL.*, 1995; BOUDRICHE, L., *ET AL.*, 2012; KUANG, W., *ET AL.*, 2004). A área do microporo também apresenta grande variação indo de 42 até 93 m²/g (HUBBARD, B., *ET AL.*, 2003; MYRIAM, M., *ET AL.*, 1998). O volume de mesoporo é calculado através do método BJH e está próximo do encontrado na literatura (BOUDRICHE, L., *ET AL.*, 2012). Assim, a área da argila é distribuída entre área de microporo, mesoporo e área externa; cada tipo de poro é ilustrado na Figura 58, que mostra um esquema de tipos de poros encontrados em paligorsquita (adaptada do trabalho de Suárez e García-Romero (SUÁREZ, M. E GARCÍA-ROMERO, E., 2012)).

Figura 58. Ilustração dos tipos de poros encontrados na argila de paligorsquita.

Os resultados obtidos para a análise de adsorção com N_2 no composto com o corante após o aquecimento a $130^\circ C$ indicam que a molécula de índigo ou está ocupando os microporos da argila ou os está bloqueando, fazendo com que o N_2 não acesse o microporo e, portanto eles não aparecem nos resultados de adsorção para o composto de ind+pali. Esses resultados já foram reportados para simulantes do azul Maia e concorda com os resultados aqui encontrados (HUBBARD, B., ET AL., 2003). No composto ind+pali antes do aquecimento (mistura inicial), uma diminuição da microporosidade é observada, indicando que há uma ocupação parcial dos microporos, porém ainda é possível acessá-los. Uma variação no volume do mesoporo também é observada, mas segue um padrão diferente, diminuindo para a mistura inicial e aumentando novamente na mistura aquecida. Uma vez que o mesoporo é resultado da agregação das nanofibras da argila (Figura 58), essa variação indica uma mudança no estado de agregação da argila após a mistura com índigo.

A questão da agregação foi também avaliada por microscopia eletrônica de varredura (SEM – *Scanning Electron Microscopy*) da argila pura e mistura com o índigo antes e após o aquecimento (Figura 59). Como as amostras não são condutoras, seu recobrimento com ouro foi realizado.

Figura 59. Micrografias SEM das amostras recobertas com Au de (a) pali pura, (b) ind+pali mistura inicial e (c) ind+pali aquecida a 130 °C por 2 h. A micrografia (d) mostra a imagem da amostra de ind+pali aquecida a 130 °C por 2h sem o recobrimento com Au.

É possível observar a partir das imagens SEM a morfologia acicular característica da paligorsquita, com diâmetro de ca. 38 nm. Na presença do corante é possível observar uma diminuição no comprimento dos cristais, que pode ser resultado da maceração e consequente quebra das partículas dos cristais. Além disso, é também observada uma sombra que contorna as partículas da argila (Figura 59b), que sugere a presença de compostos orgânicos que poderiam favorecer a agregação, de acordo com o observado também para as medidas do volume de mesoporo. Na mistura aquecida, apesar das partículas aciculares serem menores,

como no caso da mistura inicial, a morfologia se assemelha mais à argila pura, indicando que há pouco corante ocupando a superfície externa da argila. A imagem da mistura aquecida a 130 °C por 2 h foi também obtida sem o recobrimento com Au e mostra partículas aciculares de diâmetros aparentemente menores (ca. de 25 nm) do que o observado para as amostras com recobrimento. O recobrimento com Au pode ter sido excessivo levando à perda de detalhes da imagem; dessa forma, os tamanhos observados para a pali pura são provavelmente devidos ao agregado de duas fibras e não apenas uma. A imagem sem o recobrimento, entretanto, não fica tão nítida devido ao acúmulo de carga.

Os resultados reportados até aqui referem-se aos compostos preparados com a argila proveniente da *Clay Minerals* (PFI-1). Com os resultados obtidos com as outras paligorsquitas (diferentes procedências) pretende-se observar quais as características da argila que são importantes para a formação do pigmento azul Maia. No caso das paligorsquitas CO1 e CO4 não houve formação de composto estável ao contrário do que aconteceu para as argilas CO5, CO6 e da Bielândia, comprovado através de testes de estabilidade química (ataques com ácidos oxidantes, álcalis e extração com solvente).

A estabilidade química dos compostos com todas as paligorsquitas aqui estudadas foram feitas através de testes com ácido nítrico e hidróxido de sódio, além de extração com o solvente DMF, usado na remoção de excesso do corante. A estabilidade se refere à perda ou não de coloração, ou seja, a solidez do pigmento, e os resultados após cada extração estão mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Solidez da coloração do pigmento, formado pela mistura de índigo com as diferentes paligorsquitas, frente a testes de estabilidade com DMF, HNO₃ e NaOH.

Composto	Solidez da cor					
	Extração com DMF		Ataque com HNO ₃		Ataque com NaOH	
	Mistura inicial	Aquecida a 130°C	Mistura inicial	Aquecida a 130°C	Mistura inicial	Aquecida a 130°C
ind+pali	baixa	alta	baixa	alta	alta	alta
ind+CO1	baixa	baixa	baixa	baixa	alta	alta
ind+CO4	baixa	baixa	baixa	baixa	alta	alta
Ind+CO5	baixa	alta	baixa	alta	alta	alta
ind+CO6	baixa	alta	baixa	alta	alta	alta
Ind+Bie	baixa	alta	baixa	alta	alta	alta

Assim, pode-se verificar que após o aquecimento a mistura de índigo com as diferentes paligorsquitas adquiriu estabilidade química semelhante à encontrada para o pigmento azul Maia (VAN OLPEN, H., 1966), exceto no caso da paligorsquita CO1 e da CO4.

Para entender melhor as variações que podem afetar a formação de um sistema semelhante ao pigmento azul Maia, as propriedades químicas e físicas das paligorsquitas CO1, CO4, CO5, CO6 e Bielândia (Bie) foram investigadas por ATR-FTIR, TGA-DSC-MS e XRD. A análise de XRD (Figura 60) mostra que a paligorsquita é a fase majoritária dos minerais CO1, CO4, CO5 e CO6, porém diferenças estruturais significativas são observadas para a argila CO1 e CO4, como a baixa intensidade do pico atribuída ao plano de reflexão (110). O XRD da paligorsquita da Bielândia não foi incluído na Figura 60, porém apresenta perfil semelhante ao PFl-1 (*Clay Minerals*) e também da CO5 e CO6.

Figura 60. XRD dos minerais PFI-1 (preto), CO1 (azul), CO4 (verde), CO5 (vermelho) e CO6 (turquesa) usando radiação K_{α} do Cu (1,54 Å). Os XRD dos minerais CO1 e CO6 foram obtidos pela aluna de doutorado Vanessa Y. Sakai orientada pela Dra. Vera R. L. Constantino.

Os resultados de ATR-FTIR e DTG das argilas puras estão mostrados na figura abaixo (Figura 61) e comparados com a PFI-1.

Figura 61. (A) Espectros ATR-FTIR das argilas puras na região de 4000-2600 cm^{-1} e (b) DTG das argilas puras. Os DTGs das argilas CO4 e CO5 foram obtidas pelos Professor Luiz Carlos Bertolino do CTEM.

Os resultados de DTG e ATR-FTIR estão de acordo com o observado na literatura (GUGGENHEIM, S. E VAN GROOS†, A. F. K., 2001; MADEJOVÁ, J. E KOMADEL, P., 2001), sendo observado um perfil DTG ligeiramente diferente para cada argila quando comparada com a PFI-1 (*Clay Minerals*). No caso da Bie observada-se que a perda de água zeolítica é menor (2,3%) que a perda de água coordenada (2,6%), porém todas as espécies de água estão presentes (água zeolítica, coordenada e hidroxilas). Já as argilas CO1 e CO4 diferem das demais pela ausência da perda de massa em 212 °C referente à água coordenada. A paligorsquita CO5 apresenta resultados de DTG bastante semelhante ao da PFI-1 e as duas perdas de água observadas perto de 100 °C são também observadas para a PFI-1 quando a análise é feita em atmosfera de ar (GUGGENHEIM, S. E VAN GROOS†, A. F. K., 2001). Com relação aos resultados de FTIR, os espectros das argilas da Bie e da PFI-1 são bastante semelhantes na região de alta frequência (Fig. 61a). As argilas CO1, CO4, CO5 e CO6

apresentam um perfil diferente do observado para a PFI-1, como a presença da banda em 3695 cm^{-1} , que pode ser atribuída ao grupo -OH ligado a átomos de ferro (WANG, X. E ANDREWS, L., 2006), consistente com o fato de que todas apresentam quantidades de Fe significativamente maiores do que a PFI-1 (Tabela 3-Materiais e Métodos). O mais interessante no espectro da CO1 e da CO4 é a ausência da banda em 3545 cm^{-1} , atribuída ao estiramento O-H da água coordenada aos metais de Al e Mg (BOUDRICHE, L., ET AL., 2012; MADEJOVÁ, J. E KOMADEL, P., 2001), concordando com os resultados de DTG sobre a ausência desta água na estrutura da argila CO1 e CO4. Estes resultados confirmam que a ausência de moléculas de água coordenada é crucial para que não se forme um composto estável semelhante ao pigmento azul Maia.

A partir dos resultados acima expostos, é possível concluir que água coordenada é essencial para a formação do pigmento similar ao azul Maia. Além disso, os espectros vibracionais sugerem alteração dos grupos C=O (deslocamento para menores números de onda do modo de ν (C=O)) e N-H (deslocamento para maiores números de onda do modo de δ (N-H)) da molécula do corante que podem estar participando da formação de ligações de hidrogênio com moléculas de água da estrutura interna do microporo (água coordenada), como proposto na Figura 62. Após a saída desta água coordenada, os sítios de coordenação são liberados e haveria a formação direta de um complexo de índigo com os metais da borda da lamela, o que explica o diferente comportamento dos espectros Raman e da coloração após aquecimento à temperaturas acima de 220 °C.

Figura 62. Proposta da estrutura do corante dentro do microporo da argila estabilizado por ligações de hidrogênio através da água coordenada aos metais de Al^{3+} e/ou Mg^{2+} .

A discussão dos resultados dos compostos ind+pali até aqui reportados levam a três conclusões principais sobre o pigmento azul Maia: (i) o corante está ocupando os microporos da argila, (ii) a interação entre o corante e a argila depende da saída da água zeolítica e da formação de ligação de hidrogênio com a água coordenada e (iii) a saída desta última, favorece a interação com os metais de Al^{3+} e/ou Mg^{2+} presentes nas bordas da lamela.

Com relação à primeira conclusão (i), a literatura é controversa e enquanto alguns afirmam que a interação é com a superfície externa da argila (VAN OLPHEN, H., 1966), outros mostram através de cálculos teóricos e experimentos que o corante pode ocupar os microporos da argila (GIUSTETTO, R., ET AL., 2005), os quais suportam os resultados aqui obtidos.

A questão da alteração de cor está associada à alteração da estrutura eletrônica do corante, o que resulta nas alterações observadas nos espectros de absorção no UV-VIS e também nos espectros Raman. O perfil da variação das intensidades relativas das bandas em 1595 e 1420 cm^{-1} observadas nos espectros Raman do índigo com a paligorsquita após o aquecimento em função da temperatura confirmam dois comportamentos distintos, como observado na Figura 63. A banda em 1250 cm^{-1} , atribuída ao modo de $\delta\text{ C-H}$, foi usada como

padrão interno, uma vez que não se espera alterações significativas envolvendo os grupos C-H e, além disso, esta banda não está sobreposta a nenhuma outra banda presente no espectro.

Figura 63. Ajuste dos dados das intensidades em relação à banda 1250 cm^{-1} das bandas Raman em (a) 1595 e (b) 1420 cm^{-1} .

As bandas em 1595 e 1420 cm^{-1} foram atribuídas aos modos normais C=C do anel e δ N-H, respectivamente. Essas bandas aparecem no espectro Raman (mais intensas no 457,9 nm) das misturas aquecidas em 90 °C e parecem ser resultado do abaixamento de simetria da molécula do índigo logo após a entrada no microporo e consequente estabelecimento de ligações de hidrogênio com as moléculas de água coordenada. Os perfis observados na Figura 63 confirmam que após a perda máxima de água coordenada (212 °C) a estrutura do corante é ainda mais distorcida, a que resulta na mudança do comportamento das bandas em 1595 e 1420 cm^{-1} .

As hipóteses reportadas na literatura sobre a estrutura do corante no pigmento azul Maia foram aqui abordadas e os resultados aqui obtidos indicam que o índigo forma ligações de hidrogênio com a água coordenada e após a saída desta água sugere a formação de

complexo através da interação direta com o cátion metálico, como também sugerido em outros trabalhos na literatura (GIUSTETTO, R., *ET AL.*, 2005; TILOCCA, A. E FOIS, E., 2009).

Como já mencionado, a contribuição da formação de espécies oxidadas de índigo, como o dehidroíndigo, para a coloração e estabilidade do pigmento azul Maia recentemente observada na literatura (DOMÉNECH-CARBÓ, A., *ET AL.*, 2013; DOMENECH, A., *ET AL.*, 2006) será discutido no item sobre o dehidroíndigo.

4.3.2. Índigo em Sepiolita

Os compostos de índigo com sepiolita foram estudados com o propósito de avaliar o comportamento do índigo em diferentes substratos e assim compreender melhor os aspectos relacionados ao efeito do microambiente na estabilidade do corante. No caso da sepiolita, muito usada também na literatura para simular o pigmento azul Maia (GIUSTETTO, R., *ET AL.*, 2011), o microporo é mais largo (10,6 Å) do que o observado na paligorsquita (6,4 Å).

Os compostos com a sepiolita foram preparados seguindo o mesmo procedimento de aquecimento feito para os compostos com a paligorsquita. As amostras foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no UV-VIS, espectroscopia vibracional (Raman e FTIR) e análise de área superficial através da adsorção com N₂.

Os espectros UV-VIS obtidos da mistura antes e após o aquecimento a 130°C por 2 h através de medidas de reflectância difusa estão mostrados na Figura 64.

Figura 64. Espectros UV-VIS do índigo em sulfato de bário (azul), ind+sep antes (vermelho) e após aquecimento a 130 °C por 2 h (preto), obtidos por reflectância difusa.

O espectro da mistura inicial é igual ao do índigo puro, como observado para os sistemas com a paligorsquita, porém, diferente do observado para o sistema ind+pali, o máximo de absorção do composto de ind+sep após o aquecimento desloca-se para menor comprimento de onda (642 nm) quando comparado com o índigo sólido. Este deslocamento concorda com o observado na literatura (GIUSTETTO, R., ET AL., 2010; KOWALAK, S. E ZYWERT, A., 2011) para sistemas de índigo com sepiolita preparado de maneira similar (aquecimento à 190 °C por 22 h) (GIUSTETTO, R., ET AL., 2010). Giustetto *et al.* atribuem esse deslocamento hipsocrômico (quando comparado com o índigo sólido) ao fato de a interação específica entre o índigo e a sepiolita ser de natureza e força diferente das observadas entre as moléculas de índigo no estado sólido. Comparando com o resultado obtido para o índigo com a paligorsquita (deslocamento batocrômico), considerando que na sepiolita a largura do microporo é maior (10,6 Å) o ambiente de confinamento é diferente e, neste caso, o índigo pode estar interagindo com apenas uma borda dentro do microporo, diferente do caso da

paligorsquita, onde o índigo encaixa de tal maneira que interage com as quatro moléculas de água coordenadas (como ilustrado na Figura 62).

Os espectros Raman foram obtidos utilizando comprimento de onda de 632,8 nm para a mistura inicial e aquecida a 130 °C durante 2 h e estão apresentados na Figura 65.

Figura 65. Espectros Raman em $\lambda_0 = 632,8$ nm das amostras de ind+sep antes (mistura inicial) e após aquecimento (130 °C por 2h). Os espectros Raman do índigo puro e do composto ind+pal com aquecimento a 130 °C por 2h, foram acrescentados para fins de comparação. Os espectros tiveram linha base corrigida.

Os espectros Raman de índigo e da mistura inicial com sepiolita são bastante semelhantes, indicando que não há interação forte com a argila com a maceração, fato análogo ao observado no espectro Raman da mistura inicial de índigo com a paligorsquita. A mesma semelhança ao sistema com a paligorsquita é observada para a mistura aquecida, como observado na Figura 65. Assim, embora os espectros no UV-VIS tenham comportamento

diferente, a estrutura da molécula parece ser semelhante quando o índigo interage com a paligorsquita e com a sepiolita.

Resultados de área superficial por adsorção de N₂ da sepiolita pura e da mistura com índigo após o aquecimento mostram que neste caso os nanoporos também diminuem significativamente, porém no caso da sepiolita a área do microporo é muito maior do que na paligorsquita. A Tabela 13 mostra os valores dos resultados das análises de adsorção de N₂ calculados pelo método de BET (área superficial específica), *t-plot* (área do microporo) e BJH (volume do mesoporo).

Tabela 13. Resultados de análise de área superficial, área de microporo e volume de mesoporo obtidos através da medida de adsorção de N₂ para as amostras: sepiolia (sep) pura, mistura inicial ind+sep e da mistura ind+sep após aquecimento a 130°C por 2 h e extração com DMF (ind+sep 130 °C_DMF).

Amostras	Área BET (m ² g ⁻¹)	Área Micro <i>t-plot</i> (m ² g ⁻¹)	Porcentagem de microporos (%)
Sep pura	293,54	153,06	52
Ind+sep	174,9	60,14	34,4
Mistura inicial			
Ind+sep 130°C_DMF	124,73	4,50	3,6

A sepiolita apresenta microporos maiores do que os da paligorsquita e os resultados estão de acordo com o observado na literatura para a sepiolita pura (HUBBARD, B., ET AL., 2003), porém, os valores divergem para os compostos com índigo sendo o valor aqui encontrado (4,5 m²/g) para o microporo muito menor do que o observado na literatura (61 m²/g) para o composto ind+sep após aquecimento. Esta divergência pode estar relacionada à presença residual de DMF, usado na extração do excesso do corante.

As análises de TGA da argila pura e da mistura aquecida após a extração com DMF foram realizadas e mostram que há diminuição da perda de água coordenada e também que ocorre a saída do DMF em temperaturas próximas a 460 °C evidenciada pela perda de massa de 44 (CO₂).

Figura 66. DTG da sepiolita pura e da mistura de ind+sep aquecidas a 130 °C por 2 h após remoção do excesso de índigo com DMF.

Os resultados de DTG confirmam a presença de significativa quantidade de DMF, mesmo após sua remoção sob vácuo. Considerando que no caso da sepiolita o microporo é maior, é razoável pensar que neste caso a quantidade de DMF residual será maior, quando comparado com os compostos de ind+pali após tratamento com DMF.

Os resultados aqui reportando indicam que, assim como na paligorsquita, o índigo entra nos nanocanais da argila, podendo estar apenas nas bordas ou até mesmo penetrando no interior desses nanocanais. Apesar de na literatura sugerir que ambas as argilas, paligorsquita e sepiolita, terem sido usadas para a produção do pigmento azul Maia (GIUSTETTO, R., *ET AL.*,

2010), a solidez frente a testes de estabilidade com ácido nítrico mostrou que o composto com a sepiolita não é similar ao genuíno pigmento azul Maia e aos compostos aqui preparados de ind+pali.

4.2.3. Índigo em Hidróxido Duplo Lamelar (tipo hidrotalcita)

A interação do índigo com o hidróxido duplo lamelar (HDL) foi estudada a fim de observar a possível estabilização de espécies aniônicas do índigo (forma leuco), uma vez que esta matriz apresenta carga lamelar positiva e, portanto diferentes interações seriam esperadas entre o HDL e o índigo.

Este sistema foi preparado de maneira diferente dos demais sistemas, uma vez que envolve a formação do diânion da forma leuco-índigo (forma reduzida do índigo). A fim de tornar o índigo solúvel em água, o processo de redução com ditionito de sódio em meio alcalino foi realizado; esse processo é bastante conhecido (BAIG, G. A., 2011; BLACKBURN, R. S., ET AL., 2009) no que diz respeito ao tingimento de tecidos com esse corante (Figura 67).

Figura 67. Espectros no UV-VIS e estrutura do índigo na forma oxidada e reduzida (leuco). O espectro do índigo foi obtido em solução de DMSO e das forma leuco em solução aquosa em mistura com ditionito e NaOH.

Na redução ocorre diminuição na ordem de ligação entre os átomos de carbono centrais fazendo com que haja um rompimento na estrutura de ressonância da molécula original e a energia de transição eletrônica $\pi \rightarrow \pi^*$ aumenta consideravelmente. Como o pH necessário para que ocorra a redução é elevado, a molécula na forma leuco se encontra desprotonada e, portanto, solúvel em água; a forma leuco-índigo é bastante instável reoxidando-se rapidamente. São essas características importantes no processo de tingimento, uma vez que a forma leuco é solúvel e se liga à fibra de algodão ou lã e quando exposta ao ar torna-se azul, colorindo o tecido e fixando-se de maneira irreversível a ele (MCKEE, J. R. E ZANGER, M., 1991).

A forma leuco-índigo assim preparada foi usada como intercalante na síntese do HDL. O HDL foi formado pelo método de co-precipitação a partir dos sais de Mg e Al na presença da espécie aniônica da forma leuco-índigo ($[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8] \cdot \frac{1}{2} (\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). O produto final, antes e após a extração do excesso de índigo com DMF, foi caracterizado por espectroscopia no UV-VIS, no infravermelho e Raman; XRD, análise elementar (CHN e ICP) e TG-DSC-MS foram realizadas apenas para o composto após a extração do excesso do índigo com DMF.

O XRD é importante no caso dos compostos lamelares, uma vez que traz informações sobre o espaçamento entre as lamelas que podem ser expandidas dependendo do tamanho da molécula a ser intercalada. Além disso, no caso dos HDLs a técnica revela se houve ou não formação do composto lamelar do tipo hidrotalcita ($[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_8](\text{CO}_3) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), na qual o íon carbonato ocupa o espaço interlamelar. A Figura 68 apresenta o XRD do composto de ind+HDL (após extração com DMF) juntamente com o de um HDL sintetizado por co-precipitação na presença de CO_3^{2-} (tipo hidrotalcita – HDL_ CO_3).

Figura 68. XRD de HDL_CO₃ e do composto de ind+HDL utilizando K α do Cu (1,54 Å).

O resultado do espaçamento basal para o composto tipo hidrotalcita sintetizado pelo método de co-precipitação (7,75 Å) calculado a partir do pico de reflexão (003) está de acordo com o observado para a hidrotalcita (MIYATA, S., 1983; ZHAO, B., ET AL., 2012). O padrão de difração do composto ind+HDL indica que houve formação do HDL, porém com um ordenamento lamelar menor, como observado pela baixa intensidade dos picos. Um pequeno aumento do espaçamento basal é observado (8,04 Å), podendo sugerir que a espécie leuco-índigo está intercalada. A variação do espaçamento, entretanto, é muito pequena e possivelmente a molécula estaria na posição horizontal, paralela ao plano das lamelas.

Resultados de análise elementar de CHN confirmam que a espécie orgânica está presente no composto formado e os resultados de ICP para Mg e Al mostram que a proporção correta entre esses dois metais é 2,7:1, próxima ao esperado pela fórmula molecular de 3:1.

Os resultados de absorção no UV-VIS estão mostrados na Figura 69, juntamente com o espectro UV-VIS do índigo; os espectros foram obtidos por reflectância difusa. O espectro

da forma-leuco obtido em solução aquosa alcalina e redutora (ditionito de sódio) também foi acrescentado na Figura 69, para fins de comparação.

Figura 69. Espectros no UV-VIS do composto ind+HDL antes (verde) e após (azul) extração com DMF, índigo em sulfato de bário (preto) e HDL-CO₃ (vermelho) obtidos por reflectância difusa. O espectro do leuco-índigo (mostarda) obtido em solução aquosa também é mostrado na figura.

Os resultados de espectroscopia de absorção no UV-VIS indicam que tanto a espécie oxidada (índigo) quanto a reduzida (leuco-índigo) estão contribuindo para o espectro do composto, sugerindo que houve oxidação seletiva da forma-leuco que está na superfície externa, a qual é muito instável quando exposta ao ar, porém, a observação da forma reduzida no espectro UV-VIS sugere que houve intercalação. Com relação ao espectro do composto preparado antes da extração do excesso de índigo com DMF, este é similar ao espectro do

índigo puro, indicando que grande parte do corante não interage com a matriz e por isso é removido facilmente com DMF.

A análise da estrutura do corante intercalado com HDL foi feita por espectroscopia vibracional, Raman e no infravermelho, porém como no caso da paligorsquita, o infravermelho apresenta maior contribuição das bandas do HDL. Além disso, ainda não foi possível obter o espectro FTIR da forma leuco-índigo, devido à sua alta instabilidade. Os espectros FTIR –ATR do índigo sólido, HDL_CO₃ e do composto de ind+HDL antes e depois da extração com DMF estão mostrados na Figura 70.

Figura 70. Espectros ATR-FTIR do composto ind+HDL antes (verde) e após (azul) extração com DMF; os espectros de índigo sólido (preto) e do HDL_CO₃ (vermelho) também foram inseridos na figura.

Assim como observado nos espectros no UV-VIS, o espectro ATR-FTIR do composto de ind+HDL antes da extração com DMF apresenta majoritariamente as bandas do índigo. Após a extração do excesso do corante, o espectro muda significativamente e as bandas mais

intensas do índigo não são mais observadas. É possível observar a banda em 1363 cm^{-1} características de carbonato em HDLs e as bandas na região de 600 cm^{-1} características da deformação OH do grupo Metal-OH (RICHARDSON, M. C. E BRATERMAN, P. S., 2007). As bandas intensas observadas em 1656 e 1105 cm^{-1} são características do DMF (DURGAPRASAD, G., ET AL., 1971), indicando que há resíduos do solvente no produto final.

Os espectros Raman foram obtidos utilizando excitação em 1064 nm (Figura 71) e o espectro da forma leuco-índigo foi obtido a partir da solução aquosa em meio alcalino e redutor em um tubo fechado, para evitar o contato com o ar e posterior oxidação. O espectro Raman da solução aquosa com NaOH e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ sem o corante foi obtido e foi subtraído do espectro com o corante.

Figura 71. Espectros Raman (1064 nm) do HDL- CO_3 (vermelho), composto ind+HDL antes (verde) e após (azul) extração com DMF, forma leuco-índigo (mostarda) obtido em solução aquosa alcalina e redutora após subtração do espectro da solução sem o corante e índigo em KBr (preto).

O espectro Raman do composto ind+HDL antes da remoção do excesso do índigo com DMF apresenta o espectro com contribuição majoritária do índigo que não interage com a matriz. Após a extração com DMF o espectro do composto muda significativamente, indicando que a estrutura do índigo se altera com a interação com o HDL. Além disso, deve ser considerada a contribuição das bandas da forma leuco-índigo. O espectro aqui obtido para a forma leuco-índigo está de acordo com o observado na literatura (FIEDLER, A., ET AL., 2011), porém a banda de maior intensidade em 1567 cm^{-1} não é observada no espectro do composto de ind+HDL ou está deslocada e aparece em 1575 cm^{-1} a qual pode ser também atribuída à forma oxidada, que apresenta bandas intensas nesta região. As bandas em 1521, 1600 e 1667 cm^{-1} não são observadas no espectro de nenhuma das formas (índigo e leuco-índigo), porém são facilmente observáveis no espectro Raman do composto ind+HDL. A origem destas bandas pode estar relacionada com a mudança de simetria da molécula quando interage com a lamela da matriz inorgânica, até mesmo através da formação de complexos com os cátions de Al^{3+} e/ou Mg^{2+} . A banda em 1521 cm é próxima da banda observada no espectro SERRS em superfície de cobre (1516 cm^{-1}) e, além disso, a banda em 1600 é também observada no espectro do complexo de índigo carmim com cobre.

4.2.4. Índigo em Montmorilonita

No caso da montmorilonita e da laponita (esmeclitas) a densidade de carga lamelar é positiva e, portanto não se espera que o índigo (molécula neutra) seja intercalado. Além disso, estas argilas não apresentam microporos e, portanto o propósito deste estudo foi avaliar o efeito da interação de índigo com a superfície externa da argila e avaliar se tal interação é capaz de estabilizar o corante.

A montmorilonita é uma argila que aloca espécies catiônicas por ser formada por lamelas carregadas negativamente. Os cátions normalmente encontrados no mineral são Na^+ e Ca^{2+} (HARTWELL, J. M., 1965) que podem ser trocados por cátions orgânicos, os quais podem ser estabilizados pela estrutura da lamela. No caso dos corantes neutros, como é o caso do índigo, esta intercalação não ocorre, porém se o corante for protonado ele pode ocupar o espaço interlamelar. Assim, a síntese dos compostos de índigo com a montmorilonita foi feita a partir da redução do índigo em meio alcalino e após a formação da forma leuco-índigo o pH foi ajustado para 5, uma vez que este pH é o encontrado ser adequado para a intercalação de compostos com montmorilonita. Os compostos resultantes foram caracterizados por XRD, espectroscopia de absorção no UV-VIS e espectroscopia Raman. Os difratogramas estão mostrados na Figura 72.

Figura 72. XRD da mont tratada (sodificada) e do composto de ind+mont utilizando fonte K_α do Cu ($1,54 \text{ \AA}$).

Assim como no HDL, a mont apresenta espaço interlamelar que pode expandir com a entrada de moléculas maiores. Neste caso a diferença do espaçamento basal (reflexão (001)) é de 0,6 Å comparado com a argila pura, na qual os íons de Na⁺ rodeados por moléculas de água ocupam o espaço interlamelar.

Os espectros de absorção no UV-VIS estão mostrados na Figura 73.

Figura 73. Espectros UV-VIS de índigo em sulfato de bário (azul) e ind+mont (vermelho) obtidos por reflectância difusa.

Os compostos preparados com a montmorilonita também apresentaram mudanças de coloração de azul (índigo puro) para azul esverdeado (na matriz). Os espectros UV-VIS mostram que há um deslocamento hipsocrômico na banda no visível, semelhante ao observado para o composto com a sepiolita, contudo a interação com a mont não é forte suficiente para estabilizar o corante, uma vez que o composto perde completamente a coloração após extração com DMF, diferente do que ocorre para o composto com a paligorsquita e a sepiolita.

Os espectros Raman da mistura do composto de ind+mont foram obtidos utilizando comprimento de onda de 632,8 nm e estão mostrados na Figura 74, juntamente com o espectro do índigo pristino.

Figura 74. Espectros Raman de índigo sólido (azul) e do composto de ind+mont (vermelho) utilizando $\lambda_0 = 632,8$ nm. À direita encontram-se os mesmos espectros com a região de $1200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ ampliada. Os espectros apresentam linha base corrigida.

É possível observar algumas alterações nos espectros Raman de ind+mont quando comparado com o do índigo, indicando que há uma interação com a superfície da lamela da argila. O perfil espectral se assemelha ao do composto de ind+sep, porém as posições das bandas são diferentes, o que pode ser resultado de diferente interação com a superfície da argila. Os resultados indicam que, embora o composto tenha sido preparado pelo processo de redução e formação da forma-leuco, somente a espécie oxidada está presente no composto.

4.2.5. Índigo em Laponita

Assim como a mont a laponita também é uma argila lamelar que aloca cátions, e ambas possuem estrutura química bastante semelhante (LEACH, E. S. H., ET AL., 2005). A principal motivação no caso da laponita foi a sua elevada área superficial, o qual resulta em uma elevada concentração de grupos hidroxilas (Si-OH, Mg-OH e Li-OH) da borda e, portanto maior a reatividade da superfície. A síntese de índigo com laponita encontra-se reportada na literatura, através do aquecimento da mistura dos componentes sólidos, e os autores mostraram que após a interação com a argila, o índigo adquiriu solubilidade em água (LEZHNINA, M. M., ET AL., 2012).

No caso da laponita a síntese foi feita por via seca pelo aquecimento da mistura dos sólidos a 130 °C por 2 h. A mistura inicial e o produto após o aquecimento foram caracterizados por espectroscopia de absorção no UV-VIS e no infravermelho, espectroscopia Raman e XRD. A Figura 75 mostra os espectros no UV-VIS do composto de ind+lap antes e após o aquecimento.

Figura 75. Espectros de absorção no UV-VIS do índigo em sulfato de bário (azul), ind+lap mistura inicial (vermelho) e ind+lap aquecida a 130°C por 2 h, obtidos por reflectância difusa.

É possível observar que com a laponita o comportamento do espectro UV-VIS é similar com o observado para a sep e a mont, ou seja, a banda de absorção no VIS do índigo sofre um deslocamento hipsocrômico de *ca.* 10 nm. Esse deslocamento sugere que a interação do índigo com estas argilas (lap, sep e mont) acontece majoritariamente na superfície externa da argila. Na paligorsquita (presença de microporos) o comportamento é diferente e o deslocamento ocorre para maiores comprimentos de onda (667 nm). Os espectros Raman foram obtidos utilizando radiação excitante em 785 nm e 457,9 nm e estão mostrados na Figura 76.

Figura 76. Espectros Raman em (a) 785 nm e (b) 457,9 nm de índigo puro (azul), DHI (preto) e ind+lap antes (vermelho) e depois do aquecimento a 130°C por 2 h (verde). Os espectros tiveram linha base corrigida.

O perfil espectral do composto de índigo com a laponita também sofre alterações, as quais são diferentes das observadas para as demais argilas. Os espectros em 785 nm mostram um perfil espectral bastante semelhante ao do índigo puro tanto para a mistura inicial quanto

para a mistura aquecida. Já para os resultados obtidos usando comprimento de onda de 457,9 nm, o espectro do composto de ind+pali após o aquecimento muda significativamente e é compatível com o espectro Raman da espécie oxidada dehidroíndigo, que apresenta banda de absorção eletrônica em 450 nm e, portanto, suas bandas Raman são intensificadas em 457,9 nm devido ao efeito Raman ressonante. Estes resultados indicam que a superfície da laponita favorece a formação do DHI, mesmo que em pequenas quantidades, suficientes para alterar a coloração da amostra após o aquecimento (azul para azul-esverdeado). Os resultados de extração com DMF e teste com ácido nítrico, no entanto, indicam que esta argila não confere ao corante a estabilidade frente a solventes e ácidos, uma vez que o pigmento perde completamente a coloração após extração. Os resultados encontrados por Domenech *et al.* (DOMENECH, A., ET AL., 2006) sobre a contribuição de DHI no azul Maia pode ser devido à presença de pequenas quantidades de esmectitas presentes na paligorsquita que poderiam estar favorecendo a formação desta espécie, como observado para a laponita (HADEN, W. L. E SCHWINT, I. A., 1967). A formação do DHI, entretanto, não confere ao pigmento nenhuma estabilidade química.

Medidas de XDR (Figura 77) foram também realizadas a fim de avaliar se houve alterações no espaçamento basal, quando comparado com a argila pura, e assim verificar se houve intercalação.

Figura 77. XRD da laponita (preto) e de ind+lap aquecida a 130°C por 2h (verde) ($1,54\text{ \AA}$).

Os resultados de XRD mostram que não alterações significativas nas estrutura da argila, especialmente com relação ao no pico de reflexão basal (001), que permanece com $d=15\text{ \AA}$, indicando que não há expansão da lamela.

A formação de DHI na laponita pode estar associada com a elevada reatividade da superfície da argila, a qual apresenta um caráter básico (pH em água = 10) e pode atuar abstraindo o próton do nitrogênio do índigo, favorecendo a formação da espécie oxidada.

Os resultados até aqui obtidos se referem apenas ao corante índigo, porém o estudo da interação das matrizes inorgânicas foi também realizado com outros corantes e os compostos foram caracterizados e os resultados são reportados a seguir.

4.3. Dehidroíndigo

O dehidroíndigo recentemente tem sido motivo de discussão na literatura após os estudos realizados por Domenech *et al.* (DOMENECH, A., *ET AL.*, 2006) onde os autores afirmam ter encontrado esta espécie oxidada do índigo em amostra do genuíno azul Maia. A partir dos resultados acima expostos para o índigo, ficou evidente a necessidade de avaliar as

características desta espécie, especialmente com relação aos espectros vibracionais, os quais não se encontram reportados na literatura.

O DHI foi sintetizado como descrito na parte experimental e foi caracterizado por absorção no UV-VIS, espectroscopia vibracional e RMN de ^1H e ^{13}C . Cálculos teóricos foram realizados para auxiliar a atribuição das bandas vibracionais observados no espectro Raman e no infravermelho, ainda não reportados na literatura. Cálculos de energias de transição eletrônica e a geometria dos orbitais envolvidos na transição eletrônica foram também realizados em colaboração com o Dr. João Gobbo.

Os espectros de absorção no UV-VIS do DHI em diferentes solventes e no estado sólido obtido por reflectância difusa são mostrados na Figura 78.

Figura 78. Espectros de absorção no UV-VIS do DHI em solução de tolueno (azul), clorofórmio (verde), DMF (vermelho) e sólido obtido por reflectância difusa a partir do traço no papel (preto).

Os espectros observados na Figura 78 estão de acordo com o reportado na literatura (RONDAO, R., ET AL., 2010) e apresentam a banda em 450 nm (em tolueno), atribuída a uma

transição $\pi \rightarrow \pi^*$ (BERNARDINO, N. D., ET AL., 2015). A banda observada próxima de 600 nm é a banda de absorção do índigo, que está presente em pequena quantidade quando na presença de solventes com certas quantidades de água (como no caso do DMF). Além disso, um deslocamento batocrômico (30 nm) é observado quando DMF é usado como solvente. A partir dos resultados de cálculos teóricos é possível obter os orbitais envolvidos na transição eletrônica (HOMO-LUMO), os quais estão apresentados na Figura 79.

Figura 79. Orbitais moleculares HOMO e LUMO do DHI calculados por CASPT2.

A partir da Figura 72 é possível observar que o orbital HOMO se encontra deslocalizado por toda a molécula, como também observado para a molécula de índigo, mas no caso DHI a ligação central C-C simples faz com que esta deslocalização não se estenda pelas duas metades da molécula, e por isso o comprimento de onda de absorção vai de 620 nm (DMSO) no índigo para 450 (tolueno) no DHI. Fato semelhante é observado para a espécie leuco-índigo, também amarela (409 nm).

O espectro de absorção no infravermelho do DHI está mostrado na Figura 80 juntamente com os resultados para o índigo.

Figura 80. Espectro de absorção no infravermelho do DHI na região de 2500 – 4000 cm⁻¹ e 400 – 1800 cm⁻¹. O espectro do índigo incluído para fins de comparação.

O espectro de absorção no infravermelho do DHI é significativamente diferente quando comparado com o espectro do índigo, especialmente a banda em 3270 cm⁻¹ atribuída ao estiramento N-H, ausente no espectro do DHI. Na região abaixo de 1800 cm⁻¹ é possível observar que a banda atribuída ao estiramento C=O desloca-se para maiores valores de número de onda e é observada em 1726 cm⁻¹ no espectro do DHI. A atribuição das bandas observadas no espectro é apresentada na Tabela 14 juntamente com os resultados de espectroscopia Raman. Os espectros Raman foram obtidos utilizando radiações de excitação de 457,9, 632,8 nm, 785 nm e 1064 nm e estão apresentados na Figura 81.

Figura 81. Espectros Raman de DHI sólido utilizando radiação excitante em 1064 nm (preto), 785 nm (vinho), 632,8 nm (vermelho) e 457,9 nm (azul).

É possível observar que os espectros Raman são bastante semelhantes usando radiação em 1064 e 785 nm. No caso do espectro obtido em 632,8 nm, um fundo de luminescência é observado e pode ser devido à pequena quantidade de índigo remanescente no produto. No caso do espectro Raman obtido em 457,9 nm há a contribuição do efeito Raman ressonante e é possível observar alterações nas intensidades relativas de algumas bandas (1378 e 1152 cm^{-1}). A atribuição das principais bandas observadas nos espectros Raman e infravermelho do DHI estão mostradas na Tabela 14, suportada por cálculos teóricos (DFT usando funcional híbrido B3LYP).

Tabela 14. Atribuição das bandas observadas nos espectros Raman e no infravermelho do DHI. A intensidade das bandas Raman foi considerada a partir do espectro FT-Raman em 1064 nm.

Número de onda / cm^{-1}		Atribuição
<u>Raman</u>	<u>FTIR</u>	
1733 (w)	1726 (s)	ν (C=O)
1595 (w)	1590 (m)	ν (C=C)
1532 (vs)	-	ν (N=C-C=N)
1451 (m)	1453 (m)	δ C-H + ν (C=C)
1378 (w)	-	ν (C-C) + δ (C=N)
1327 (w)	-	ν (C=C)
	1285 (m)	δ C-H
1265 (w)	-	ν (C-C) + δ C-H
	1184 (m)	ν (C-N) + δ C-H
1169 (s)		ν (C-N) + δ C-H
1082 (m)	1082 (w)	ν (C-C) + δ (C-H)
893 (m)		δ (C-H)
-	854 (m)	δ (C-N=C) + δ (CCC)
-	789 (m)	δ (C-H) _{oop} + δ (CC-C) _{oop}
-	753 (s)	δ (C-H) _{oop} + δ (CCC) _{oop}
-	707 (m)	δ (C-H) _{oop} + δ (CCC) _{oop} + δ (C=N) _{oop}
-	691 (m)	δ (CCOC) + δ (CC=N)
675 (w)	-	δ (CCC) + δ (C=O) + δ (C-C)
-	579 (m)	δ (CCC)
-	559 (m)	δ (CCC) + δ (CC=O)
547 (w)	-	δ (CCC) + δ (CC=O)

Oop = out of plane

Após a caracterização vibracional do DHI, foi possível avaliar a contribuição do DHI nos espectros Raman obtidos para os compostos de ind+pali (simulantes do azul Maia). Como mencionado anteriormente, a espectroscopia Raman é mais importante na análise do corante

devido à baixa seção de choque de espalhamento inelástico das argilas e por isso a avaliação da contribuição do DHI será feito essencialmente por espectroscopia Raman. A Figura 82 apresenta os espectros Raman de índigo, DHI e do composto de ind+pali aquecido a 130°C por 2 h obtidos utilizando radiação excitante em 457,9 (ressonância com DHI) e 632,8 nm (ressonância com índigo).

Figura 82. Espectros Raman em (a) 632,8 nm (785 nm para o índigo) e (b) 457,9 nm de índigo (azul), DHI (preto) e ind+pali aquecido a 130°C por 2 h (verde). Todos os espectros, exceto o da isatina, tiveram linha base corrigida, exceto o do DHI no 632,8 nm.

A partir dos espectros da Figura 75 é possível observar que não há contribuição das bandas das espécies DHI no espectro Raman do composto de ind+pali em ambos os comprimentos de onda utilizados. Isso confirma que as alterações observadas usando 632,8 e 457,9 nm como radiação excitante, independentemente da contribuição de espécies oxidadas de índigo, é resultado de alterações significativas na estrutura do índigo após a interação com

a argila. Os espectros de ATR (não mostrados) estão em linha com os resultados observados para os espectros Raman.

A fim de verificar o efeito da matriz na estrutura do DHI e consequentemente em seus espectros vibracionais, estudou-se também o produto da interação de DHI com paligorsquita e laponita. A laponita foi também utilizada, pois nos sistemas de índigo com esta argila observou-se a formação de DHI.

4.3.1. Deidroíndigo em Paligorsquita

Estudos de DHI com paligorsquita foram realizados e os resultados indicam que em contato com a matriz o DHI reage voltando a formar índigo. A Figura 83 mostra a fotografia da mistura inicial (DHI+pali), mistura inicial após 1 h sem qualquer manipulação, mistura inicial antes e depois do aquecimento a 130 °C por 2h.

Figura 83. Fotografia dos compostos de DHI em mistura com paligorsquita (a) mistura inicial, (b) mistura inicial após 1 hora e (c) mistura DHI+pali após aquecimento a 130°C por 2 h.

Os compostos de DHI+pali foram analisados por espectroscopia de absorção no UV-VIS, no infravermelho e espectroscopia Raman. Logo após o preparo da mistura inicial foi observado que com o tempo a amostra ficava azul e os espectros UV-VIS e Raman em função

do tempo mostram que houve a formação de índigo (banda em 657 nm no UV-VIS e 1574 cm^{-1} no Raman) como ilustrado na Figura 84.

Figura 84. Espectros (a) UV-VIS e (b) Raman da mistura inicial de DHI com paligorsquita em função do tempo iniciando em 5 min (azul) até 4h (vermelho).

É possível observar que a banda de absorção do índigo aumenta progressivamente de intensidade com o tempo e atinge um máximo em ca. de 4h. O mesmo comportamento foi observado nos espectros Raman para a banda do índigo (1574 cm^{-1} – $\nu(\text{C}=\text{C})$) indicando que o DHI se reduz a índigo na superfície da paligorsquita. Esta redução ocorre também quando o DHI é dissolvido em DMF e em tolueno com quantidades apreciáveis de água (RONDAO, R., *ET AL.*, 2010). A dissolução em tolueno seco (menos de 200 ppm de água), entretanto, mostrou que a conversão de DHI para índigo é mais lenta, o que fornece evidências que esta conversão depende da quantidade de água presente no meio reacional. Análises eletroquímicas de índigo em pasta de carbono (HE, J.-B., *ET AL.*, 2010) mostram que a oxidação de índigo a DHI é um processo reversível, ao passo que a oxidação a isatina é irreversível uma vez que há a quebra da ligação $\text{C}=\text{C}$ central. A ausência de um agente redutor no sistema do DHI com a paligorsquita sugere que o DHI sofre reação de desproporcionamento, levando à formação de

índigo (redução) e isatina (e outros produtos de oxidação). Um esquema mostrando a reação sugerida é mostrado na Figura 85.

Figura 85. Ilustração do mecanismo proposto para a reação de desproporcionamento do DHI na presença de água.

Desta forma, na presença de moléculas de água da argila a reação de desproporcionamento é favorecida formando índigo, como detectado por UV-VIS e Raman. Além disso, a solução de DHI em tolueno foi avaliada por cromatografia de alta eficiência (HPLC – *High Performance Layer Chromatography*) acoplada à espectrometria de massas e foi identificada a formação as espécies índigo e isatina, além do DHI.

O composto resultante do aquecimento da mistura DHI+pali foi analisado por espectroscopia Raman e a Figura 86 mostra os espectros do índigo, DHI e de suas misturas com paligorsquita após aquecimento a 130 °C por 2h.

Figura 86. Espectros Raman (632,8 nm) de índigo (verde), DHI (azul), ind+pali aquecidas a 130 °C por 2 h (preto) e DHI+pali (vermelho). Todos os espectros tiveram linha base corrigida.

É possível observar que os espectros de DHI+pali e ind+pali são bastante semelhantes e confirmam que o DHI é convertido a índigo, portanto, a oxidação do índigo quando interage com a matriz é improvável, descartando as propostas reportadas na literatura.

4.3.2. Dehidroíndigo em Laponita

Como mencionado anteriormente, o estudo da interação de DHI com laponita foi avaliado uma vez que nos compostos de índigo com laponita observou-se a formação de DHI. A questão da contribuição do DHI no pigmento azul Maia, resultou em um estudo mais detalhado dessa forma oxidada do índigo e as investigações com a argila laponita foram realizadas a fim de avaliar o efeito do ambiente da argila na estabilidade do DHI. Dehidroíndigo com laponita (DHI+lap) foi preparado a partir de uma solução do DHI em clorofórmio; ao adicionar a argila (branca) a essa solução ela torna-se vermelha rapidamente, indicando que a interação corante-argila é mais forte que a interação do corante com o

solvente. A caracterização do produto DHI+lap foi realizada por espectroscopia Raman, espectroscopia de absorção no UV-VIS e ATR-FTIR; e os espectros no UV-VIS estão mostrados na Figura 87.

Figura 87. Espectros no UV-VIS de DHI em tolueno (vermelho), DHI sólido através de medida de reflectância difusa do traço no papel (verde) e DHI+Lap (preto).

É possível observar que há um deslocamento batocrômico da banda de absorção do DHI na presença de laponita quando comparado com os espectros do sólido e com a solução em tolueno. Como já mencionado anteriormente, a banda de absorção no visível, responsável pela cor do DHI, é atribuída a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ e depende do ambiente na qual o corante se encontra (450 nm em tolueno e 420 nm em DMF). No ambiente da laponita, há uma estabilização maior do estado eletrônico excitado (LUMO) do que no HOMO (deslocamento batocrômico), a qual pode ser resultado da formação de ligação de hidrogênio entre os grupos nitrogênio e/ou oxigênio do corante e os grupos Si-OH e Mg-OH da argila. Os espectros Raman obtidos utilizando comprimento de onda em 457,9 e 785 nm estão mostrados na Figura 88, e estão comparados com o espectro do DHI sólido.

Figura 88. Espectros Raman (a) 457,9 nm e (b) 785 nm da laponita pura (azul), DHI sólido (vermelho) e DHI+lap (preto). Os espectros tiveram linha base corrigida. O asterisco indica a banda do índigo.

É possível observar a partir dos espectros Raman em ambos os comprimentos de onda, que o perfil espectral não se altera significativamente, embora ocorram alterações em posições e intensidades relativas de algumas bandas. Bandas do índigo são apenas observadas quando o laser em 785 nm é usado, próximo à banda de absorção do índigo. As principais alterações espectrais estão relacionadas com as bandas em 1530 e 1378 cm⁻¹ (457,9 nm) e em 1530 e 1167 cm⁻¹ (785 nm). Embora não haja um padrão interno, é possível observar claramente que a banda em 1530 cm⁻¹ apresenta intensidade relativa menor no espectro do DHI+lap, além de sofrer um pequeno deslocamento para menor frequência. Esta banda é atribuída ao modo ν (N=CC=N) da parte central da molécula e este deslocamento concorda com o observado para a banda em 1167 cm⁻¹ que desloca-se para 1157 cm⁻¹ e é atribuída ao ν (C-N). A banda em 1378 cm⁻¹, mais intensa em 457,9 nm, é atribuída à deformação N=C-C=N e sofre um

deslocamento para maiores frequências (1383 cm^{-1}), ao contrario da banda em 1530 cm^{-1} e em 1167 cm^{-1} . Além disso, a banda em 1732 cm^{-1} , atribuída ao modo de estiramento C=O, desloca para 1738 cm^{-1} . Não há relatos na literatura sobre a interação de DHI com este tipo de matriz, porem acredita-se que a interação ocorra principalmente pelos grupos silanol Si-OH e Mg-OH, presentes em elevada quantidade da laponita, os quais são bastante reativos e podem interagir através de ligações de hidrogênio. O composto foi também caracterizado por ATR-FTIR, técnica que permite visualizar as vibrações relacionadas com os grupos OH da argila. A alta seção de choque da absorção no infravermelho das argilas não permite a identificação de todas as bandas do DHI embora seja possível observar algumas delas. Devido à baixa concentração do DHI no composto (1% em massa), não é possível visualizar alterações nas bandas das hidroxilas da estrutura da argila, que poderiam estar relacionadas com a interação com o corante e por isso o composto foi também preparado com 5% em massa do corante. Os espectros estão mostrados na Figura 89.

Figura 89. Espectros ATR-FTIR de (a) região de $4000 - 2300\text{ cm}^{-1}$ de laponita (azul), DHI+lap 1% (preto) e DHI+lap 5% (vermelho) e (b) região de $1800 - 1100\text{ cm}^{-1}$ de laponita (azul), DHI sólido (vermelho) e DHI+lap 1% (preto).

A partir dos espectros de ATR-FTIR é possível observar um deslocamento de 6 cm^{-1} para maior frequência da banda característica de $\nu\text{ C=O}$, quando comparado com o espectro do DHI sólido, de acordo com o observado nos espectros Raman. Essa alteração pode estar relacionada com a formação de ligação de hidrogênio, porém esta interação leva, em geral, a uma diminuição da frequência do estiramento do C=O (PAOLONI, L., *ET AL.*, 1975). O aparecimento da banda em 1390 cm^{-1} é característica de $\delta\text{ N-H}$ e pode estar associada com a formação de índigo. A região de $2300 - 4000\text{ cm}^{-1}$ é característica das vibrações dos grupos O-H presentes na argila e pequenas alterações são observadas apenas quando a quantidade de corante é maior (5%), na qual há mais sítios interagindo com o corante. É possível observar um aumento da intensidade do ombro em 3267 cm^{-1} , a qual pode ser atribuída ao estiramento O-H de água ou ao estiramento N-H do índigo (3270 cm^{-1}). A fim de entender melhor como pode estar acontecendo à interação, estudos de XRD (Figura 90) foram conduzidos já que a laponita é uma argila lamelar, o DHI poderia estar ocupando o espaço interlamelar.

Figura 90. XRD da laponita (vermelho) e do composto DHI+lap (preto) usando radiação $\text{K}\alpha$ $\text{Cu} = 1,54\text{ \AA}$. O esquema à direita mostra a relação entre o espaçamento basal e a distância interlamelar.

A partir dos resultados de XRD, não há evidências da intercalação do DHI, uma vez que o pico de reflexão referente ao espaçamento basal $d(001)$ não é alterado na presença do corante, o que já era esperado pelo fato deste não apresentar carga positiva. A baixa cristalinidade é mantida, e, portanto não se espera que a argila tenha sofrido delaminação.

O efeito da matriz sobre a estabilidade do DHI foi estudado através dos espectros no UV-VIS em função do tempo de exposição ao ambiente. Sabe-se que o DHI sofre redução e retorna a índigo na presença da argila paligorsquita, conversão que depende da presença de água. A Figura 91 mostra os espectros no UV-VIS para os compostos de DHI+lap e DHI+pali obtidos em diferentes tempos na qual a amostra ficou exposta ao ambiente.

Figura 91. Espectros no UV-VIS de DHI+pali e DHI+lap obtidos em função do tempo.

É possível observar que na presença de laponita a conversão de DHI a índigo é muito mais lenta quando comparado com a paligorsquita e até mesmo quando o DHI é diluído em solventes orgânicos que apresentam elevadas quantidades de água, como DMF. O ambiente

da argila favorece a espécie oxidada e é sabido que esta argila pode atuar estabilizando também espécies radicalares (GIANNAKOPOULOS, E., ET AL., 2006). O mecanismo de interação da argila com estas espécies radicalares parece acontecer através da adsorção dessas nos diferentes sítios carregados da superfície da laponita. No caso do DHI, as lamelas da laponita apresentam carga negativa e poderiam originar um momento de dipolo induzido no corante resultante em uma interação eletrostática. Deve-se considerar também a questão da diluição do DHI na matriz. Como mencionado anteriormente, o DHI sofre reação de desproporcionamento formando índigo e isatina. Esta reação depende da interação entre duas moléculas de DHI e caso o contato entre elas seja dificultado, a reação ocorre em uma taxa muito mais lenta ou pode até mesmo não ocorrer. No caso do sistema com a paligorsquita, a mistura inicial foi preparada a partir da maceração dos componentes sólidos, o que não leva a total quebra dos aglomerados. Já no caso da laponita, a preparação é feita a partir de uma solução de DHI, que já se encontrada dissolvida e, portanto espera-se que o efeito da diluição seja mais acentuado.

A fotoestabilidade do composto foi avaliada através da exposição ao laser 457,9 nm, usado para a obtenção dos espectros Raman, ao quais foram obtidos após um determinado tempo de exposição ao laser e os resultados estão mostrados na Figura 92.

Figura 92. Espectros Raman das amostras de (a) DHI e (b) DHI+lap após diferentes tempos de exposição ao laser de comprimento de onda 457,9 nm.

Os espectros obtidos após 10 min de exposição ao laser mostram claramente que na presença da laponita a fotodegradação é muito mais lenta e este fato pode estar associado com a questão da diluição do DHI na matriz. A partir dos resultados acima expostos e das características da argila (alta área superficial e presença de grupos silanol), duas hipóteses podem ser levantadas com relação à interação entre os componentes do material: (i) adsorção específica através de ligações de hidrogênio entre os grupos C=O ou N do DHI e o grupo Si-OH da laponita e (ii) adsorção através de uma interação do tipo eletrostática. Ambas as hipóteses são possíveis e a partir dos resultados de espectroscopia vibracional, a formação de ligação de hidrogênio parece envolver os grupos nitrogênio da molécula.

4.4. Alizarina

4.4.1. Alizarina em Paligorsquita

O estudo da interação da paligorsquita foi também realizado com a alizarina, um corante derivado da antraquinona, a fim de investigar se este corante também é capaz de

ocupar os microporos da argila, assim como o índigo, com consequente estabilização do corante. Os compostos foram preparados de maneira similar ao de ind+pali, macerando a mistura dos sólidos e aquecendo-as. O fato interessante neste caso é que apenas a maceração já estabelece o contato entre as substâncias e faz com que o corante, originalmente de coloração vermelha – alaranjada, adquira coloração roxa. A coloração roxa é característica da espécie desprotonada, ou seja, alizarina em meio alcalino e os valores de pK_{as} encontrados são de 5,25 (espécie aniônica) e 11,5 (espécie dianiônica) (CAÑAMARES, M. V., ET AL., 2004). Os espectros de absorção no UV-VIS (Figura 93) mostram o espectro da alizarina sólida bem como em solução alcalina (pH~12) e os espectros da mistura de aliz+pali antes e após o aquecimento.

Figura 93. Espectro de absorção no UV-VIS de alizarina em sulfato de bário (preto), aliz+pali antes (roxo) e depois (vermelho) do aquecimento a 130°C por 2 h, obtidos por reflectância difusa. O espectro da alizarina em solução aquosa alcalina (NaOH – pH ~ 12) foi acrescentado na figura (azul).

De acordo com os resultados no UV-VIS é possível observar que o comprimento de onda de absorção no visível sofre um deslocamento batocrômico quando interage com a argila e após o aquecimento o espectro não se altera significativamente. O espectro da solução de alizarina em meio alcalino (pH~12) está de acordo com o observado na literatura (CAÑAMARES, M. V., ET AL., 2004; CARTA, L., ET AL., 2014) e apresenta as bandas características da espécie dianiônica (567 e 609 nm). O composto de alizarina com paligorsquita já foi estudado na literatura (GIUSTETTO, R. E WAHYUDI, O., 2011) e o comportamento dos espectros no UV-VIS está de acordo com o aqui observado, indicando que o contato com a argila promove a formação da espécie monoaniônica ($\lambda_{\text{máx}} = 526 \text{ nm}$). De acordo com os autores, a formação desta espécie é compatível com o caráter alcalino da superfície da paligorsquita (Si-O^-) (GIUSTETTO, R. E WAHYUDI, O., 2011). Contudo, ainda não é bem conhecido como é a interação do corante com a argila. Assim, os compostos foram estudados por espectroscopia Raman e os espectros estão mostrados na Figura 94.

Figura 94. Espectros Raman (785 nm) de alizarina sólida (preto), aliz+pal antes (roxo) e após (vermelho) o aquecimento a 130°C por 2 h. O espectro SERS ($\lambda_0 = 632,8 \text{ nm}$) de

uma solução de alizarina em superfície de cobre tratada com HNO_3 (azul) foi adicionado na Figura para fins de comparação.

Os espectros Raman mostram alterações significativas quando o espectro do corante puro é comparado com o do composto com a paligorsquita. Não são observadas alterações no espectro após aquecimento, indicando não ser necessária a perda de água para que haja interação do corante com a argila. Os espectros Raman dos compostos de aliz+pali foram comparadas com os espectros SERS obtidos em superfície de cobre com rugosidade alcançada a partir do tratamento com HNO_3 . Os espectros SERS são significativamente diferentes do espectro Raman do corante sólido, como observado na Figura 94 e também em trabalhos encontrados na literatura (CAÑAMARES, M. V., *ET AL.*, 2004). As alterações observadas são atribuídas à formação de um complexo de superfície, como demonstrado em estudos de SERS em coloide de prata (CAÑAMARES, M. V., *ET AL.*, 2004). É possível observar que os compostos aqui preparados com paligorsquita apresentam perfil espectral bastante semelhante ao observado para o SERS em Cu, indicando que a molécula do corante encontra-se adsorvida na superfície externa da matriz através da formação de complexos com os metais que compõem a estrutura da argila (Mg, Al, Si). Resultados de adsorção de N_2 (Tabela 10) para o composto preparado após aquecimento e extração com DMF mostram que os microporos da argila não são completamente obstruídos, como no caso do ind+pali, indicando que a interação ocorre preferencialmente pela superfície externa.

Tabela 15. Resultados de análise de área superficial, área de microporo e volume de mesoporo obtidos pela medida de adsorção de N₂ para as amostras: paligorsquita (pali) pura e da mistura aliz+pali após aquecimento a 130 °C por 2 h e extração com DMF (aliz+pali 130°C_DMF).

Amostras	Área BET (m ² g ⁻¹)	Área Micro <i>t</i> - <i>plot</i> (m ² g ⁻¹)	Porcentagem de microporos (%)	Vol. meso BJH (cm ³ g ⁻¹)
pali pura	144	29	20	0,38
aliz+pali 130°C_DMF	141	15	10	0,36

4.4.2. Alizarina em Hidróxido Duplo Lamelar (tipo hidrotalcita)

A síntese de alizarina com HDLs foi realizada com o objetivo de investigar a intercalação da espécie aniônica deste corante, uma vez que os HDLs são capazes de alocar ânions em seus espaços interlamelares e assim contribuir para o entendimento da superfície destas argilas aniônicas.

Os compostos de alizarina com HDL foram feitos de duas maneiras, variando a temperatura durante a co-precipitação e o tempo em que o produto fica sob agitação. A primeira síntese (síntese 1) foi feita em temperatura ambiente e após o término da adição dos sais a mistura permaneceu sob agitação durante 15 min. Na segunda síntese (síntese 2) a temperatura foi mantida a 60 °C e após o término da adição dos sais a mistura ficou sob agitação por 24 h, a fim de aumentar o ordenamento das lamelas no produto formado. Os resultados de XRD estão mostrados na Figura 95.

Figura 95. Difratomogramas dos compostos de aliz + HDL da síntese 1 e síntese 2 e do HDL tipo hidrotalcita (HDL_CO₃) utilizando fonte K α do Cu (1,54 Å).

É possível observar na Figura 95 que os compostos de aliz+HDL obtidos pelas sínteses de co-precipitação apresentam ordenamento lamelar menor, porém ainda é possível observar os picos correspondentes do HDL. É bem conhecido que alizarina e derivados formam complexos com facilidade (CARTA, L., ET AL., 2014) e por isso na síntese do HDL ocorre uma competição entre a intercalação e a formação de complexos com os cátions de Al³⁺ e Mg²⁺. Os resultados de espectroscopia Raman confirmam que há a formação de complexos e nenhuma das bandas do HDL é observada no espectro, como observado na Figura 96.

Figura 96. Espectros Raman (785 nm) de alizarina sólida (preto), aliz+HDL síntese 2 (azul) e aliz+HDL síntese 1 (verde). O espectro SERS (632,8 nm) de alizarina em superfície de cobre tratada com HNO₃ (vermelho) foi adicionado na Figura para fins de comparação.

O perfil espectral dos compostos de aliz+HDL em ambas as síntese se assemelham ao observado para o espectro SERS de alizarina em superfície de cobre tratado com HNO₃, como também observado para os compostos com a paligorsquita, confirmando a formação de um complexo de superfície com Al³⁺ e ou Mg³⁺. As alterações observadas entre os espectros SERS e o da aliz+HDL podem estar relacionadas com a mudança do metal.

4.5. Purpurina

4.5.1. Purpurina em Paligorsquita

A interação de purpurina, também derivado de antraquinona e bastante semelhante à alizarina, com a paligorsquita também foi estudada e preparada através da maceração dos componentes sólidos e aquecimento a 130 °C por 2 h. As misturas foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no UV-VIS e no infravermelho e espectroscopia Raman. Os espectros no UV-VIS do corante puro (sólido) e da mistura inicial e aquecida a 130 °C estão mostrados na Figura 97. O corante puro apresenta coloração vermelha, enquanto que os compostos com a paligorsquita apresentam coloração rosa.

Figura 97. Espectros no UV-VIS de purpurina sólida (vermelho), purpurina com paligorsquita mistura inicial (preto) e após aquecimento à 130 °C por 2h.

Assim como observado para a alizarina, apenas a maceração dos compostos sólidos já leva à mudanças nas propriedades eletrônicas da molécula da purpurina, como o evidenciado

pelos deslocamento batocrômico (30 nm) no espectro da mistura inicial. Após o aquecimento, não é observado alterações significativas no máximo de absorção, indicando que a purpurina adsorve apenas com a superfície externa da argila. Os resultados obtidos por espectroscopia Raman estão mostrados na Figura 98.

Figura 98. Espectro Raman de purpurina em sulfato de bário (457,9 nm) (vermelho), SERS (632,8 nm) de purpurina em superfície de cobre (verde), pur+pal mistura inicial (preto) e após aquecimento a 130°C por 2 h (azul) em 632,8 nm.

A partir dos espectros Raman é possível observar que há alterações nos espectros das misturas com a paligorsquita quando comparado com a purpurina em sulfato de bário usando comprimento de onda de 457,9 nm (condição de ressonância). Os espectros da mistura de pur+pal antes e após o aquecimentos são bastante similares, concordando com os resultados de absorção no UV-VIS. A fim de avaliar se as alterações são resultados da formação de complexos com a superfície externa, como observado para a alizarina, os espectros Raman da mistura com a argila foram comparados com os espectros SERS da purpurina obtidos em

superfície de cobre. O perfil espectral é, entretanto, bastante diferente entre os espectros dos compostos com a paligorsquita, indicando que, caso haja a formação de complexo, suas características irão depender da natureza do metal.

Os compostos de pur+pali foram submetidos à extração com solventes (etanol, metanol, DMF) e os compostos (antes e após o aquecimento) apresentaram alta solidez frente ao solvente, indicando que a interação corante-argila é mais forte que a do solvente com o corante. Este comportamento é diferente do observado para o ataque com ácido nítrico, onde o composto perde sua coloração rosa. A partir destes dados é possível concluir que o corante não ocupa os microporos da argila, uma vez que o tamanho dos íons H^+ (raio solvatado = 9 Å) e NO_3^- solvatado (raio solvatado = 3 Å) (KIELLAND, J., 1937) são maiores que o do microporo e portanto a reação com o ácido não ocorreria, como é o caso dos compostos de ind+pali.

4.6. Luteolina

4.6.1. Luteolina em Hidróxido Duplo Lamelar (tipo hidrotalcita)

A luteolina é um corante flavonoide amarelo e foi usado no tingimento de têxteis pelas culturas pré-colombianas. A preparação dos compostos de luteolina com a matriz de HDL visa sondar a reatividade da superfície através da sua interação com diferentes classes de corantes, especialmente os de interesse arqueológico e desta maneira investigar também a possível estabilização do corante pela matriz. Este corante apresenta baixa estabilidade térmica (TANG, J. E JIN, B., 2015) e, portanto, a síntese do composto com HDL por co-precipitação foi realizada à temperatura ambiente. O resultado de XRD do produto (lut+HDL) da síntese está mostrados na Figura 99.

Figura 99. Difratogramas do HDL tipo hidrotalcita (HDL_CO₃) e do composto de lut+HDL utilizando fonte K_α do Cu (1,54 Å).

O composto preparado apresentou ordenamento das lamelas menor como observado na Figura 91. Assim como no caso do composto de aliz+HDL, a formação de complexo pode estar competindo com a intercalação do corante. O composto foi também caracterizado por espectroscopia de absorção no UV-VIS (Figura 100) e espectroscopia Raman.

Figura 100. Espectros de absorção no UV-VIS de HDL tipo hidrotalcita (preto), solução de luteolina em etanol, solução aquosa em meio alcalino de luteolina (verde) e composto de lut+HDL (vermelho).

O composto de lut+HDL apresenta um deslocamento batocrômico com relação ao corante puro em solução de etanol, compatível com o espectro da luteolina em meio alcalino (pH~10). De fato, é possível observar uma mudança de coloração de um amarelo pálido para um amarelo intenso. Os espectros Raman estão mostrados na Figura 101.

Figura 101. Espectros Raman (785 nm) de luteolina sólida (preto) e lut+HDL (azul). O espectro SERS da luteolina utilizando $\lambda_0 = 632,8$ nm em superfície de cobre tratada com HNO_3 foi adicionado para fins de comparação.

O espectro Raman de lut+HDL foi comparado com o espectro do corante puro e é possível observar diferenças significativas no perfil espectral. O espectro do composto resultante foi comparado com o espectro SERS da luteolina em superfície de cobre tratado com HNO_3 , o qual apresenta espectro similar ao de complexos de luteolina com Al^{3+} (RYGULA, A., ET AL., 2013). Dessa maneira é possível inferir que há formação majoritária de complexos com os cátions de Al^{3+} e Mg^{2+} durante a co-precipitação.

4.7. β -caroteno

4.7.1. β -caroteno em Paligorsquita

O β -caroteno é o corante que apresenta estrutura química que se diferencia dos outros corantes por conter uma longa cadeia acíclica ($\text{C}_{40}\text{H}_{56}$). Este corante apresenta alta instabilidade térmica (KIM, J., ET AL., 2010) e sua interação com a argila paligorsquita foi

estudada a fim de verificar um possível aumento de estabilidade. O composto foi preparado pela mistura dos sólidos através da maceração e aquecimento desta mistura a 130 °C por 2 h. O procedimento foi realizado em duplicata. A mistura inicial (antes do aquecimento) e aquecida a 130 °C por 2 h foram caracterizadas por espectroscopia de absorção no UV-VIS e espectroscopia Raman. Os espectros no UV-VIS são mostrados na Figura 102.

Figura 102. Espectros de absorção no UV-VIS por reflectância difusa do β -caroteno em sulfato de bário (vermelho), β -carot+pali antes (preto) e após (verde) aquecimento a 130 °C por 2 h.

É possível observar que apenas a maceração promove alguma interação, a qual origina uma banda de absorção intensa na região do infravermelho próximo. A banda no visível sofre um pequeno deslocamento e após o aquecimento essa banda praticamente desaparece, a qual confere ao composto uma coloração esverdeada, indicando que ocorreu degradação térmica. A interação deste corante foi estudada com mont (KAKEGAWA, N. E OGAWA, M., 2002), porém neste caso nenhum relato do aparecimento da banda em 940 nm foi encontrado. A

literatura reporta a presença de uma banda larga com máximo entre 900 – 950 nm e atribui à formação de um radical cátion do β -caroteno (EDGE, R., *ET AL.*, 1998; GURZADYAN, G. G. E STEENKEN, S., 2002). A formação desta espécie poderia ser evidenciada por EPR (*Electron Paramagnetic Resonance*), porém estas medidas não foram realizadas para a Tese.

Os espectros Raman dos compostos antes e após o aquecimento utilizando comprimentos de onda de excitação em 632,8 nm e 1064 nm estão mostrados na Figura 103.

Figura 103. Espectros Raman em 632,8 nm e 1064 nm do β -caroteno puro (preto), β -carot+pali antes (vermelho) e após (verde) aquecimento a 130 °C por 2 h.

É possível observar que usando o comprimento de onda em 632,8 nm o espectro da mistura inicial não se altera quando comparado com o espectro do corante puro e após o aquecimento é possível observar apenas um fundo de luminescência, concordante com o fato de o corante ter sido degradado. Porém quando o espectro é obtido em 1064 nm (ressonância com a banda em 940 nm), comprimento de onda que se aproxima da absorção no

infravermelho próximo é possível observar algumas diferenças em posição e intensidades relativas das bandas do espectro da mistura inicial. Com os resultados até agora reportados para este composto é possível afirmar que há uma interação do β -caroteno com a argila que ocorre apenas com a maceração das substâncias sólidas e que pode induzir a formação do radical cátion e consequentemente acelerar a decomposição deste corante.

Referências

- AMAT, A., ET AL. Theoretical and experimental investigation on the spectroscopic properties of indigo dye. **Journal of Molecular Structure**, v. 993, n.1–3, p.43-51, 2011.
- ARAB, M., ET AL. Experimental and computer simulation study of the vibrational spectra of vermiculite. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n.10, p.1957-1963, 2002.
- ARNOLD, D. E., ET AL. The first direct evidence for the production of Maya Blue: rediscovery of a technology. **Antiquity**, v. 82, n.315, p.151-164, 2008.
- AVILA FERRER, F. J., ET AL. Insights for an Accurate Comparison of Computational Data to Experimental Absorption and Emission Spectra: Beyond the Vertical Transition Approximation. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, n.4, p.2072-2082, 2013.
- BAIG, G. A. Indigo dyeing of polyester (PET) – pH effects. **Journal of The Textile Institute**, v. 102, n.1, p.87-92, 2011.
- BARBATTI, M., ET AL. Ultrafast internal conversion pathway and mechanism in 2-(2[prime or minute]-hydroxyphenyl)benzothiazole: a case study for excited-state intramolecular proton transfer systems. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n.9, p.1406-1415, 2009.
- BARRIOS, M. S., ET AL. Acid activation of a palygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties. **Applied Clay Science**, v. 10, n.3, p.247-258, 1995.
- BERNARDINO, N. D., ET AL. Vibrational spectroscopy and theoretical investigation of dehydroindigo. **em preparação**, v. 2015.
- BISHOP, J. L. AND MURAD, E. Characterization of minerals and biogeochemical markers on Mars: A Raman and IR spectroscopic study of montmorillonite. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, n.6, p.480-486, 2004.
- BLACKBURN, R. S., ET AL. The development of indigo reduction methods and pre-reduced indigo products. **Coloration Technology**, v. 125, n.4, p.193-207, 2009.

BOUDRICHE, L., ET AL. Surface properties evolution of attapulgite by IGC analysis as a function of thermal treatment. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 399, n.0, p.1-10, 2012.

BRODE, W. R., ET AL. The relation between the absorption spectra and the chemical constitution of dyes. XXVII. Cis-trans isomerism and hydrogen bonding in indigo dyes. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 76, p.1034-6, 1954.

BROWN, G. AND BRINDLEY, G. W., **X-ray Diffraction Procedures for Clay Mineral Identification** em Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification, G. W. e. B. Brindley, G., Mineralogical Society, 1980.

BRUNI, S., ET AL. Historical organic dyes: a surface-enhanced Raman scattering (SERS) spectral database on Ag Lee–Meisel colloids aggregated by NaClO₄. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n.6, p.1267-1281, 2011.

CANAMARES, M. V., ET AL. Surface-enhanced Raman scattering study of the adsorption of the anthraquinone pigment alizarin on Ag nanoparticles. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 35, n.11, p.921, 2004.

CARTA, L., ET AL. Environmental and complexation effects on the structures and spectroscopic signatures of organic pigments relevant to cultural heritage: the case of alizarin and alizarin-Mg(ii)/Al(iii) complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 16, n.7, p.2897-2911, 2014.

CHIPERA, S. J. AND BISH, D. L. Baseline studies of the clay minerals society source clays: powder x-ray diffraction analysis **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n.5, p.398-409, 2001.

CHOU, P.-T., ET AL. Excited-State Intramolecular Proton Transfer in 10-Hydroxybenzo[h]quinoline. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n.10, p.1731-1740, 2001.

CONSTANTINO, V. R. L., ET AL. Intercalation compounds involving inorganic layered structures. **Anais da Academia Brasileira de Ciências**, v. 72, p.45-50, 2000.

CUI, G. AND THIEL, W. Nonadiabatic dynamics of a truncated indigo model. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n.35, p.12378-12384, 2012.

DE MELO, J. S., ET AL. Photophysical and spectroscopic studies of Indigo derivatives in their keto and leuco forms. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 108, n.34, p.6975-6981, 2004.

DEJOIE, C., ET AL. Diffusion Of Indigo Molecules Inside The Palygorskite Clay Channels. **MRS Proceedings**, v. 1319, 2011.

DELBEM, M. F., ET AL. Modification of a Brazilian smectite clay with different quaternary ammonium salts. **Química Nova**, v. 33, p.309-315, 2010.

DITTMANN, M., ET AL. Photostability of 4,4'-Dihydroxythioindigo, a Mimetic of Indigo. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 53, n.2, p.591-594, 2014.

DOMÉNECH-CARBÓ, A., ET AL. On the dehydroindigo contribution to Maya Blue. **Journal of Materials Science**, v. 48, n.20, p.7171-7183, 2013.

DOMÉNECH-CARBÓ, M. T., ET AL. Identification of indigoid compounds present in archaeological Maya blue by pyrolysis-silylation-gas chromatography–mass spectrometry. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, n.0, p.355-362, 2014.

DOMENECH, A., ET AL. Dehydroindigo: A new piece into the Maya Blue puzzle from the voltammetry of microparticles approach. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n.12, p.6027-6039, 2006.

DURGAPRASAD, G., ET AL. Infrared Spectra and Normal Vibrations of N,N-Dimethylformamide and N,N-Dimethylthioformamide. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 44, n.2, p.316-322, 1971.

EDGE, R., ET AL. Relative One-Electron Reduction Potentials of Carotenoid Radical Cations and the Interactions of Carotenoids with the Vitamin E Radical Cation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, n.17, p.4087-4090, 1998.

EFREMOV, E. V., ET AL. Achievements in resonance Raman spectroscopy: Review of a technique with a distinct analytical chemistry potential. **Analytica Chimica Acta**, v. 606, n.2, p.119-134, 2008.

ELSAESSER, T. AND KAISER, W. Visible and infrared spectroscopy of intramolecular proton transfer using picosecond laser pulses. **Chemical Physics Letters**, v. 128, n.3, p.231-237, 1986.

ELSAESSER, T., ET AL. Picosecond spectroscopy of intramolecular hydrogen bonds in 4,4',7,7'-tetramethylindigo. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n.13, p.2901-2905, 1986.

FATNASSI, M., ET AL. Clay nanomaterial thin film electrodes for electrochemical energy storage applications. **RSC Advances**, v. 4, n.87, p.46976-46979, 2014.

FIEDLER, A., ET AL. FT-Raman spectroscopy—a rapid and reliable quantification protocol for the determination of natural indigo dye in *Polygonum tinctorium*. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n.3, p.551-557, 2011.

FROST, R. L., ET AL. Near-infrared and mid-infrared spectroscopic study of sepiolites and palygorskites. **Vibrational Spectroscopy**, v. 27, n.1, p.1-13, 2001.

FROST, R. L. AND RINTOUL, L. Lattice vibrations of montmorillonite: an FT Raman and X-ray diffraction study. **Applied Clay Science**, v. 11, n.2–4, p.171-183, 1996.

GAUDEN, M., ET AL. Role of Solvent, pH, and Molecular Size in Excited-State Deactivation of Key Eumelanin Building Blocks: Implications for Melanin Pigment Photostability. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n.50, p.17038-17043, 2008.

GIANNAKOPOULOS, E., ET AL. Adsorption and Radical Stabilization of Humic-Acid Analogues and Pb²⁺ on Restricted Phyllosilicate. **Langmuir**, v. 22, n.16, p.6863-6873, 2006.

GIONIS, V., ET AL. Combined Near-infrared and X-ray Diffraction Investigation of the Octahedral Sheet Composition of Palygorskite. **Clays and Clay Minerals**, v. 55, n.6, p.543-553, 2007.

GIUSTETTO, R. AND CHIARI, G. Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction. **European Journal of Mineralogy**, v. 16, n.3, p.521-532, 2004.

GIUSTETTO, R., ET AL. Crystal structure refinement of a sepiolite/indigo Maya Blue pigment using molecular modelling and synchrotron diffraction. **Eur. J. Mineral.**, v. 23, p.449-466, 2011.

GIUSTETTO, R., ET AL. Spectroscopic characterization of a sepiolite-based Maya Blue pigment. **Periodico Di Mineralogia**, v. 79, p.21-37, 2010.

GIUSTETTO, R. AND WAHYUDI, O. Sorption of red dyes on palygorskite: Synthesis and stability of red/purple Mayan nanocomposites. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 142, n.1, p.221-235, 2011.

GIUSTETTO, R., ET AL. Maya blue: A computational and spectroscopic study. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n.41, p.19360-19368, 2005.

GÖRNER, H. AND SCHULTE-FROHLINDE, D. Laser flash studies of thioindigo and indigo dyes. Evidence for a trans configuration of the triplet state. **Chemical Physics Letters**, v. 66, n.2, p.363-369, 1979.

GRELLMANN, K. H. AND HENTZSCHEL, P. Mechanism of the photochemical cis⇌trans isomerization of thioindigo and 6,6'-diethoxy-thioindigo in solution. **Chemical Physics Letters**, v. 53, n.3, p.545-551, 1978.

GROSJEAN, N., ET AL. Catalytic wet air oxidation of N,N-dimethylformamide aqueous solutions: Deactivation of TiO₂ and ZrO₂-supported noble metal catalysts. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 97, n.1-2, p.276-283, 2010.

GUGGENHEIM, S. AND VAN GROOS†, A. F. K. Baseline studies of the clay minerals society source clays: thermal analysis. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n.5, p.433-443, 2001.

GURZADYAN, G. G. AND STEENKEN, S. Photoionization of [small beta]-carotene via electron transfer from excited states to chlorinated hydrocarbon solvents. A picosecond transient absorption study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 4, n.13, p.2983-2988, 2002.

GUSTAFSON, T. L., ET AL., **Solvent/Solute Interactions Probed by Picosecond Transient-Raman Spectroscopy** em Time-Resolved Vibrational Spectroscopy VI, A. Lau, W. Werncke and F. Siebert, Springer Berlin Heidelberg, 1994.

HADEN, W. L. AND SCHWINT, I. A. Attapulgit: its properties and applications **Industrial & Engineering Chemistry**, v. 59, n.9, p.58-69, 1967.

HARTWELL, J. M. The diverse uses of montmorillonite **Clays Minerals**, v. 6, p.111, 1965.

HAUCKE, G. AND GRANESS, G. Thermal Isomerization of Indigo. **Angewandte Chemie International Edition in English**, v. 34, n.1, p.67-68, 1995.

HE, J.-B., ET AL. Voltammetry and spectroelectrochemistry of solid indigo dispersed in carbon paste. **Electrochimica Acta**, v. 55, n.17, p.4845-4850, 2010.

Fundamentos da Colorimetria. http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/9324/9324_3.PDF. Acessado em: 07/03/2016,

HUBBARD, B., ET AL. Structural study of Maya blue: textural, thermal and solid-state multinuclear magnetic resonance characterization of the palygorskite-indigo and sepiolite-indigo adducts. **Clays and Clay Minerals**, v. 51, n.3, p.318-326, 2003.

IWAKURA, I., ET AL. Why is Indigo Photostable over Extremely Long Periods? **Chemistry Letters**, v. 38, n.11, p.1020-1021, 2009.

KAKEGAWA, N. AND OGAWA, M. The intercalation of β -carotene into the organophilic interlayer space of dialkyldimethylammonium-montmorillonites. **Applied Clay Science**, v. 22, n.3, p.137-144, 2002.

KARSTENS, T., ET AL. Photoisomerization mechanism of thioindigo dyes. Thioindigo in nonpolar solvents. **Chemical Physics Letters**, v. 48, n.3, p.540-544, 1977.

KETTNER, F., ET AL. Selective crystallization of indigo B by a modified sublimation method and its redetermined structure. **Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online**, v. 67, p.o2867, 2011.

KIELLAND, J. Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions. **Journal of the American Chemical Society**, v. 59, n.9, p.1675-1678, 1937.

KIM, J., ET AL. Extraction of β -carotene produced from yeast *Rhodospiridium* sp. and its heat stability. **Food Science and Biotechnology**, v. 19, n.1, p.263-266, 2010.

KIRSCH, A. D. AND WYMAN, G. M. Evidence for the intermediacy of the triplet state in the direct photoisomerization of thioindigo dyes. **J. Phys. Chem.**, v. 79, p.543-4, 1975.

KLOPROGGE, J. T., **Infrared and Raman spectroscopy of naturally occurring hydrotalcites and their synthetic equivalents** em The Application of Vibrational Spectroscopy to Clay Minerals and Layered Double Hydroxides, J. T. Kloprogge, The Clay Minerals Society, 2005.

KLOPROGGE, J. T., ET AL. Infrared and Raman study of interlayer anions CO₃²⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻ and ClO₄⁻ in Mg/Al-hydrotalcite. **American Mineralogist**, v. 87, n.5-6, p.623-629, 2002.

KOBAYASHI, T. AND RENTZEPIS, P. M. On the picosecond kinetics and photostability of indigo and 6,6'-dimethoxyindigo. **The Journal of Chemical Physics**, v. 70, n.2, p.886-892, 1979.

KOWALAK, S. AND ZYWERT, A. Preparation of Maya Blue analogues using natural zeolites. **Clay Minerals**, v. 46, n.2, p.197-204, 2011.

KRYSANOV, S. A. AND ALFIMOV, M. V. Picosecond absorption spectroscopy of the fluorescent state of trans-thioindigo. **Journal of Photochemistry**, v. 23, n.4, p.329-333, 1983.

KRYSANOV, S. A. AND ALFIMOV, M. V. Picosecond spectroscopy of trans-thioindigo. **Chemical Physics Letters**, v. 76, n.2, p.221-224, 1980.

KUANG, W., ET AL. Dehydration and rehydration of palygorskite and the influence of water on the nanopores **Clays and Clay Minerals**, v. 52, n.5, p.635-642, 2004.

KUANG, W., ET AL. Organo-mineral nanohybrids. Incorporation, coordination and structuration role of acetone molecules in the tunnels of sepiolite. **Journal of Materials Chemistry**, v. 16, n.2, p.179-185, 2006.

LEACH, E. S. H., ET AL. Nonaqueous Suspensions of Laponite and Montmorillonite. **Langmuir**, v. 21, n.9, p.3821-3830, 2005.

LEONA, M., ET AL. Identification of the Pre-Columbian Pigment Maya Blue on Works of Art by Noninvasive UV-Vis and Raman Spectroscopic Techniques. **Journal of the American Institute for Conservation**, v. 43, n.1, p.39-54, 2004.

LEZHNINA, M. M., ET AL. Laponite Blue: Dissolving the Insoluble. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 51, n.42, p.10652-10655, 2012.

LITTMANN, E. R. Maya Blue. Further Perspectives and the Possible Use of Indigo as the Colorant. **American Antiquity**, v. 47, n.2, p.404-408, 1982.

MADEJOVÁ, J. AND KOMADEL, P. BASELINE STUDIES OF THE CLAY MINERALS SOCIETY SOURCE CLAYS: INFRARED METHODS. **Clays and Clay Minerals**, v. 49, n.5, p.410-432, 2001.

MCGARRY, P. F., ET AL. DMSO Solvent Induced Photochemistry in Highly Photostable Compounds. The Role of Intermolecular Hydrogen Bonding. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 101, n.5, p.764-767, 1997.

MCKEE, J. R. AND ZANGER, M. A microscale synthesis of indigo: Vat dyeing. **Journal of Chemical Education**, v. 68, n.10, p.A242, 1991.

MCKEOWN, D. A., ET AL. Vibrational analysis of palygorskite and sepiolite. **Clays Clay Miner.**, v. 50, n. Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p.667-680, 2002.

MIDDLETON, C. T., ET AL. Solvent and solvent isotope effects on the vibrational cooling dynamics of a DNA base derivative. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 111, p.10460-7, 2007.

MIN, E. S., ET AL. Surface-enhanced Raman scattering of indigo on a stable silver foil substrate prepared by a nitric acid etching method. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 75, n.4, p.677-680, 2002.

MIYATA, S. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. **Clays and Clay Minerals**, v. 31, n.4, p.305-311, 1983.

MORENO, M., ET AL. A theoretical study of the photochemistry of indigo in its neutral and dianionic (leucoindigo) forms. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n.46, p.20236-20246, 2013.

MYRIAM, M., ET AL. Structural and textural modifications of palygorskite and sepiolite under acid treatment. **Clays and Clay Minerals**, v. 46, n.3, p.225-231, 1998.

NAGASAWA, Y., ET AL. The effect of hydrogen-bonding on the ultrafast electronic deactivation dynamics of indigo carmine. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 6, n.23, p.5370-5378, 2004.

OAKLEY, L. H., ET AL. Pretreatment Strategies for SERS Analysis of Indigo and Prussian Blue in Aged Painted Surfaces. **Analytical Chemistry**, v. 84, n.18, p.8006-8012, 2012.

OVARLEZ, S., ET AL. The Incorporation of Indigo Molecules in Sepiolite Tunnels. **Chemistry – A European Journal**, v. 15, n.42, p.11326-11332, 2009.

PAOLONI, L., ET AL. The hydrogen bond with carbonyl groups: theoretical study of the correlation between the X-H stretching frequency shift and the C • O group proper. **Journal of Molecular Structure**, v. 27, n.1, p.123-137, 1975.

REINEN, D., ET AL. The Nature of the Colour Centres in ‘Maya Blue’ — the Incorporation of Organic Pigment Molecules into the Palygorskite Lattice. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 630, n.1, p.97-103, 2004.

RICHARDSON, M. C. AND BRATERMAN, P. S. Infrared Spectra of Oriented and Nonoriented Layered Double Hydroxides in the Range from 4000 to 250 cm⁻¹, with Evidence for Regular Short-Range Order in a Synthetic Magnesium–Aluminum LDH with Mg:Al = 2:1 but Not with Mg:Al = 3:1. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 111, n.11, p.4209-4215, 2007.

RINAUDO, C., ET AL. FT-Raman spectroscopy on several di- and tri-octahedral T-O-T phyllosilicates. **Neues Jahrb. Mineral., Monatsh.**, v. n. Copyright (C) 2013 American Chemical Society (ACS). All Rights Reserved., p.537-554, 2004.

RINI, M., ET AL. Femtosecond mid-infrared spectroscopy of condensed phase hydrogen-bonded systems as a probe of structural dynamics. **Faraday Discussions**, v. 122, n.0, p.27-40, 2003.

RONDAO, R., ET AL. Excited state characterization of a polymeric indigo. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n.5, p.1778-1783, 2012.

RONDAO, R., ET AL. Dehydroindigo, the Forgotten Indigo and Its Contribution to the Color of Maya Blue. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 114, n.4, p.1699-1708, 2010.

RONDÃO, R. AND SEIXAS DE MELO, J. S. Thio-Mayan-like Compounds: Excited State Characterization of Indigo Sulfur Derivatives in Solution and Incorporated in Palygorskite and Sepiolite Clays. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n.1, p.603-614, 2012.

RYGULA, A., ET AL. Raman and UV-vis spectroscopy studies on luteolin-Al(III) complexes. **Vibrational Spectroscopy**, v. 64, n.0, p.21-26, 2013.

SÁNCHEZ DEL RÍO, M., ET AL. A combined synchrotron powder diffraction and vibrational study of the thermal treatment of palygorskite-indigo to produce Maya blue. **Journal of Materials Science**, v. 44, n.20, p.5524-5536, 2009.

SATZGER, H., ET AL. Primary processes underlying the photostability of isolated DNA bases: adenine. **Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.**, v. 103, p.10196-10201, 2006.

SERRANO-ANDRÉS, L. AND ROOS, B. O. A Theoretical Study of the Indigoid Dyes and Their Chromophore. **Chemistry – A European Journal**, v. 3, n.5, p.717-725, 1997.

SHADI, I. T., ET AL. Semi-quantitative analysis of indigo by surface enhanced resonance Raman spectroscopy (SERRS) using silver colloids. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 59, n.10, p.2213-2220, 2003.

SHOEIB, T., ET AL. A study of silver (I) ion-organonitrile complexes: Ion structures, binding energies, and substituent effects. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 105, n.4, p.710-719, 2001.

STEINGRUBER, E., **Indigo and Indigo Colorants** em Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000.

SUÁREZ, M. AND GARCÍA-ROMERO, E. Variability of the surface properties of sepiolite. **Applied Clay Science**, v. 67-68, n.0, p.72-82, 2012.

SÜSSE, P. AND WOLF, A. A new crystalline phase of indigo. **Naturwissenschaften**, v. 67, n.9, p.453-453, 1980.

TAKEUCHI, S. AND TAHARA, T. Coherent nuclear wavepacket motions in ultrafast excited-state intramolecular proton transfer: Sub-30-fs resolved pump-probe absorption spectroscopy of 10-hydroxybenzo[h]quinoline in solution. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, n.45, p.10199-10207, 2005.

TANG, J. AND JIN, B. Electrochemical determination of luteolin in Chrysanthemum using multi-walled carbon nanotubes-ionic liquid composite electrode. **Analytical Methods**, v. 7, n.3, p.894-900, 2015.

TATSCH, E. AND SCHRADER, B. Near-infrared fourier transform Raman spectroscopy of indigoids. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 26, n.6, p.467-473, 1995.

TILOCCA, A. AND FOIS, E. The Color and Stability of Maya Blue: TDDFT Calculations. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n.20, p.8683-8687, 2009.

TILOCCA, A. AND FOIS, E. The Color and Stability of Maya Blue: TDDFT Calculations. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n.20, p.8683-8687, 2009.

TSIANTOS, C., ET AL. Comment to the paper: Identification of indigoid compounds present in archaeological Maya blue by pyrolysis-silylation-gas chromatography-mass spectrometry (M.T. Domenech-Carbo, L. Osete-Cortina, A. Domenech-Carbo, M.L. Vazquez de Agredos-Pascual and C. Vidal-Lorenzo, J. Anal. Appl. Pyrol. 105 (2014) 355-362). **J. Anal. Appl. Pyrolysis**, v. 108, p.327-328, 2014.

VAN OLPHEN, H. Maya Blue: A Clay-Organic Pigment? **Science**, v. 154, n.3749, p.645-646, 1966.

VILLANUEVA, U., ET AL. Raman spectroscopy speciation of natural and anthropogenic solid phases in river and estuarine sediments with appreciable amount of clay and organic matter. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 39, n.9, p.1195-1203, 2008.

WANG, X. AND ANDREWS, L. Infrared Spectra of $M(OH)_1,2,3$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni$) Molecules in Solid Argon and the Character of First Row Transition Metal Hydroxide Bonding. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n.33, p.10035-10045, 2006.

WEAVER, W. L., ET AL. Solvent/solute interactions probed by picosecond transient Raman spectroscopy: mode-specific vibrational dynamics in S1 trans-stilbene. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n.22, p.8956-8961, 1992.

WEINSTEIN, J. AND WYMAN, G. M. Spectroscopic studies on dyes. I. The association of indigo dyes in the solid phase. **J. Am. Chem. Soc.**, v. 78, p.2387-90, 1956.

WITKE, K., ET AL. Is the indigo molecule perturbed in planarity by matrices? **Journal of Molecular Structure**, v. 661-662, n.0, p.235-238, 2003.

YAMAZAKI, S., ET AL. Molecular mechanisms of the photostability of indigo. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, n.4, p.1618-1628, 2011.

ZHAO, B., ET AL. Insight into the catalytic mechanism of glycerol hydrogenolysis using basal spacing of hydrotalcite as a tool. **Catalysis Science & Technology**, v. 2, n.9, p.1985-1994, 2012.

Capítulo 5

CONCLUSÕES

5. CONCLUSÕES

Esta Tese teve por objetivo avaliar os aspectos relacionados ao efeito do microambiente de argilas na estabilidade química e fotoquímica dos corantes considerados. Nesse contexto, a interação entre índigo e a argila paligorsquita foi detalhadamente investigada empregando diversas técnicas de caracterização, com o propósito de esclarecer pontos então controversos sobre esse sistema modelo, oferecendo também contribuição acadêmica na área de arqueometria, haja vista que índigo e paligorsquita são os dois constituintes do pigmento MB e os simulantes desse pigmento aqui investigados podem contribuir para o conhecimento de técnicas empregadas por culturas pré-colombianas. No andamento deste estudo os corantes índigo, dehidroíndigo, alizarina, purpurina, luteolina e β -caroteno foram utilizados, assim como as argilas paligorsquita, sepiolita, montmorilonita, laponita e HDL de Al^{3+} e Mg^{2+} (3:1).

Independentemente de sua interação com matrizes inorgânicas, o índigo foi o corante mais bem caracterizado também por causa de suas propriedades espectroscópicas e fotoquímicas. Nesse particular, os estudos por espectroscopia com resolução temporal mostraram que este corante apresenta transferência de próton no estado excitado (ESIPT) de um dos amino grupos para a carbonila adjacente, como evidenciado na literatura apenas por de cálculos teóricos, confirmando os resultados experimentais obtidos para o índigo carmim. Após a transferência de próton, há a formação da espécie mono-enol (apenas um próton é transferido) a qual volta ao estado fundamental após 120 ps, através de intersecção cônica. Este mecanismo de relaxação é muito provavelmente o responsável pela alta fotoestabilidade do índigo quando comparado com outros corantes orgânicos.

O composto resultante da interação de índigo com a paligorsquita (simulante do pigmento MB) foi o mais amplamente explorado pois, diferentemente do que se pensava, a

estrutura e formação deste pigmento ainda não são bem entendidas e muitas controvérsias são encontradas na literatura.

Como foi destacado ao longo de toda esta Tese, a interação de índigo com argilas promove um aumento significativo na estabilidade fotoquímica do corante, assim como de sua estabilidade química frente a ácidos, bases e solventes. Os simulantes de MB obtidos com paligorsquita são preparados pela mistura íntima do componente orgânico e inorgânico através da maceração de ambos, porém, esse procedimento *per si* não leva à formação do pigmento sendo necessário o aquecimento em temperaturas brandas (a partir de 70 °C). O aquecimento confere à mistura um tom esverdeado, o qual é intensificado com a temperatura.

Nesta Tese, demonstrou-se que a saída da água zeolítica da argila, que acontece a partir de 70 °C, é essencial para que o índigo interaja com as moléculas de água coordenadas aos metais que constituem a matriz inorgânica. Esse fato foi constatado monitorando o efeito da temperatura na variação da coloração da mistura ind+pali (através dos parâmetros a^* e b^*), assim como na alteração observada no espectro de absorção no visível (através da intensidade da banda em 490 nm em relação à banda em 667 nm), como mostrado na Figura 96. Observou-se também progressivo aumento, com a temperatura, na quantidade de corante adsorvido, o que é compatível com o aumento na área de microporos, ocasionado pela saída de água zeolítica. A estabilidade em cada temperatura foi verificada frente a ácidos oxidantes (HNO_3) e extração com solventes (DMF, DMSO).

O gráfico apresentado na Figura 96 mostra que a partir de 160 °C a mudança nos parâmetros monitorados torna-se menos acentuado e o comportamento muda a partir de 220 °C. Esse fato mostra que a mudança na coloração promovida pelo aquecimento depende da presença de moléculas de água coordenadas, sugerindo a interação dessas moléculas com o corante através de uma das carbonilas (fato corroborado por espectroscopia vibracional) e o enfraquecimento ou ruptura das ligações de hidrogênio intramoleculares no índigo.

Figura 96. TG da paligorsquita e razão dos parâmetros a^* e b^* obtidos da análise de cor usando o programa Color e o espaço de cor CIELAB.

Os resultados de espectroscopia com resolução temporal da mistura aquecida a 130 °C, obtidos pela primeira vez para uma molécula imobilizada em argila, confirmam que o índigo encontra-se em um ambiente hidrofílico, tendo em vista que o tempo de vida de decaimento do estado excitado (3,0 ps) é comparável ao encontrado para o índigo carmim em solução aquosa (2,7 ps). Além disso, este tempo de vida muito curto em relação ao índigo em solução de DMSO (120 ps), pode explicar a alta estabilidade do corante quando dentro do microcanal da argila. Efeito semelhante é invocado, por exemplo, para explicar a maior fotoestabilidade de adenina quando presente na estrutura do DNA, situação na qual a cinética de decaimento também é bastante rápida.

Como já foi dito, acima de 200 °C, a maior parte das moléculas de água coordenadas já foi liberada e o comportamento da coloração do sistema ind+pali muda. A saída de água coordenada deixa disponíveis os cátions de Mg^{2+} e/ou Al^{3+} e, desta forma, o índigo poderia

ocupar os sítios anteriormente ocupados pelas moléculas de água, através da formação de complexos com os cátions presentes na borda. Os resultados de SERRS para o índigo sugerem que ocorre o abaixamento de simetria da molécula do corante após a interação com a superfície metálica, promovendo o aparecimento de novas bandas no espectro SERRS quando comparado com o índigo sólido. Algumas dessas bandas (1380 e 1595 cm^{-1}) são também observadas no espectro Raman dos compostos de ind+pali aquecidos, reforçando a proposta de formação de ligações de hidrogênio com moléculas de água coordenada, o que também levaria ao abaixamento de simetria molecular.

O comportamento da banda observada em 1595 cm^{-1} no espectro Raman, mais intensa nos espectros obtidos em $457,9\text{ nm}$, foi monitorado em função da temperatura e concorda com a mudança de perfil após a saída de água coordenada, como mostrado na Figura 97.

Figura 97. Gráfico reportando a intensidade relativa da banda em 1595 cm^{-1} com relação à temperatura. Os espectros Raman foram excitados em $457,9\text{ nm}$.

A banda em 1595 cm^{-1} foi atribuída a um estiramento $\text{C}=\text{C}$ do anel aromático que aparece devido ao abaixamento de simetria da molécula após o estabelecimento de ligações de hidrogênio com a água coordenada e aumenta de intensidade significativamente após a

formação do complexo, como evidenciado nos espectros Raman das misturas aquecidas acima de 220 °C. Essa banda é mais intensa nos espectros obtidos usando o comprimento de onda de 457,9 nm, indicando que a banda em 490 nm observada nos espectros de absorção no UV-VIS dos simulantes de MB aquecidos acima de 130 °C refere-se a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ envolvendo os orbitais π do anel aromático na molécula de índigo com simetria diminuída pela interação com as moléculas de água coordenadas existentes nas cavidades da argila.

A formação de complexos com os metais da estrutura da paligorsquita é observada no caso da alizarina e purpurina, onde a interação ocorre com a superfície externa da argila; nenhuma evidência foi encontrada de que estes corantes ocupem os microporos da paligorsquita. A tentativa de intercalação de luteolina com HDL de Al^{3+} e Mg^{2+} também levou à formação de um complexo de baixa cristalinidade com os metais da matriz lamelar.

A interação do β -caroteno com a paligorsquita foi também avaliada a fim de verificar a possível estabilização deste corante, que apresenta baixa estabilidade térmica, entretanto, os resultados de espectroscopia de absorção no UV-VIS mostram evidências da formação de um radical cátion (banda em 940 nm), o qual é formado na superfície da argila, o que pode levar à degradação acelerada deste corante, ao contrário do observado para o índigo.

A síntese e caracterização vibracional do dehidroíndigo foi essencial para demonstrar que sua formação não ocorre no sistema ind+pali e, portanto, não contribui para a coloração esverdeada que o híbrido adquire com o aquecimento. Como visto acima, essa alteração de cor está associada às mudanças no espectro no UV-VIS do índigo que decorrem da interação com moléculas de água coordenadas da estrutura da argila.

A constatação direta de que DHI não é responsável pela coloração do MB é fornecida pelos espectros Raman, obtidos dos simulantes do pigmento usando excitação em 457,9 nm, ou seja, em ressonância com a banda de absorção do corante. Tais espectros não mostram as bandas características do DHI, ao contrário do que ocorre com outras argilas (que não levam à

estabilização do índigo) como a laponita, por exemplo. Além disso, investigações realizadas nesta Tese sobre a interação de DHI com paligorsquita mostram que na presença da argila, o DHI rapidamente converte-se a índigo, muito provavelmente devido à presença de moléculas de água.

Em resumo, nesta Tese foi conclusivamente demonstrado que nos simulantes de MB o corante entra nos microcanais da argila uma vez que a adsorção na superfície externa não confere estabilidade ao corante, como observado, por exemplo, para a interação de índigo com montmorilonita, onde apesar de haver interação, constatada pelo aparecimento de um tom esverdeado na cor da mistura aquecida, o índigo não ocupa o espaço interlamelar; isso leva à perda completa da coloração após tratamento com solventes e ácidos oxidantes. Essa é, aliás, outra conclusão importante derivada deste trabalho, uma vez que encontram-se na literatura afirmações sobre a relação existente entre a coloração do pigmento e a estabilidade do corante a qual, neste trabalho, mostrou-se não existir.

A possível participação de DHI na formação dessa coloração turquesa característica do MB foi descartada a partir dos resultados de espectroscopia Raman no sistema ind+pali. É importante destacar, entretanto, que argilas naturais não são puras, sendo geralmente compostas por diversos tipos de argilominerais, alguns dos quais são mais propensos a formar DHI do que a paligorsquita.

Esta Tese pode, desta forma, contribuir para o entendimento da reatividade química de diferentes classes de corantes frente ao microambiente no qual se encontram, especialmente no que tange a microambientes existentes em argilas.

SÚMULA CURRICULAR

1.DADOS PESSOAIS

Nome: Nathália D'Elboux Bernardino

Local e data de nascimento: Maceió, 18 de fevereiro de 1988.

2.EDUCAÇÃO

Colégio Celtas, Votuporanga – SP, 2005.

Universidade Estadual de Londrina – UEL, Londrina - PR, 2009.

Graduação (Bacharelado com opção tecnológica)

Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, 2012.

Mestrado em Ciências, área: Química.

3.OCUPAÇÃO

Bolsista de Doutorado, Agência Fapesp, vigência da bolsa: 01/07/2012 – 03/02/2016

4. PUBLICAÇÕES (Artigos Completos e submetidos)

Artigos completos publicados e submetidos em periódicos

1. BERNARDINO, Nathália D., Constantino, Vera R. L. e De Faria, Dalva L. A. The secrets of Maya Blue revealed by resonance Raman spectroscopy. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, (submetido), 2016.

2. BERNARDINO, Nathália D., Brown-Xu, Samantha, Gustafson, Terry L. e De Faria, Dalva L. A. Time resolved spectroscopy of indigo and of a Maya Blue simulant. *The Journal of Physical Chemistry C*, (submetido), 2016.

3. BERNARDINO, Nathália D., Constantino, Vera R. L. e De Faria, Dalva L. A. Probing the chemical reactivity of interfaces: investigation on the interaction of dehydroindigo with Laponite. *Vibrational Spectroscopy*, (submetido), 2016.
4. BERNARDINO, Nathália D., Izumi, Celly M. S. e De Faria, Dalva L. A. Fake turquoises: an example of a forensic application of Raman. *Forensic Science International*, v. 262, p.196 – 200, 2016.
5. BERNARDINO, Nathalia D., De Faria, Dalva L. A. e Negrón, Ana C. V. Applications of Raman spectroscopy in archaeometry: An investigation of pre-Columbian Peruvian textiles. *Journal of Archaeological Science: Reports*, v.4, p.23 - 31, 2015.
6. De Faria, Dalva L. A., BERNARDINO, Nathalia D., Sandra R. M. Setubal, Vera Novais e Vera R. L. Constantino. Limpando Moedas de Cobre: Um Laboratório Químico na Cozinha de Casa. *Química nova na escola*, 2016.
7. BERNARDINO, Nathalia D., PUGLIERI, Thiago S. e De Faria, Dalva L. A. Effect of MnO_2 and $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ on organic binders degradation investigated by Raman spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, v.70, p.70 - 77, 2014.
8. BERNARDINO, Nathalia D., Barreto, Wagner J., Doi, Suely M. O. e Afonso, Renata. A kinetic study of the biodegradation of textile dye mixtures by *Pleurotus ostreatus* fungus. *Monatshefte fur Chemie*, v.143, p.861 - 869, 2012.
9. BARRETO, Wagner J., BERNARDINO, Nathalia D., DOI, Suely M. O. e Afonso, Renata. Comparison of Chemometric and Chromatographic Methods to Obtain Kinetic Parameters for Textile Dyes during a Biodegradation Process. *Analytical Letters*, v.45, p.1713 - 1723, 2012.
10. BARRETO, Wagner J., BERNARDINO, Nathalia D., AFONSO, Renata, DOI, Sueli M. O. Biodegradação de uma mistura de corantes têxteis usando o fungo *Ganoderma* sp: um estudo cinético. *Química Nova (Online)*, v.34, p.568 - 572, 2011.

Apresentação de trabalho e palestra

1. BERNARDINO, Nathalia D Elboux; FARIA, Dalva L. A.; CONSTANTINO, Vera R. L.. Probing interfaces reactivity: investigation of dehydroindigo-laponite interaction, 2015. (Congresso, Apresentação de trabalho)
2. BERNARDINO, Nathalia D Elboux; FARIA, Dalva. L. A.; GUSTAFSON, T. L.; BROWN-XU, S. Time resolved spectroscopy of indigo and Maya blue simulant, 2015. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
3. BERNARDINO, Nathalia D Elboux; FARIA, Dalva. L. A.; CONSTANTINO, V. R. L. Clay Nanohybrids: Reassessing the role of dehydroindigo in the indigo/palygorskite system, 2014. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
4. BERNARDINO, Nathalia D Elboux; FARIA, Dalva. L. A.; GOBBO, J; P. Vibrational spectroscopy and theoretical investigation of Dehydroindigo, 2014. (Congresso, Apresentação de Trabalho).

5. BERNARDINO, Nathalia D Elboux; FARIA, Dalva. L. A.; NEGRÓN, A. C. V.; COLLQUE, Hugo G. Pre-Columbian textiles at the focus of Raman Spectroscopy, 2012. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
6. BERNARDINO, Nathalia D Elboux; FARIA, D. L. A.; NEGRÓN, A. C. V.; COLLQUE, H. G. Espectroscopia Raman ressonante de índigo carmim e seus complexos de Fe^{+3} e Cu^{+2} : mimetizando a interação corante-mordente, 2012. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
7. BERNARDINO, Nathalia D Elboux; FARIA, D. L. A.; PUGLIERI, T. S. Análise da degradação de aglutinantes presentes em pinturas rupestres por Espectroscopia Raman, 2011. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
8. BERNARDINO, Nathalia D Elboux; FARIA, D. L. A.; IZUMI, C. M. Análise direta de pedras preciosas por microscopia Raman: identificação de simulantes de turquesa, 2011. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
9. BERNARDINO, Nathalia D Elboux; PUGLIERI, T. S.; FARIA, D. L. A. Degradação de aglutinantes: efeito de luz e de óxidos metálicos, 2011. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
10. FARIA, D. L. A.; BERNARDINO, Nathalia D Elboux; CONSTANTINO, V. R. L. Limpando moedas de cobre: um laboratório químico na cozinha de casa, 2011. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
11. BERNARDINO, Nathalia D Elboux; AFONSO, R.; DOI, S. M. O.; Barreto, W.J. Biodegradação de corantes têxteis em efluentes industriais pelo fungo *Pleurotus ostreatus*: um estudo cinético, 2010. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
12. AFONSO, R.; DOI, S. M. O.; BERNARDINO, Nathalia D Elboux; Barreto, W.J. Cinética de degradação simultânea de corantes têxteis em efluente pelo fungo *Ganoderma spp* usando o método PLS, 2010. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
13. FARIA, D. L. A.; MIANI, P. C.; BERNARDINO, Nathalia D Elboux. Química forense como recurso didático: A química na ponta dos dedos, 2010. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
14. FARIA, D. L. A.; BERNARDINO, Nathalia D Elboux. SERS em química forense: prós e contras, 2010. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
15. BERNARDINO, Nathalia D Elboux; AFONSO, R.; Barreto, W.J.; DOI, S. M. O.; SCARMÍNIO, I. S.; BARRETO, S. R. G. Acompanhamento cinético da biodegradação de corantes têxteis usando o método de calibração multivariada, 2009. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
16. BERNARDINO, Nathalia D Elboux; Barreto, W.J. Cinética de biodegradação de efluentes têxteis com *Pleurotus ostreatus* usando a regressão dos mínimos quadrados parciais, 2009. (Congresso, Apresentação de Trabalho).
17. BERNARDINO, Nathalia D Elboux; Barreto, W.J.; BARRETO, S. R. G.; DOI, S. M. O.;

AFONSO, R.; SCARMÍNIO, I. S. Estudo cinético da degradação de Efluentes têxteis com *Pleurotus ostreatus*, 2009. (Congresso, Apresentação de Trabalho).

18. BERNARDINO, Nathalia D Elboux; Barreto, W.J. Quantificação e biodegradação de corantes têxteis em efluentes industriais, 2009. (Seminário, Apresentação de Trabalho).

19. BERNARDINO, Nathalia D Elboux. Analise quantitativa de corantes em efluentes industriais utilizando a espectrofotometria UV-Vis associada ao modelo da regressão dos mínimos quadrados parciais, 2008. (Congresso, Apresentação de Trabalho).

20. Barreto, W.J.; BERNARDINO, Nathalia D Elboux. Analise quantitativa de corantes em efluentes industriais utilizando a espectroscopia UV-VIS associado ao modelo de Regressão dos mínimos quadrados, 2008. (Congresso, Apresentação de Trabalho)