UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

**FOTOINICIADORES BASEADOS EM QUITOSANA/TIOXANTONA E
ARGILA/TIOXANTONA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E
APLICAÇÃO EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO E FORMAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS**

Silvano Rodrigo Valandro

São Carlos

2017

Silvano Rodrigo Valandro

FOTOINICIADORES BASEADOS EM QUITOSANA/TIOXANTONA E
ARGILA/TIOXANTONA: SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO
EM REAÇÕES DE POLIMERIZAÇÃO E FORMAÇÃO DE
NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

Tese apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Área de concentração: Físico-Química

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Carla Cristina Schmitt

São Carlos

2017

Com amor e carinho,

Dedico este trabalho à minha mãe Maria Analdina

“Science never solves a problem without creating ten more.”

George Bernard Shaw

“I wanna leave my footprints on the sands of time

Know there was something there

And something that I left behind

When I leave this world, I'll leave no regrets

Leave something to remember, so they won't forge...”

Beyoncé

AGRADECIMENTOS

À Prof.^a Dr.^a Carla Cristina Schmitt Cavalheiro pela orientação, confiança, apoio, amizade, e pela oportunidade de trabalhar no Grupo de Fotoquímica ao me recebendo em seu laboratório em 2011 para o mestrado. Foram 6 anos de convivência diária cercado de momentos marcantes. Sou extremamente grato pela oportunidade que me foi dada de trabalhar sob sua orientação.

À Dr.^a Alessandra Lima Poli Leves pela amizade e, sobretudo por ser responsável por boa parte do meu desenvolvimento profissional, com muitas dicas, puxões de orelha, conselhos e discussões saudáveis. Palavras são poucas para agradecer toda a atenção e aprendizado que recebi. Levarei este aprendizado comigo sempre.

Ao Stefan Vuckovic pela paciência, carinho, companheirismo e incentivo para lutar pelos meus objetivos.

Aos meus amigos da graduação Tiago, João, Bruna, Barbara e Daniele, que há 10 anos estão sempre presentes;

Ao meu amigo e *flatmate*, Fagner, pela amizade e por ter aguentado toda a minha desorganização.

Ao Dr. Marco Horn Jr e ao Prof. Dr. Eder Tadeu Cavalheiro pelas caracterizações térmicas dos materiais.

Ao Prof. Dr. Marcelo H. Gehlen pelas medidas de tempo de vida de fluorescência.

À Profa. Dr. Andréa S. S. C. Alvarez Bernardez pelas medidas de rendimento quântico de fluorescência.

Ao Prof. Dr. Tiago Venâncio e ao Dr. Luiz Alberto Colnago pelas medidas de Ressonância Magnética Nuclear.

Ao Prof. Dr. Omar El Seoud e ao Dr. Paulo A. R. Pires pelas medidas análise elementar e ICP-MS.

Ao Prof. Dr. Hugh Burrows e ao Dr Patrice Baldeck por terem me recebido em seus respectivos grupos.

Aos amigos e colegas do Grupo de Fotoquímica.

A Joyce Gonçalves, por ter estado presente ao meu lado em muitos momentos durante esta jornada.

A todos que, de forma direta ou indireta, contribuíram para a realização deste trabalho.

RESUMO GERAL

VALANDRO, S. R. **Fotoiniciadores baseados em quitosana/tioxantona e argila/tioxantona: síntese, caracterização e aplicação em reações de polimerização e formação de nanopartículas metálicas**, 2017, 160 páginas. Tese (Doutorado em Ciências, área de concentração em Físico-Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Carlos, 2017

Este trabalho aborda a síntese, caracterização e estudo dos processos fotoquímicos e fotofísicos de materiais distintos baseados em corante/biopolímero e corante/argila. Os resultados e a discussão obtidos com estes materiais foram distribuídos em três capítulos, os quais foram intitulados: (i) Macrofotoiniciador biopolimérico baseado em quitosana e derivado de tioxantona; (ii) Fotoiniciador híbrido orgânico-inorgânico baseado em argila mineral e derivado de tioxantona e (iii) Híbridos orgânico-inorgânicos: fotofísica no estado sólido dos corantes auramina O e isocianina adsorvidos em argilas. O capítulo 1 descreve a preparação de um novo macrofotoiniciador baseado em quitosana e um derivado de tioxantona. A fim de compreender os processos elementares, este macrofotoiniciador foi caracterizado por diferentes técnicas espectroscópicas, tais como espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível, fluorescência estacionária e resolvida no tempo, fotólise por pulso de laser na escala de nano- e femtosegundos. Já sua eficiência como fotoiniciador foi testada frente à fotopolimerização de um monômero acrílico e na síntese de nanopartículas metálicas de ouro e prata. No capítulo 2 é abordada a preparação, caracterização e aplicação de fotoiniciador híbrido orgânico-inorgânico baseado em derivado de tioxantona ligado covalentemente em argila. A eficiência deste fotoiniciador também foi testada frente a reações de polimerização. Ainda abordando os híbridos orgânico-inorgânicos, o capítulo 3 discute as propriedades fotofísicas no estado sólido de híbridos de dois corantes catiônicos, auramina O e isocianina, adsorvidos em argilas. Neste capítulo discutiu-se os efeitos da concentração dos corantes e do tipo de argila, utilizados como matriz sólida na preparação dos híbridos, nas propriedades fotofísicas do material híbrido e na agregação das moléculas de corante.

GENERAL ABSTRACT

VALANDRO, S. R. **Photoinitiators based on chitosan/thioxanthone and clay/thioxanthone: synthesis, characterization and application in polymerization reactions and metallic nanoparticles generation.** 2017, 160 pages. Theses (Doctor in Science, area of concentration Physical-Chemistry – São Carlos Institute of Chemistry, University of São Paulo). São Carlos, 2017

In the present work describe the synthesis, characterization and the study of the photochemical and photophysical processes for distinct materials based on dye/biopolymer and dye/clay. The results and discussion obtained for these materials were divided into three chapters, which were entitled: (i) Biopolymeric macrophotoinitiator based on chitosan and thioxanthone derivative; (ii) Organic-inorganic hybrid photoinitiator based on clay mineral and thioxanthone derivative; and (iii) Organic-inorganic hybrids: photophysics in solid state of auramine O and isocyanine dyes adsorbed on clays. Chapter 1 describes the preparation of a novel macrophotoinitiator based on chitosan and a thioxanthone derivative. In order to understand the elemental processes, this macrophotoinitiator was characterized by different spectroscopic techniques, such as ultraviolet-visible absorption spectroscopy, stationary and time resolved fluorescence, flash-photolysis on the nano- and femtosecond scale. The photoinitiator efficiency was tested against photopolymerization of an methacrylic monomer and in the synthesis of gold and silver nanoparticles. In Chapter 2 the preparation, characterization and application of organic-inorganic hybrid photoinitiator based on thioxanthone derivative covalently bound in clay is discussed. The efficiency of this photoinitiator was also tested against polymerization reactions. The chapter 3 discusses the photophysical properties in solid state of organic-inorganic hybrids of two cationic dyes, auramine O and isocyanine, adsorbed on clays. In this chapter it is discussed the effects of dye concentration and clay type, used as a solid matrix in the preparation of the hybrids, in the photophysical properties of the hybrid material and in the aggregation of the dye molecules.

**CAPÍTULO 1. MACROFOTOINICIADOR BIOPOLIMÉRICO BASEADO
EM QUITOSANA E DERIVADO DE TIOXANTONA**

RESUMO

Um novo fotoiniciador biopolimérico foi sintetizado a partir da N-ftaloil quitosana. A estrutura do 10-oxo-10H-dibenzeno tiopirano-3-4-dicarboximida/ quitosana (TXICH) foi caracterizada por experimentos de RMN de 1D (^1H e ^{13}C) e 2D (^1H ^1H COSY, ^1H ^{13}C HSQC e ^1H ^{13}C HMBC). O TXICH mostrou absorção em uma ampla região do visível, com bandas em 385, 450 e 540 nm. Medidas de fluorescência mostraram três estados singlete excitado, com tempos de vida de 3,000, 0,612 e 0,021 ns. Tempos de vida de mesma magnitude foram observados por espectroscopia de absorção de transiente em femtossegundos. A formação das espécies no estado triplete foram observadas por meio da técnica de fotólise de pulso de laser. Estas espécies formadas no estado excitado são responsáveis pela formação dos radicais, que iniciam a reação de polimerização. As cadeias de TXICH podem formar partículas com diâmetro em torno de 30 nm. A eficiência do fotoiniciador biopolimérico foi verificada pelo acompanhamento das cinéticas de fotopolimerização do trietilenoglicol dimetacrilato utilizando foto-DSC. A habilidade e eficiência do TXICH em atuar como um fotoiniciador em diferentes comprimentos de onda foi confirmada. TXICH também foi usado como fotoiniciador e estabilizante na síntese de nanopartículas de prata (NPsAg) e ouro (NPsAu) em solução aquosa. As nanopartículas de prata e ouro em solução aquosa foram caracterizadas por espectroscopia UV-Vis e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Primeiramente, avaliou-se a eficiência de TXICH para atuar como agente redutor, seguido pela adição de trietanolamina (TEOH) como um co-iniciador no sistema. Durante a síntese fotoquímica observou-se o aparecimento de uma banda larga em torno de 415 nm atribuída à absorção do plasmon, indicando a formação de NPsAg. As imagens de microscopia eletrônica revelaram NPsAg com formato esférico e partículas com uma ampla distribuição de tamanho. Foi necessário 4 horas para a reação redox completa. Por outro lado, quando adicionado TEOH ao sistema, observou-se a formação completa de nanopartículas após 15 min. As NPsAu foram preparadas utilizando TXICH/TEOH como sistema fotoiniciador. Estas nanopartículas apresentaram uma banda de plasmon intensa em 530 nm e as imagens de MET revelaram partículas com perfis esféricos.

ABSTRACT

A novel biopolymeric photoinitiator was synthesized from *N*-phthaloyl chitosan. The 10-oxo-10H-dibenzene thiopyran-3-4-dicarboximide/chitosan (TXICh) structure was characterized by 1D (^1H and ^{13}C) and 2D (^1H ^1H COSY, ^1H ^{13}C HSQC and ^1H ^{13}C HMBC) NMR experiments. TXICh showed absorption in a wide region of the visible, with bands at 385, 450 and 540 nm. Fluorescence measurements showed three singlet excited states with lifetimes of 3, 0.612 and 0.021 ns. Lifetimes of the same magnitude were found for TXICh by femtosecond time-resolved pump-probe transient absorption spectroscopy. TXICh triplet formation was observed by flash photolysis. This excited state is responsible for producing radicals, which initiate photopolymerization. TXICh can form self-assembles particles with diameter around 30 nm. Efficiency of TXICh biopolymeric photoinitiator was checked by photopolymerization kinetics of TEGDMA using photo-DSC. The ability and efficiency of TXICh to act as photoinitiator radical in different wavelengths was confirmed. TXICh was also used as photoinitiator and stabilizer in the synthesis of silver (AgNPs) and gold (AuNPs) nanoparticles in aqueous solution. The optical properties of silver and gold nanoparticles in aqueous solution were characterized by UV-Vis spectroscopy and transmission electron microscopy (TEM).. First, it was evaluated the efficiency of TXICh to act as a reducing agent, followed by the addition of triethanolamine (TEOH) as co-initiator into the system. During the photochemical synthesis it was observed the appearance of a broad band around 415 nm attributed to the plasmon absorption, indicating the AgNPs formation. Electron microscopy images revealed AgNPs with spherical shape and particles with a broad distribution size. It was required 4h to the complete redox reaction. One the other hand, when added TEOH to the system, the complete nanoparticle formation was observed after 15 min. AuNPs were prepared using TXICh/TEOH as photoinitiator system. These nanoparticles showed an intense surface plasmon band at 530 nm and the TEM images revealed particles with spheric profiles.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1. Diagrama de energia ilustrando as possibilidades de desativação do estado excitado. Os processos são ilustrados em Fotofísicos (—) e químicos (---).....	18
Figura 1.2. Esquema para os possíveis processos de desativação unimolecular para uma molécula no estado excitado.....	19
Figura 1.3. Esquema para os possíveis processos de desativação bimolecular para uma molécula no estado excitado.....	20
Figura 1.4. Representação dos níveis de energia eletrônica molecular.....	22
Figura 1.5. Exemplos de cetonas aromáticas (a) benzofenona, (b) xantona e (c) tioxantona.....	22
Figura 1.6. Representação da formação dos radicais acila e alquila a partir da carbonila excitada.....	23
Figura 1.7. Possíveis reações após a clivagem da ligação carbono-carbonila, através de um processo tipo I de Norrish.....	24
Figura 1.8. Representação dos possíveis tipos de macrofotoiniciadores. (a) macrofotoiniciador com o grupo cromóforo ligado a cadeia principal e (b) grupo cromóforo como grupo pendente.....	27
Figura 1.10. Estruturas da (a) Quitina e (b) Quitosana.....	29
Figura 1.8. Esquema simplificado de iniciação da reação de fotopolimerização radicalar.....	30
Figura 1.11. Ilustração esquemática da ressonância plasmônica de superfície para uma nanopartícula metálica de morfologia esférica.....	33
Figura 1.12. Representação esquemática das abordagens <i>Top-down</i> e <i>Bottom-up</i> para a síntese de nanopartículas metálicas.....	33
Figura 1.13. Esquema de síntese fotoquímica (a) direta e (b) fotossensibilizada para a formação de nanopartículas metálicas.....	35
Figura 1.14. Princípio da espectroscopia de fotólise por pulso de laser.....	42
Figura 1.15. Esquema geral de um sistema de fotólise por pulso de laser.....	42
Figura 1.16. (a) Espectro de RMN de ^1H (^1H , 600 MHz) e (b) espectro de FTIR para a quitosana.....	47
Figura 1.17. (a) Espectro de RMN de ^1H (^1H , 600 MHz) e (b) espectro de FTIR para a N-ftaloíl quitosana.....	48

Figura 1.18. Esquema simplificado das reações de preparação do TXICh.....	49
Figura 1.19. Mapa de correlações de ^1H - ^{13}C HMBC (2J, 3J, e 4J) para o TXICh.....	50
Figura 1.20. Espectro de absorção da <i>N</i> -ftaloil quitosana e TXICh (0.025 g L^{-1}) em DMSO.....	51
Figura 1.211. Espectro de absorção para a TXICh em etanol comparado aos espectros de emissão e excitação.....	52
Figura 1.22. Decaimento de fluorescência para o TXICh em etanol.....	53
Figura 1. 23. Imagens de microscopia electrónica de transmissão do TXICh ($0,025 \text{ g L}^{-1}$ em água) pós-coradas com ácido fosfotúngstico (2%).....	54
Figura 1.24. (a) Espectro de absorção de transiente do TXICh em etanol sob atmosfera de nitrogênio obtidos em diferentes tempos de pulso de laser e (b) curva de decaimento obtida em 640 nm.....	55
Figura 1.25. (a) Espectros de absorção de transiente resolvida no tempo (coletados em espectrometros ft-TA e ns-TA) para o TXICh em solução de etanol a temperatura ambiente e (b) Cinética de absorção de transiente ultrarrápida em diferentes comprimentos.....	56
Figura 1.26. Conversão versus tempo de irradiação para o TEGDMA usando TXICh como fotoiniciador a 40°C em diferentes comprimentos de onda de irradiação.....	58
Figure 1.27. (a) Espectros de absorção em função do tempo de irradiação, (b) e (c) micrografias de transmissão para NPsAg/TXICh, (d) . (a) Espectros de absorção em função do tempo de irradiação, (e) e (f) micrografias de transmissão para NPsAg/TXICh na presença de TEOH. Inset: Distribuição do tamanho das partículas.....	60
Figure 1.28. (a) Espectros de absorção em função do tempo de irradiação, (b) micrografias de transmissão (Inset: Distribuição do tamanho das partículas) e (d) espectro de EDS para NPsAu/TXICh.	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1. Reagentes utilizados.....	38
Tabela 1.2. Descolamentos químicos para o TXICh (^{13}C , 150 MHz; ^1H , 600 MHz).....	50
Tabela 1.3 Conversão do TEGDMA e velocidades de fotopolimerização em diferentes comprimentos de onda de irradiação usando TXICh como fotoiniciador [TXICh] = 0.06 % (m/m).....	58

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1. MACROFOTOINICIADOR BIOPOLIMÉRICO BASEADO EM QUITOSANA E DERIVADO DE TIOXANTONA	8
1.1. INTRODUÇÃO	16
1.1.2. Fotoquímica de Compostos carbonílicos	21
1.1.3. Fotoiniciadores e Macrofotoiniciadores	25
1.1.4. Quitosanas	28
1.1.5. Fotopolimerização e cinética de fotopolimerização	29
1.1.6. Nanopartículas de metálicas: prata e ouro	32
1.2. OBJETIVOS	36
1.3. MATERIAIS E MÉTODOS	37
1.3.1. Reagentes	37
1.3.2. Purificação da Quitosana.....	38
1.3.3. Preparação da <i>N</i> -ftaloil quitosana.....	38
1.3.4. Preparação do macrofotoiniciador 10-oxo-10H-dibenzeno thiopirano- 1-2-dicarboximida/quitosana (TXICh).....	39
1.3.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	39
1.3.6. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	39
1.3.7. Espectroscopia de absorção Ultravioleta-Visível (UV-Vis), espectroscopia de fluorescência estacionária e resolvida no tempo.....	40
1.3.8. Fotólise por pulso de laser nanosegundos e femtossegundos	40
1.3.9. Cinéticas de fotopolimerização por Foto-calorimetria exploratória diferencial (Foto-DSC).....	43
1.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	45
1.4.1. Caracterização da quitosana, <i>N</i> -ftaloil quitosana e do macrofotoiniciador TXICh	45
1.4.2. Caracterização espectroscópica do macrofotoiniciador TXICh	50
1.4.3. Estudo dos Transientes do TXICh por fotólise de pulso de laser e fotólise por pulso de laser ultra-rápido	53
1.4.4. Fotopolimerização de trietilenoglicol dimetacrilato utilizando TXICh como fotoiniciador.....	56
1.4.5. Formação de nanopartículas de prata (NPsAg) e ouro (NPsAu) utilizando TXICh como fotoiniciador	57
1.5. CONCLUSÕES.....	63

REFERENCIAS	64
APÊNDICE A	73
SÚMULA CURRICULAR.....	157

1.1. INTRODUÇÃO

A ciência e tecnologia de fotopolimerização tem se tornado cada vez mais relevante em diferentes áreas industriais e do conhecimento. As aplicações de fotopolimerização abrangem desde sistemas de revestimento de diferentes materiais, adesivos, tintas de impressão e fotoresinas dentárias, até a ótica e encapsulação de componentes eletrônicos (Rodrigues e Neumann, 2003).

Tradicionalmente a fotopolimerização está baseada no uso de sistemas fotoiniciadores com absorção de radiação eletromagnética em comprimento de onda apropriado para produzir espécies reativas, que serão hábeis de iniciar a polimerização (Hageman, 1985; Monroe e Weed, 1993).

Entre os diferentes fatores que podem afetar a eficiência de uma reação de fotopolimerização, o fotoiniciador tem sido reconhecido como o fator mestre que governa as reações (Fouassier et al., 2003). A eficiência de um sistema fotoiniciador está relacionada à elevada absorvidade molar, elevado rendimento quântico de formação de radicais e reatividade com monômeros. (Jiang, X. S. e Yin, J., 2004a; b; Tar et al., 2013)

Corriqueiramente, sistemas de fotopolimerização fazem uso de moléculas com baixa massa molecular, como fotoiniciador. Sabe-se que este tipo de fotoiniciador muitas vezes pode apresentar limitações em aplicações práticas, tais como solubilidade baixa e compatibilidade com o monômero, migração para a superfície, elevado odor e citotoxicidade, geração de radicais livres e amarelamento dos polímeros. Um dos caminhos para suprir grande parte destas desvantagens são o estudo e desenvolvimento de macrofotoiniciadores (MPIs) (Ma et al., 2014; Balta et al., 2015). As estruturas macromoleculares dos MPIs contêm inúmeros grupos reativos que podem aumentar a concentração de radicais e desta forma ser mais eficiente que seus análogos de baixa massa molar (Jiang, X. S. e Yin, H., 2004; Jiang, X. S. e Yin, J., 2004a; b; Gacal et al., 2008; Rufs et al., 2008).

Tioxantonas e seus derivados têm sido amplamente utilizados como fotoiniciadores em reações de polimerização radicalar (Sevinc et al., 2009; Valandro et al., 2013). Nos últimos anos, têm sido reportados diferentes trabalhos sobre fotoiniciadores poliméricos contendo tioxantona como grupo cromóforo. Estes trabalhos são baseados na preparação de macrofotoiniciadores utilizando polímeros

sintéticos (Temel et al., 2006; Temel e Arsu, 2009; Wen et al., 2009; Akat et al., 2010; Akat e Ozkan, 2011; Kork et al., 2015). Por outro lado, o estudo e desenvolvimento de fotoiniciadores baseados em polímeros naturais têm sido raramente reportados (He et al., 2011).

A quitosana é um amino polissacarídeo natural e tem sido utilizado em diferentes áreas, tais como biomedicina, agricultura e biotecnologia (Alves e Mano, 2008). Este biopolímero é um excelente candidato como material de partida para o desenvolvimento de novos materiais através de modificações químicas (Kumar, 2000).

Neste contexto, o presente trabalho propõe a síntese, o estudo das propriedades fotofísicas e avaliação da eficiência de polimerização e na preparação de nanopartículas metálicas de um fotoiniciador biopolimérico derivado de tioxantona e quitosana modificada.

1.1.1. Conceitos de Fotofísica e Fotoquímica: Estados Eletrônicos Excitados

Quando uma molécula absorve radiação eletromagnética, o seu estado eletrônico fundamental (S_0) pode originar diferentes estados excitados. Estes estados eletrônicos excitados possuem tempos de vida extremamente curtos e podem ser desativados por diferentes processos fotofísicos, retornando assim ao estado fundamental ou sofrem reações químicas e formam novas espécies (Coyle, 1991; Klessinger e Michl, 1995; Rohatgi-Mukherjee, 2006).

O processo de absorção e os diferentes processos de emissão de energia pelos quais uma molécula no estado excitado pode perder energia e retornar ao estado fundamental estão ilustrados no Diagrama de Jablonski (Figura 1.1).

Figura 1.1. Diagrama de energia ilustrando as possibilidades de desativação do estado excitado. Os processos são ilustrados em Fotofísicos (—) e químicos (---).

FONTE: Adaptado de (Cosa, 2004).

onde k_r e k_q são as constantes de velocidade de rearranjo e supressão respectivamente; k_F e k_{Ph} são as constantes de fluorescência e fosforescência; k_{IC} e k_{ISC} são as constantes para conversão interna e cruzamento entresistemas, respectivamente.

Como citado anteriormente, durante o processo desativação de uma molécula no estado excitado, diferentes processos podem estar envolvidos. Estes processos são divididos em duas categorias: processos unimoleculares, onde a desativação ocorre por reações intramoleculares; ou por processos bimoleculares, que são as reações comumente conhecidas por processos de supressão, ocorrendo por reações intermoleculares (Coyle, 1991).

Os processos fotofísicos unimoleculares de desativação do estado excitado podem ocorrer por processos radiativos, que envolvem a emissão de energia na forma de luz e por processos não-radiativos, que são os que ocorrem com a liberação de energia na forma de calor. Os processos de desativação unimolecular podem ser classificados conforme mostrado na Figura 1.2 (Coyle, 1991; Rohatgi-Mukherjee, 2006).

Figura 1.2. Esquema para os possíveis processos de desativação unimolecular para uma molécula no estado excitado.

FONTE: Adaptado de Rohatgi-Mukherjee, 2006.

Os processos não-radiativos ocorrem sem a emissão de energia na forma de radiação e entre níveis de energia vibracionais degenerados de diferentes estados eletrônicos. Os processos sem emissão de radiação compreendem a conversão interna (IC) e o cruzamento entressistemas (ISC).

O processo de conversão interna é a transição de um estado excitado de mais alta energia para um estado excitado de mais baixa energia ou para o estado fundamental (S_0), de mesma multiplicidade, liberando energia na forma de calor. O tempo de vida deste processo está estimado entre 10^{-11} e 10^{-9} segundos. O cruzamento entressistemas também envolve a desativação da energia absorvida na forma de calor. Contudo é uma transição entre estados de diferentes multiplicidades. Este processo ocorre com duração entre 10^{-10} e 10^{-3} segundos (Klessinger e Michl, 1995).

Nos processos radiativos as moléculas excitadas sofrem desativação liberando energia na forma de radiação. Esses processos podem ocorrer através da emissão de fluorescência e fosforescência (Coyle, 1991; Klessinger e Michl, 1995; Rohatgi-Mukherjee, 2006).

A fluorescência é uma transição permitida por *spin* e ocorre com a emissão de luz envolvendo estados de mesma multiplicidade ($S_n \rightarrow S_0$). O tempo de vida de um processo de fluorescência varia entre 10^{-10} e 10^{-7} segundos. Por outro lado, a fosforescência é uma transição proibida por *spin* e a desativação ocorre com a emissão de luz entre estados de multiplicidade diferentes, $T_1 \rightarrow S_0$ com tempo de vida de 10^{-6} a 1 segundo.

Os processos de desativação bimoleculares, ou processos de supressão, são os processos nos quais a molécula no estado excitado singlete ou triplete interage com um supressor ou outra molécula presente no meio (Klessinger e Michl, 1995).

Desta forma, um processo de supressão pode ser definido com um processo que compete com o processo de emissão espontânea e assim reduz o tempo de vida de uma dada molécula emissora. (Lakowicz, 2006). Basicamente, estas reações de supressão (Figura 1.3.) são processos de transferência de energia ou transferência de elétrons ou de auto-supressão. Em alguns casos, a formação de complexos transientes no estado excitado pode estar envolvida (formação de exciplexos). Estes complexos no estado excitado podem ou não emitir a sua própria emissão característica que é provável ser diferente da molécula original. Em solução, a possibilidade de formação de complexos fracos no estado fundamental também está presente. Muitas vezes isto é apenas justaposição de moléculas fluorescentes e de supressor dentro da gaiola de solvente no momento da excitação. Contudo, isso pode causar perda imediata de energia eletrônica e é denominada de supressão estática. Uma vez que não há competição com os processos de emissão, o tempo de vida não é afetado (Rohatgi-Mukherjee, 2006).

Figura 1.3. Esquema para os possíveis processos de desativação bimolecular para uma molécula no estado excitado.

FONTE: Adaptado de Rohatgi-Mukherjee, 2006.

Os processos de auto-supressão ocorrem pela interação entre duas moléculas da mesma espécie, sendo uma no estado excitado (D^*) e a outra no estado fundamental (D), fazendo com que a molécula retorne ao estado fundamental com a liberação de energia na forma de calor e ii) transferência de energia, um processo de supressão fotofísica que ocorre por meio da transferência de energia de uma molécula no estado excitado para outra molécula presente no meio.

A supressão por transferência de elétron é um processo que envolve substâncias que podem doar ou aceitar elétrons de outra molécula no estado excitado. Em outras palavras, um elétron passa de um orbital ocupado de uma molécula para um orbital não ocupado de outra.

Os processos de transferência de elétrons e energia podem ser formalmente descrito em termos eletrônicos dos orbitais ocupados e não ocupados dos doadores e receptores. Uma molécula eletronicamente excitada que tenha tempo de vida suficiente para colidir com outras moléculas pode ser desativada por uma molécula supressora, em um processo bimolecular.

1.1.2. Fotoquímica de Compostos carbonílicos

A absorção de radiação pelas moléculas orgânicas leva à excitação de um elétron de um orbital no estado fundamental (ligante ou não ligante), para um orbital excitado de maior energia (antiligantes).

Na Figura 1.4 estão representados os quatro tipos de transições eletrônicas possíveis. Para as moléculas que possuem em sua estrutura grupos carbonila e aromáticos há a possibilidade de transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$. Essas transições apresentam algumas características relevantes que podem influenciar a reatividade das moléculas.

As transições do tipo $n \rightarrow \pi^*$ são características de cromóforos contendo heteroátomos, como os grupos $C=O$, $C=N$, $C=S$, $N=N$, $N=O$. Por outro lado, os compostos contendo instaurações apresentam transições do tipo $\pi \rightarrow \pi^*$.

Figura 1.4. Representação dos níveis de energia eletrônica molecular.

FONTE: Adaptado de Rohatgi-Mukherjee, 2006

As cetonas aromáticas são compostos carbonilados que apresentam em sua estrutura grupos aromáticos, tais como benzeno ou naftaleno, podendo ter substituintes no anel ligados ao grupo carbonila. A Figura 1.5 mostra alguns exemplos de cetonas aromáticas.

Figura 1.5. Exemplos de cetonas aromáticas (a) benzofenona, (b) xantona e (c) tioxantona

A presença do anel aromático à cetona aumenta a conjugação e com isso o rendimento quântico do cruzamento entressistemas (Φ_{ISC}). Como supracitado, as reações químicas que ocorrem com as moléculas depois de absorver radiação podem ocorrer tanto a partir do estado excitado singlete quanto do estado tripleto. Contudo, para as cetonas aromáticas, as reações ocorrem quase que exclusivamente no estado tripleto excitado, devido elevado rendimento quântico de cruzamento entressistemas.

Dois tipos de mecanismos reacionais dominam as reações fotoquímicas de caráter intramolecular para os compostos carbonílicos: tipo I de Norrish e tipo II de

Norrish. As reações do tipo I de Norrish são caracterizadas por uma clivagem inicial da ligação carbono-carbonila para fornecer os radicais alquila e acila (Figura 1.6) (Coxon, 1974).

Figura 1.6. Representação da formação dos radicais acila e alquila a partir da carbonila excitada

Após a formação destes radicais, os mesmos podem reagir por três caminhos diferentes: i) A abstração de um hidrogênio- α para formar um ceteno e um alceno (Figura 1.7a); ii) A descarbonilação do radical acila formando monóxido de carbono e um novo radical alquila que pode se recombinar com o radical alquila inicialmente formado na clivagem da ligação carbono-carbonila e formar um alceno ou hidrogênio, formando um alceno e um alceno (Figura 1.7b) e iii) A abstração intermolecular de um hidrogênio pelo radical acila formando um aldeído e um alceno (Figura 1.7c).

As reações do tipo Norrish 2 são caracterizadas pela transferência intramolecular de um hidrogênio ligado a um átomo de carbono- γ para o oxigênio carbonílico, levando à formação de um birradical-1,4. Este produz uma metil cetona e um alceno pela clivagem da ligação α - β -carbono-carbono ou resulta em um ciclobutanol pela formação de uma ligação carbono-carbono entre os centros radiculares formados. Os exemplos mais comuns envolvem um estado de transição com um anel de seis membros e produzem um birradical-1,4 como intermediário principal.

Figura 1.7. Possíveis reações após a clivagem da ligação carbono-carbonila, através de um processo tipo I de Norrish.

Um terceiro tipo de reação pode acontecer com cetonas aromáticas, que é a reação de abstração de hidrogênio. O caráter n,π^* ou π,π^* do estado eletrônico de menor energia é de grande importância na reatividade das cetonas aromáticas, uma vez que a natureza do estado excitado pode determinar a eficiência da abstração de hidrogênio pelo grupo carbonila, por processo intermolecular ou intramolecular. No uso de cetonas aromáticas como fotoiniciadores de polimerização, as espécies ativas são formadas através da abstração de hidrogênio pelo grupo carbonila.

A eficiência da reação depende da força da ligação C-H ou da conformação da molécula. A energia e a configuração do estado excitado ($n\pi^*$ ou $\pi\pi^*$) também contribuem para esta eficiência. Cetonas que possuem o estado tripleto $n\pi^*$ como o de energia mais baixa abstraem hidrogênio eficientemente de moléculas doadoras, enquanto que o tripleto de cetonas $\pi\pi^*$ possui uma eficiência baixa. Os valores das constantes de velocidade de abstração de hidrogênio variam de acordo com o solvente, com o produto da reação de abstração de hidrogênio sendo um radical cetila e um radical livre derivado da molécula doadora de hidrogênio.

1.1.3. Fotoiniciadores e Macrofotoiniciadores

Um fotoiniciador ou um sistema fotoiniciador são definidos como uma molécula ou combinações de moléculas que, mediante a absorção de luz, iniciam uma reação, como por exemplo, uma reação de polimerização (Monroe e Weed, 1993). Em outras palavras, a radiação eletromagnética conduz uma espécie (fotoiniciador) ao estado excitado, a partir do seu estado fundamental, formando espécies reativas que iniciarão a reação.

Os fotoiniciadores são geralmente divididos em dois grupos: os fotoiniciadores de clivagem (Tipo I) e os de abstração de hidrogênio (Tipo II). Desta forma os processos de iniciação fotoquímica são divididos em nas categorias unimolecular (iniciadores Tipo I) e bimolecular (iniciadores Tipo II) (Allen, 1996; Meereis et al., 2014).

No processo unimolecular, a produção de radicais livres ocorre a partir da quebra homolítica/heterolítica do iniciador fotoquímico, de forma direta (tipo 1 de Norrish). Grande parte dos fotoiniciadores Tipo I são compostos aromáticos carbonílicos com substituição apropriada, tais como a benzoína e seus derivados, benzil acetais, acetofenonas, que mediante absorção de luz, todos espontaneamente submetem-se a α -clivagem, gerando radicais livres (Allen, 1996).

Os fotoiniciadores do Tipo II são baseados em compostos que possuem a habilidade de reagir pela abstração direta de hidrogênio ou por transferência elétron/próton. Neste tipo de processo ocorre a excitação eletrônica do iniciador; cuja espécie excitada reage com outro componente do meio reacional chamado de co-iniciador, e leva à produção de radicais livres que desencadeiam a polimerização. As reações bimoleculares são mais complexas e dependem de fatores termodinâmicos e cinéticos, bem como da natureza química dos compostos envolvidos (Wang et al., 2014).

Como a iniciação baseia-se numa reação bimolecular, a geração de radicais livres a partir de fotoiniciadores do tipo II torna-se mais lenta do que a geração de radicais livres por fotoiniciadores tipo I. Estes sistemas são, portanto, mais sensíveis a supressão de estados excitados tripleto dos fotoiniciadores, os quais são os precursores reativos das alterações químicas induzidas pela luz nos compostos carbonílicos.

O estado excitado triplete do fotoiniciador pode ser desativado por vários processos, entre eles a supressão por oxigênio. O oxigênio atua como inibidor da fotopolimerização radicalar por supressão do estado singlete e triplete do fotoiniciador, bem como por reações com os radicais. A presença de oxigênio e radicais livres podem formar radicais peróxidos que competem com a reação de adição.

Para a polimerização ser eficiente, a reação bimolecular tem de competir com as reações secundárias, tais como supressão não reativa (através de transferência de energia) do fotoiniciador excitado pelo monômero ou oxigênio. Desta forma, a seleção de um co-iniciador, que reage rapidamente com o fotoiniciador eletronicamente excitado para produzir radicais livres é, sem dúvida, de grande importância. Entre os co-iniciadores mais utilizados estão as aminas que são mais reativas do que os co-iniciadores de álcoois ou éteres, apresentando vantagem por reagir tanto com os estados excitados singlete como triplete $n-\pi^*$ e $\pi-\pi^*$, onde o mecanismo de atuação ocorre por formação de um exciplexo.

Os macrofotoiniciadores (MPIs) podem ser definidos como sistemas macromoleculares que possuem grupos cromóforos na cadeia principal ou lateral. Estes podem ser preparados por diferentes modos: síntese e polimerização de monômeros com grupamentos fotoreativos ou pela introdução de um grupo fotoreativo na cadeia polimérica. Assim como os análogos de baixa massa molar, os MPIs são divididos nas duas classes, de acordo com o mecanismo de geração de radicais: Tipo I e Tipo II. (Akat et al., 2010). Os macrofotoiniciadores também são divididos em relação a como o grupo cromóforo está inserido na cadeia polimérica. Os grupos cromóforos podem estar ligados na cadeia polimérica, ou seja, fazem parte da cadeia principal (Figura 1.8a) ou os grupos cromóforos podem estar ligados como um grupo pendente (Figura 1.8b).

Entre macrofotoiniciadores do tipo II, os derivados de tioxantona e benzofenona, têm sido utilizados satisfatoriamente em sistemas fotoiniciadores eficientes com excelentes características de absorção e redução das propriedades de amarelamento.

Figura 1.8. Representação dos possíveis tipos de macrofotoiniciadores. (a) macrofotoiniciador com o grupo cromóforo ligado a cadeia principal e (b) grupo cromóforo como grupo pendente.

Recentemente macrofotoiniciadores baseados em tioxantona e benzofenona foram preparados por diferentes métodos de síntese. KORK e colaboradores (2015) sinterizaram um novo MPI baseado em tioxantona e poli(vinil álcool) por reação de acetilação (Kork et al., 2015). O MPI foi estudado na fotopolimerização em meio orgânico e aquoso e mostrou-se eficiente na iniciação sem a presença de um coiniciador. BALTA e colaboradores (2015) sintetizaram um MPI baseado em benzofenona/polímeros acrílicos. Os estudos mostraram uma maior eficiência de iniciação quando se utilizou os fotoiniciadores poliméricos comparado seus análogos de baixa massa molar (Balta et al., 2015).

Outros estudos podem ser encontrados na literatura mostrando a síntese, caracterização e estudos de fotopolimerização de macrofotoiniciadores baseados em diferentes iniciadores e polímeros sintéticos (Temel e Arsu, 2009; Wen et al., 2009; Akat et al., 2010; Wang et al., 2014).

Por outro lado a síntese e estudos de macrofotoiniciadores baseados em polímeros naturais, os macrofotoiniciadores biocompatíveis, tem sido pouco reportados. A modificação química de polímeros naturais é um método promissor para a preparação de novos materiais, tal como macrofotoiniciadores.

Entre os biopolímeros promissores para a preparação de MPIs biocompatíveis destacam-se a quitosana, colágeno e dextran. HE e colaboradores (2011)

estudaram a formação *in situ* de hidrogéis de colágeno utilizando um macrofotoiniciador baseado em dextrana e benzofenona (He et al., 2011).

A quitosana tem recebido muita atenção por ser um polímero biocompatível e biodegradável, apresentando muitas propriedades desejáveis para uso farmacêutico. A funcionalização da quitosana permite que esse biopolímero amplie o campo de potenciais aplicações, tais como carregadores de drogas oculares, carregadores de gene, de drogas para o cólon, resinas dentárias, engenharia dos tecidos entre outras.

1.1.4. Quitosanas

A quitina, poli (β -(1 $\rightarrow$ 4)-N-acetil-D-glucosamina), é um políssacarídeo que pode ser comercialmente obtido dos exoesqueleto de moluscos, crustáceos e insetos, assim como em algumas espécies de fungos e várias espécies marinhas. A extração comercial da quitina envolve etapas de desproteinização, desmineralização e descoloração. Naturalmente, quitina é um polissacarídeo linear contendo baixo número de grupos deacetilados na cadeia polimérica (Figura 1.9a). Desta forma, somente reações -OH podem ser feitas em sua estrutura. Consequentemente, o biopolímero torna-se similar à celulose em relação às possibilidades de modificações químicas (Kumar, 2000).

Estas reações de quitina são representadas principalmente por reações não específicas nos grupos -OH nas posições C-3 e C-6. A baixa solubilidade do polímero em água é também um fator limitante para tais reações.

A quitosana (Figura 1.9b) é um derivado da quitina com um elevado grau de desacetilação ao longo das cadeias poliméricas, consistindo de um 2-amino-2-desoxi-D-glicose e 2-acetamido-2-desoxi-D-glicose copolímero, no qual $m > n$ no caso da quitosana ($m > 50\%$).

Figura 1.10. Estruturas da (a) Quitina e (b) Quitosana.

A quitosana pode ser obtida diretamente da quitina por diferentes métodos, entre eles a desacetilação alcalina ou reação enzimática. A reação alcalina deve ser conduzida cuidadosamente para preservar a ligação β -(1 $\rightarrow$ 4) nas cadeias poliméricas. Estes grupos NH_2 na posição C-2 possibilitam reações mais específicas na cadeia biopolimérica e diferenciam a quitosana da celulose em função dessa possibilidade de modificações químicas (Rinaudo, 2006).

As propriedades da quitosana, tais como solubilidade, dependem do grau de desacetilação, sua distribuição ao longo da cadeia bem como de sua massa molar. Este bi polímero é geralmente solúvel em ácido acético 1%, mas este valor pode variar dependendo da quantidade de quitosana à ser dissolvida (Rinaudo et al., 1999a; b).

As mudanças estruturais podem melhorar propriedades como solubilidade, interações com solventes, complexação com cátions metálicos, interações com outros polímeros, enzimas, proteínas e substâncias orgânicas. Como resultado estas modificações podem influenciar nas várias aplicações da quitosana. O grupo hidroxila e o grupo amino primário da unidade D-glucosamina representam dois sítios acessíveis para anexar funcionalidades (Pillai et al., 2009).

1.1.5. Fotopolimerização e cinética de fotopolimerização

Nas últimas décadas a polimerização radicalar iniciada fotoquimicamente tem sido tema de inúmeras pesquisas, devido à sua importância na fabricação de novos materiais. Muitos dos avanços tecnológicos, tais como a fabricação de componentes microeletrônicos, teriam sido impossíveis sem as técnicas de fotopolimerização. As aplicações atuais da polimerização iniciada por luz abrangem os domínios

convencionais e de alta tecnologia, tais como adesivos dentários, tintas de revestimentos pigmentadas, impressão têxtil, registros holográficos, entre outros, o que levou ao desenvolvimento de novos sistemas fotoiniciadores (Rodrigues e Neumann, 2003).

No processo de fotopolimerização, a luz é a responsável por iniciar o processo que pode ser executado a temperatura ambiente, diferentemente dos métodos térmicos de iniciação. O papel desempenhado pela luz na fotopolimerização está restrita a primeira etapa, isto é, a absorção e formação de espécies que irão iniciar o processo. Esta formação de espécies reativas a partir de um monômero (M) não é uma rota eficiente. Sendo assim, o processo de iniciação da reação de fotopolimerização necessita da presença de um iniciador (PI), que sob excitação pela luz, é hábil em gerar essas espécies reativas (Figura 1.10).

Figura 1.10. Esquema simplificado de iniciação da reação de fotopolimerização radicalar.

FONTE: Adaptado de Fouassier *et al.*, 2003.

As reações de fotopolimerização podem compreender três estágios: (a) iniciação, (b) propagação da cadeia e (c) terminação da cadeia.

O mecanismo geral de polimerização vinílica por radicais livres está mostrado no seguinte esquema:

no qual I_n corresponde ao iniciador, $R^\bullet$ a radicais livres, M ao monômero e M_n ao polímero. As reações de 1.1 a 1.6 são as de iniciação, transferência de radicais, propagação e terminação por recombinação e por desproporcionamento, respectivamente.

No caso de fotoiniciadores do Tipo I, a velocidade de polimerização tem uma dependência direta com a intensidade da luz absorvida I_a e com o rendimento quântico de fotodecomposição do iniciador (Φ_d):

$$R_p = k_p \left(\frac{I_a \Phi_d}{k_t} \right)^{1/2} [M] \quad \text{Equação 1.7}$$

O segundo caso, quando o iniciador é do tipo II, envolve sistemas nos quais o iniciador, p. ex. corantes ou cetonas aromáticas, é excitado eletronicamente, reagindo posteriormente com um co-iniciador que pode ser uma amina alifática ou um arilssulfonato, levando à formação de radicais livres que desencadeiam a polimerização. Para o caso de um corante D:

no qual D e D^* correspondem ao corante nos estados fundamental e excitado, e $Coln$ é o co-iniciador.

Neste caso, a velocidade de polimerização depende da eficiência de formação de radicais livres a partir dos estados excitados do iniciador. Esta eficiência,

denominada de η , é função de todos os processos elementares envolvidos nas reações 1.3 e 1.4. Desta forma a expressão da velocidade de polimerização foto iniciada resulta em:

$$R_p = k_p \left(\frac{I_a \eta}{k_t} \right)^{1/2} [M]$$

Equação 1.10

1.1.6. Nanopartículas de metálicas: prata e ouro

Nanopartículas podem ser definidas como um aglomerado de átomos em uma faixa de tamanho de 1 a 100 nm (Rai et al., 2009). Nos últimos anos, o uso de nanopartículas tem ganhado um grande destaque na devido às duas propriedades químicas, óticas e mecânicas. O estudo de diferentes tipos nanopartículas, tais como cobre, zinco, titânio (Schabes-Retchkiman et al., 2006), magnésio (Gu et al., 2003), alginato (Ahmad et al., 2010), quitosana (Pedro et al., 2016), ouro e prata (Scaiano et al., 2009), tem sido reportados na literatura.

Nanopartículas metálicas baseadas em prata (NPAg) e ouro (NPAu) tem mostrado potenciais aplicações em diversas áreas, tais como biológicas (Dubas et al., 2006; Lombardo et al., 2016), óptica (Zhang e Noguez, 2008; Oh et al., 2010), eletrônica (Henglein, 1989; Talapin et al., 2010), e em catalise (Takai e Kamat, 2011; Stratakis e Garcia, 2012).

Estas nanopartículas metálicas exibem uma forte absorção na região do visível do espectro eletromagnético. Essa absorção é atribuída à oscilação coletiva dos elétrons da banda de condução em resposta a um campo eletromagnético incidente. Essa absorção óptica é denominada como banda de ressonância plasmônica de superfície ou banda de absorção plasmônica (Zhang e Noguez, 2008). A Figura 1.11 ilustra como ocorre a oscilação dos elétrons de uma partícula esférica frente a um campo elétrico.

Figura 1.11. Ilustração esquemática da ressonância plasmônica de superfície para uma nanopartícula metálica de morfologia esférica.

Fonte: Adaptado de Zhang e Noguez, 2008.

A posição e o perfil da banda de absorção plasmônica, bem como a coloração do material obtido após a síntese, estão relacionados ao tamanho e a morfologia das partículas. Dessa maneira, para um metal como a prata ou ouro, é possível obter uma ampla faixa de absorção na região do espectro eletromagnético através do controle da morfologia ou da estrutura do nanomaterial (Zhang e Noguez, 2008).

Devido a ampla gama de aplicações das nanopartículas de prata e ouro, diversos métodos de preparação têm sido reportados. Em geral, os métodos utilizados no preparo de nanopartículas metálicas podem ser agrupados em duas diferentes abordagens: *Top-down* ou *Bottom-up* (Figura 1.12) (Zahmakiran e Ozkar, 2011).

Figura 1.12. Representação esquemática das abordagens *Top-down* e *Bottom-up* para a síntese de nanopartículas metálicas.

Fonte: Adaptado de (Zahmakiran e Ozkar, 2011)

O primeiro, *Top-down*, envolve a utilização de partículas macroscópicas que são reduzidas para a escala nanométrica por processos físicos ou mecânicos. Enquanto que no *Bottom-up*, estruturas orgânicas e inorgânicas são formadas átomo

por átomo, cluster por cluster. Nesta categoria os materiais são sintetizados a partir de átomos ou moléculas via reações químicas.

No método físico as nanopartículas são sintetizadas por evaporação/condensação e por irradiação por pulso de laser (Amendola e Meneghetti, 2009; Binaymotlagh et al., 2016; Lee e Lee, 2016). No método químico, os íons metálicos são reduzidos por redução química utilizando agentes orgânicos ou inorgânicos (Corbierre et al., 2004; Sonavane et al., 2008). Geralmente, o processo de síntese por redução química necessita de três componentes principais: o precursor metálico, um agente redutor e um agente estabilizante em meio aquoso ou em solventes orgânicos.

Um dos métodos químicos que tem atraído grande atenção devido ao controle espacial, temporal e a grande versatilidade da técnica no preparo de nanopartículas metálicas é a redução via fotoquímica (Scaiano et al., 2009). Com a redução fotoquímica é possível obter nanopartículas em diversos meios, como por exemplo, emulsão, micelas de surfactantes, filmes de polímeros, vidros, entre outros (Sakamoto et al., 2009).

Na redução via fotoquímica as nanopartículas podem ser formadas de duas maneiras distintas, pela fotorredução direta ou pela redução fotossensibilizada do precursor metálico. Na fotorredução direta, nanopartículas metálicas (M^0) são formadas através da excitação direta do precursor metálico em solução (Figura 1.13a). Nesse caso, os elétrons são gerados pelo processo de fotólise do solvente e, ocorre a transferência de elétrons do solvente para íons de prata (Ag^+). Por ser um método isento de agentes de redução, a síntese de NPs metálicas pode ser realizada em diferentes meios (Sakamoto et al., 2009).

O método de redução fotossensibilizada usa reagentes fotoativos que geram intermediários por fotoirradiação, estes intermediários reduzem o precursor metálico para a forma M^0 (Figura 1.13b). Esses reagentes que irão gerar moléculas excitadas e radicais e podem ser classificados em dois grupos de acordo com o mecanismo de formação: abstração de hidrogênio e clivagem de ligação. A vantagem do método de redução fotossensibilizada é a rápida e eficiente formação de nanopartículas metálicas quando comparada à fotorredução direta. Outra vantagem é a flexibilidade do comprimento de onda de excitação, uma vez que não depende da fonte do metal precursor das nanopartículas, mas sim do sensibilizador utilizado na síntese.

Figura 1.13. Esquema de síntese fotoquímica (a) direta e (b) fotossensibilizada para a formação de nanopartículas metálicas.

(a) Fotólise direta

(b) Fotossensibilização

Fonte: Adaptação de Sakamoto *et al.*, 2009.

As nanopartículas metálicas podem ser estabilizadas por argilas (Contin *et al.*, 2014; Eguchi *et al.*, 2014), ligantes de baixo peso molecular (Mallick *et al.*, 2001; Chhatre *et al.*, 2012; Wojtysiak e Kudelski, 2012), polímeros e ou biopolímeros (Seo e Kim, 2015; Dey *et al.*, 2016). Em sistemas onde as nanopartículas de aderem no material polimérico, o polímero ou biopolímero é usado para promover a homogeneidade, prevenir a agregação e precipitação, garantindo a estabilidade a longo prazo das nanopartículas metálicas.

A quitosana tem sido usada como estabilizante de nanopartículas de prata e outro por diferentes métodos de preparação (Huang e Yang, 2004; Du *et al.*, 2007; Huang *et al.*, 2007; Long *et al.*, 2007; Fan *et al.*, 2008; Wei e Qian, 2008). Tem sido reportado que a quitosana pode de utilizada como estabilizante bem como agente redutor por irradiação UV na preparação de NPsAg (Cheng *et al.*, 2005). Entretanto, a reação só ocorre em meio ácido devido a baixa solubilidade da quitosana em meios neutros e alcalinos.

1.2. OBJETIVOS

O presente trabalho possui como objetivo principal a preparação de um macrofotoiniciador baseado em quitosana e tioxantona; bem como a caracterização fotofísica do mesmo e sua aplicação em reações de polimerização e formação de nanopartículas metálicas.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Preparar a N-ftaloil-quitosana a partir da quitosana comercial;
- Preparar o macrofotoiniciador a partir da reação da N-ftaloil-quitosana com ácido tiosalicílico;
- Investigar eficiência de iniciação do macrofotoiniciador na cinética de polimerização de monômeros acrílicos.
- Preparar nanopartículas de prata e ouro utilizando o macrofotoiniciador.

1.3. MATERIAIS E MÉTODOS

1.3.1. Reagentes

A Tabela 1.1 apresenta os principais reagentes utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.

Tabela 1.1. Reagentes utilizados

Reagente	Estrutura	MM(g mol ⁻¹)	Procedência
Quitosana	-	M _w = 134 000	Aldrich
Anidrido ftálico		148,12	Sigma-Aldrich
Ácido tiosalicílico		154,19	Sigma Aldrich
Cloreto de benzoíla		140,57	Sigma Aldrich
Trietileno glicol dimetacrilato (TEGDMA)		286,32	Sigma Aldrich
Trietilamina (TEA)		101,19	Sigma Aldrich
Nitrato de Prata (AgNO ₃)	-	169,88	Tec Lab
Cloreto de ouro (HAuCl ₄)	-	393.83	Sigma Aldrich
Trietanolamina (TEOH)		149,19	Sigma Aldrich

Os solventes utilizados, *N,N*-dimetilformadina (DMF, Tedia); etanol (Tedia) e dimetilsulfóxido (DMSO, Tedia) são de grau HPLC e foram usados como recebidos. A água utilizada para a preparação das soluções foi destilada, deionizada e passada em sistema de purificação Barnstead™ Easypure™ RoDi.

1.3.2. Purificação da Quitosana

Para a obtenção da quitosana purificada foi adicionado, vagarosamente, 10,0 g de quitosana comercial em 2 L de ácido acético (3%) sob agitação constante por 18 horas. Após este período a solução obtida foi sequencialmente filtrada através de membranas de porosidades 3 µm. À solução filtrada foi adicionado NaOH concentrado para a precipitação da forma neutralizada de quitosana. O precipitado foi dializado até a neutralidade. A amostra purificada foi seca por liofilização (Signini e Campana, 1999). O grau de desacetilação foi calculado a partir do espectro de RMN de ^1H da quitosana e da Equação 1.11

$$GD = \left[1 - \left(\frac{I_{CH_3}}{(3I_{CH_3}) + I_{C2}} \right) \right] \quad \text{Equação 1.11}$$

na qual I_{CH_3} e I_{C2} são as áreas dos picos dos átomos de hidrogênio pertencentes ao grupo CH_3 e aos átomos de hidrogênio ligado ao carbono anomérico C2, respectivamente.

1.3.3. Preparação da *N*-ftaloil quitosana

A síntese do macrofotoiniciador TXICH envolve a preparação do precursor *N*-ftaloil-quitosana (FCh). A reação de ftaloilação envolve a reação da quitosana (50 g. L^{-1}) com anidrido ftálico (0.95 mol. L^{-1}) em uma solução *N,N*-dimetilformamida/ água (95:5). A mistura foi aquecida a 120°C por 8 h sob agitação constante sob atmosfera de nitrogênio. A mistura foi então resfriada à temperatura ambiente e o produto foi precipitado em 1,0 L de água gelada. O produto foi filtrado, lavado com metanol por uma noite e seco em estufa à 40°C (Kurita et al., 2007).

1.3.4. Preparação do macrofotoiniciador 10-oxo-10H-dibenzeno thiopirano- 1-2-dicarboximida/ quitosana (TXICh)

N-ftaloil-quitosana (1,5 g), ácido tiosalicílico (2.8 g, 18 mM) e Al_2O_3 (1.8 g, 18 mM) foram dissolvidas em ácido metanosulfônico (12 mL). A mistura foi agitada por 30 min à 110°C. O produto foi precipitado em água gelada, dialisado até pH neutro e seco por liofilização.

1.3.5. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN 1D (^1H e ^{13}C) e 2D (^1H , (^1H - ^1H) COSY, (^1H - ^{13}C) HSQC (^1H - ^{13}C) HMBC) foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance III 600 MHz utilizando $\text{DMSO}-d_6$ como solvente. Os espectros de RMN ^1H foram adquiridos usando os parâmetros: tempo de relaxação de 1s, tempo de aquisição de 4,7 s (65536 pontos), janela espectral de 11,5 ppm, 16 varreduras. Os espectros de RMN de ^{13}C foram adquiridos usando os parâmetros: tempo de relaxação de 0,1s, tempo de aquisição de 0,45 s (32k pontos), janela espectral de 238,8 ppm, 30k varreduras. O mapa de correlação COSY foi adquirido com janela espectral de 20 ppm em ambas as dimensões. A aquisição de dados foi coletada com 4k pontos em F2 e 256 em F1. Ambos HSQC e HMBC ^1H - ^{13}C foram adquiridos usando em janela espectral em F2 de 20 ppm, 4k pontos e em F1 com janela espectral de 238,9 ppm e 256 pontos. Os dados foram adquiridos e processados empregando o software Bruker-TOPSPIN[®] versão 3.0.

1.3.6. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram adquiridos em um espectrômetro FT-IR Perkin Elmer Frontier acoplado a reflectância total atenuada (ATR). As medidas foram realizadas na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} .

1.3.7. Espectroscopia de absorção Ultravioleta-Visível (UV-Vis), espectroscopia de fluorescência estacionária e resolvida no tempo

Os espectros eletrônicos na região UV-visível foram obtidos em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2550, na faixa de 280 à 700 nm. As medidas de fluorescência estacionária foram realizadas em espectrofluorímetro HITACHI F-4500.

As curvas de decaimento da fluorescência foram obtidas por meio de excitação pulsada em 400 nm, com duração temporal de 150 fs por pulso, que são obtidos dobrando-se a frequência da radiação proveniente de um laser Ti:Sapphire operando em regime *modelocked*, sintonizado em 800nm, Mira-Coherent. O laser oscilador Mira foi bombeado pelo laser Verdi 5W - Coherent. O sistema de detecção de fótons utilizado foi uma fotomultiplicadora refrigerada por efeito *Peltier*, PMT-MCP (Hamamatsu R3809U-50), ajustada neste experimento com um incremento temporal de 48.83 ps, com o plano focal operando em -20° C. A típica resposta instrumental (IRF) é de 50 ps, em FWHM. Os decaimentos foram gravados utilizando placa TC900 e software Edinburgh Instruments.

1.3.8. Fotólise por pulso de laser nanossegundos e femtossegundos

A Fotólise por pulso de laser é uma técnica empregada para estudar a interação da luz com a matéria. Nesta técnica, uma amostra é irradiada com um curto e intenso pulso de luz a fim de gerar uma elevada quantidade de espécies excitadas, estas podem sofrer cruzamento entressistemas gerando espécies no estado tripleto excitado (T_1 ou T_n). Estas espécies excitadas tendem a retornar ao estado fundamental, contudo, uma segunda fonte de luz é utilizada para excitar estas espécies a um segundo estado tripleto (T_n) por absorção de um fóton (Figura 1.14). Desta forma, as espécies transientes são observadas por absorção óptica ou por espectroscopia de emissão.

Figura 1.14. Princípio da espectroscopia de fotólise por pulso de laser.

A fonte de luz utilizada como fonte de excitação nesta técnica são lasers e seu feixe de luz incide na amostra a um ângulo de 90° em relação a luz de análise como mostra a Figura 1.15. O sistema ainda consiste de um monocromador e a detecção basicamente é realizada por uma fotomultiplicadora e um osciloscópio.

Figura 1.15. Esquema geral de um sistema de fotólise por pulso de laser.

As respostas da fotomultiplicadora e do osciloscópio são proporcionais à intensidade de luz transmitida, proporcionando assim, a análise espectroscópica do

sinal obtido. Aplicando-se a Lei de Lambert-Beer, é possível calcular a absorbância, em função do tempo, em um determinado comprimento de onda (Equação 12):

$$A = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad \text{Equação 1.12}$$

I_0 é proporcional a V_0 , sendo esse o potencial para 100% de luz transmitida. O valor para V_0 é obtido experimentalmente pelo produto da corrente gerada pela fotomultiplicadora (i) e da resistência de entrada no osciloscópio (R). I é proporcional a $V_0 - \Delta V$; sendo ΔV a variação do potencial devido à luz absorvida pelo transiente em um dado tempo,

Substituindo na Equação 1.12 obtém-se:

$$A = -\log\left(\frac{V_0 - \Delta V}{V_0}\right) \quad \text{Equação 1.13}$$

$$A = -\log\left(\frac{(i \times R) - \Delta V}{i \times R}\right) \quad \text{Equação 1.14}$$

Os espectros de absorção triplete-triplete e os decaimentos dos transientes do TXICH foram obtidos em Sistema de Flash Photolysis LuzChem Laser de Nd-YAG (Brilliant B, Quantel, 5,2 ns e 165 mJ/pulso). Os experimentos foram realizados a temperatura de 295 K, e as soluções da TXICH foram preparadas em etanol. A concentração das soluções foi escolhida de forma que a absorbância no comprimento de onda de excitação (355 nm) fosse de 0,3 a fim de se evitar autosupressão. As soluções foram desoxigenadas borbulhando nitrogênio por 30 minutos e excitadas em 355 nm, utilizando o 3º harmônico do laser Nd-YAG com pulsos entre 12 – 15mJ e um intervalo de disparo de 5,2 ns entre os pulsos.

A configuração experimental da espectroscopia de absorção de transientes ultra-rápida e medidas cinéticas consiste de uma espectrômetro de absorção de transiente Ultrafast Systems com banda larga (350-1600 nm) HELIOS, equipado com amplificador femtosegundos Spectra-Physics Solstice-100F laser (com pulsos de 128 fs e repetição de 1 KHz) acoplado com parametro otico amplificador Spectra-Physics TOPAS Prime F (195-2200 nm) com geração de pulso. Sonda de luz na faixa UV foi gerado pela passagem de uma pequena parte da luz em 795 nm do laser de Solstício-100F por meio de um atraso óptico computadorizado (com uma

janela de tempo de 8 ns) e concentrando-se em um cristal de CaF_2 vertical para gerar branco- contínuo de luz (350-750 nm).

1.3.9. Cinéticas de fotopolimerização por Foto-calorimetria exploratória diferencial (Foto-DSC)

A eficiência do TXICh de agir como fotoiniciador foi determinada através da fotopolimerização do TEGDMA. A reação foi acompanhada por foto-DSC, usando um calorímetro DSC Q-2000, TA Instrument. Como fonte de luz foram utilizados três diferentes LEDs (THORLABS) com emissão 365, 455 e 525 nm. Aproximadamente 2 mg de uma mistura TEGDMA, TXICh (0.06% m/m) e TEA ($0,15 \text{ mol.L}^{-1}$) foram colocados em um suporte de amostra e as medidas foram realizadas sobre modo isotérmico a 40°C sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). As intensidades de luz foram de 92 mW cm^{-2} (365 nm), 160 mW cm^{-2} (455 nm) e 46 mW cm^{-2} (525 nm), as quais foram medidas por um espectroradiômetro SPR-01 Luzchem.

O calor liberado durante a fotopolimerização foi diretamente proporcional ao número de grupos metacrilatos que reagiram. A conversão dos grupos vinílicos foi determinada de acordo com a Equação 1.15:

$$C = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0^{\text{teórico}}} \quad \text{Equação 1.15}$$

na qual ΔH_t and $\Delta H_0^{\text{teórico}}$ são o calor envolvido no tempo t e o calor teórico, respectivamente $\Delta H_0^{\text{teórico}} = 54.8 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Dickens et al., 2003).

A velocidade de fotopolimerização (R_p) foi determinada pela Equação 1.16

$$R_p = \frac{\frac{dH}{dt}}{n \Delta H_0^{\text{teórico}}} \quad \text{Equação 1.16}$$

na qual $\frac{dH}{dt}$ é o fluxo de calor e n é o número de duplas ligações do monômero.

1.3.10. Preparação das nanopartículas de prata (NPAg) e ouro (NPAu)

As nanopartículas de Ag e foram preparadas utilizando uma solução aquosa de TXICH (0.025 g L^{-1}) e AgNO_3 ($2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$), na ausência e presença de TEOH (0.015 mol L^{-1}). As nanopartículas de ouro foram preparadas utilizando TXICH (0.025 g L^{-1}), AuClO_4 ($0,33 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) e TEOH ($0.0015 \text{ mol L}^{-1}$).

As amostras foram desoxigenadas com nitrogênio por 10 min e irradiadas com LED com emissão em 365 nm, para as NPAg, e 405 nm, para as NPAu, à temperatura ambiente.

1.3.11. Caracterização das nanopartículas

A síntese das nanopartículas de Ag e Au foi acompanhada por espectroscopia UV-Visível em função do tempo de irradiação. As medidas foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu UV-2550.

A distribuição de tamanho das nanopartículas de prata e ouro foram determinadas por imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) obtidas em um microscópio JEOL JEM2100 LaB₆-200 kV. As amostras foram depositadas em porta amostras de Cu (CF-200 Cu, Electron Microscopy Sciences, USA) e secas por 24h a temperatura ambiente.

1.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

1.4.1. Caracterização da quitosana, N-ftaloil quitosana e do macrofotoiniciador TXICH

A quitosana comercial foi purificada e caracterizada por RMN de ^1H e FTIR (Figura 1.16). Observou-se no espectro de RMN de ^1H (Figura 1.16a) que a quitosana apresentou sinais localizados em δ_{H} 5,20 ppm, correspondentes aos átomos de hidrogênio ligados ao carbono anomérico C1, e sinais na região de δ_{H} 4,0 a 4,3 ppm, que correspondem aos hidrogênios ligados aos carbonos 3, 4, 5 e 6 da unidade glucosamina.

O sinal centrado em δ_{H} 3,51 ppm corresponde ao hidrogênio ligado ao C2 do anel e o sinal centrado em δ_{H} 2,35 ppm aos átomos de hidrogênio pertencentes ao grupo CH_3 (acetamido). O grau de desacetilação foi calculado a partir do espectro de RMN de ^1H da quitosana e da Equação 1.11. O grau de acetilação calculado para a quitosana purificada foi de 0,75.

A Figura 1.16b mostra o espectro de FT-IR para quitosana. A região compreendida entre 3450 e 3340 cm^{-1} está associada às vibrações dos grupos $-\text{OH}$ e $-\text{NH}$, respectivamente. Os picos na região de 2920, 2880, 1420, 1320, 1275 e 1250 cm^{-1} são atribuídos a vibrações CH_2 de estiramentos simétricos ou assimétricos do anel piranose da quitosana. A vibração $\text{C}=\text{O}$ presente no grupo acetamida aparece em 1640 cm^{-1} . As vibrações em 1584 e 1378 cm^{-1} podem ser atribuídas às vibrações NH_2 e CH_3 do grupo acetoamida. Os picos em 1255, 1150, 1080 e 1040 cm^{-1} são atribuídas as vibrações $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ da ligação glicosídica da quitosana.

Figura 1.16. (a) Espectro de RMN de ^1H (^1H , 600 MHz) e (b) espectro de FTIR para a quitosana

Neste trabalho, a *N*-ftaloil quitosana foi utilizada como precursor para a obtenção do fotoiniciador TXICh. *N*-ftaloil quitosana foi preparada via reação de ftaloilação entre a quitosana e o anidrido ftálico. Figura 1.17a e 1.17b mostram os espectros de RMN de ^1H e FTIR da *N*-ftaloil quitosana.

Figura 1.17. (a) Espectro de RMN de ^1H (^1H , 600 MHz) e (b) espectro de FTIR para a N-ftaloíl quitosana

Fonte: Adaptado de Valandro *et al.*, 2016.

É possível observar que a modificação da quitosana com anidrido ftálico foi realizada com sucesso, devido a presença dos sinais relacionados aos prótons aromáticos na faixa de δ_{H} 7,5 a 7,9 ppm no espectro de RMN de ^1H (Figura 1.17a). Os demais podem ser atribuídos aos átomos de hidrogênios da quitosana. Em adição, o espectro de FTIR (Figura 1.17b) mostra sinais em 1776 e 1704 ($\text{C}=\text{O}$ do grupo imida), 1386 (aromático) e 720 cm^{-1} (aromático) que podem ser relacionados ao grupo *N*-ftaloil, confirmando a obtenção da *N*-ftaloil quitosana (Kurita *et al.*, 2007).

O fotoiniciador TXICH contendo 10-oxo-10H-dibenzeno tiopirano 3-4-dicarboximida (TXI) foi obtido da reação da *N*-ftaloil quitosana com ácido tiosalissílico. O TXICH foi sintetizado a partir de um procedimento modificado reportado previamente (Sharghi e Beni, 2004). A reação é mostrada na Figura 1.18.

Figura 1.18. Esquema simplificado das reações de preparação do TXICh

Fonte: Valandro et al., 2016.

A estrutura do fotoiniciador TXICh foi confirmada por experimentos de RMN de 1D (¹H e ¹³C) e 2D (¹H-¹H COSY, ¹H-¹³C HSQC e ¹H-¹³C HMBC) (Apêndice A). A Tabela 1.2 mostra os dados obtidos por RMN de ¹H e ¹³C para o fotoiniciador.

O espectro de RMN de ¹H (Apêndice A1) mostrou a presença de novos sinais comparados ao espectro da N-ftaloil quitosana. Estes sinais, atribuídos aos hidrogênios aromáticos em δ_H 8.10 e 8.26 ppm, mostraram correlações de ¹H-¹³C HSQC com ¹³C at δ_C 127.6 (C-1) and 124.0 (C-4), respectivamente. Figura 1.19 mostra as correlações ¹H-¹³C HMBC (2J, 3J, e 4J) para o fotoiniciador TXICh.

Tabela 1.2. Descolamentos químicos para o TXICH (^{13}C , 150 MHz; ^1H , 600 MHz)

δ_{H} (multiplicidade, J Hz)	COSY	HSQC	HMBC
8.54 (dd, 7.92Hz; 1.5Hz)	7.73	127.8	132.4, 135.7 (q); 174.8 (q)
8.25 (d, 8.04 Hz)	7.73	124.0	125.8; 135.4 (q)
8.10 (d, 8.22 Hz)	7.86	127.6	127.9 (q); 128.8; 174.8
7.86 (ddd, 7.26Hz, 1.5Hz; 7.20Hz, 1.5Hz)	8.10; 7.73	132.4	127.6; 135.7
7.73 (dd, 7.20 Hz, 1.1Hz; 7.50 Hz, 1.1Hz)	7.86, 8.54	8.25, 127.8; 129.4	122.9; 127.6; 128.8 (q), 131.3; 140.0; 166.8

Fonte: Valandro *et al.*, 2016Figura 1.19. Mapa de correlações de ^1H - ^{13}C HMBC (2J, 3J, e 4J) para o TXICH Fonte: Adaptado de Valandro *et al.*, 2016

É possível observar correlações dos sinais em δ_H 8.10 com os sinais em 127.9 (C-1a); 128.8 (C-2) e 174.8 (C-1b) e do sinal em δ_H 8.26 com os sinais em 125.8 (C-3); 135.4 (C-4a). Os sinais em δ_H 8.54 e 7.73 ppm mostram correlações com os sinais em 174.8 (C-1b) e 166.8 (C-6a), respectivamente. O grau de substituição do TXI ligado a quitosana foi determinado pelo espectro de RMN de 1H e o valor encontrado foi de 58%.

1.4.2. Caracterização espectroscópica do macrofotoiniciador TXICh

A caracterização espectroscópica do fotoiniciador biopolimérico foi realizada por espectroscopia de absorção UV-visível e fluorescência. A Figura 1.20 mostra os espectros de absorção para a *N*-ftaloil quitosana e para o TXICh em DMSO como solvente.

Figura 1.20. Espectro de absorção da *N*-ftaloil quitosana e TXICh (0.025 g L⁻¹) em DMSO

Fonte: Adaptado de Valandro et al., 2016

A *N*-ftaloil quitosana (precursor) não apresenta bandas na faixa de 320 a 700 nm. Por outro lado, TXICh mostrou uma ampla absorção na região do visível, com bandas principais em ($\epsilon = 3\,637\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$), 450 ($\epsilon = 1\,364\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) and 530 nm ($\epsilon = 487\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$). A absorção em 367 e 385 nm pode ser atribuída as transições n, π^* e π, π^* , respectivamente (Angulo et al., 2010). Essas bandas são

características das tioxantonas e derivados. O TXICh possui uma extensão da conjugação, o que afeta fortemente as características de absorção em comprimentos de ondas maiores. Esse comportamento foi observado para derivados de tioxantona (Yilmaz et al., 2010; Yilmaz et al., 2012; Tar et al., 2013).

A Figura 1.21 mostra os espectros de emissão e excitação do TXICh em etanol. Observa-se que os três comprimentos de onda máximos de excitação estão em concordância com as três bandas de absorção em 385, 450 e 530 nm.

Figura 1.212. Espectro de absorção normalizados para a TXICh em etanol comparado aos espectros de emissão e excitação.

Fonte: Adaptado de Valandro et al., 2016

A partir dos espectros de emissão foi possível identificar três bandas que podem ser atribuídas a distintos estados excitados, com energias de 2.3, 2.6 e 3.1 eV. Foram determinados três tempos de vida de emissão de fluorescência (Figura 1.22) com valores de 3, 0,612 e 0,021 ns ($\chi^2=1,063$).

TAR et al. também observou três estados emissivos excitados para um derivado de tioxantona pancrômico, o qual eles atribuíram ao estado S_1 , S_2 e S_3 (Tar et al., 2013). Como indica a regra de Kasha, a emissão de fluorescência é normalmente observada para o estado S_1 (Kasha, 1950). Entretanto, a emissão de fluorescência a partir do estado S_2 para tiocetonas compete com os processos não radiativos, e tem sido observada para estes compostos, incluindo xantinas (Dobek et

al., 2002). É importante também notar que as absorções dos estados S_1 e S_2 para várias tonas é em torno de $19\,000\text{ cm}^{-1}$ (530 nm) e $27\,000\text{ cm}^{-1}$ (370 nm) (Milewski et al., 2000). Desta forma, as bandas com absorção e emissão em 530 e 385, são atribuídas as transições para o primeiro e segundo estado singlete excitado do cromóforo tioxantona.

Figura 1.22. Decaimento de fluorescência para o TXICh em etanol.

O iniciador TXICh mostrou um caráter anfifílico. TXICh em solução aquosa mostrou as mesmas bandas de absorção observadas em etanol (Apêndice A4). O espectro de fluorescência (Apêndice A5) em solução aquosa mostrou que a banda atribuída ao estado S_1 sofreu um deslocamento batocrômico com máximo de emissão em 445 nm em comparação com o estado S_1 em etanol (423 nm) mostrado na Figura 1.21. Este grande deslocamento no pico de emissão sugere uma formação de ligação de hidrogênio no estado excitado e que uma das vias de desativação do estado S_1 é a formação de um complexo entre o estado excitado S_1 com os solventes próticos (Krystkowiak et al., 2006).

A morfologia do macrofotoiniciador foi caracterizada por microscopia eletrônica de transmissão. As imagens de TEM (Figura 1.23a e b) sugerem que as cadeias de TXICh se auto organizam em partículas com formato esférico e com um diâmetro médio de 30 nm.

Figura 1. 23. Imagens de microscopia electrónica de transmissão do TXICH ($0,025 \text{ g L}^{-1}$ em água) pós-coradas com ácido fosfotúngstico (2%).

1.4.3. Estudo dos Transientes do TXICH por fotólise de pulso de laser e fotólise por pulso de laser ultra-rápido

Utilizou-se as técnicas de fotólise por pulso de laser para acompanhar as cinéticas de reação de estados excitados e obter o tempo de vida de transientes formados na ordem de μs e ps .

A formação do estado triplete do TXICH foi estudada por fotólise de pulso de laser na escala de nanosegundos (AT-ns) em etanol, a temperatura ambiente em atmosfera de nitrogênio. O espectro de transientes (Figura 1.24) mostra três diferentes máximos em 640, 440 and 340 nm.

As bandas em 570 e 640 podem ser atribuídas as transições $n-\pi^*$ and $\pi-\pi^*$ no estado triplete (ATT), respectivamente (Ferreira et al., 2006). O pico em 440 nm foi atribuído a forma semirreduzida da cetona, a qual é resultado da transferência de hidrogênio do solvente para o TXICH no estado triplete. O terceiro pico observado em 340 nm é devido a sobreposição entre a absorção triplete-triplete com a cetona na forma semirreduzida.

O tempo de vida do estado triplete do TXICH foi obtido do decaimento do transiente em 640 nm e foi de $18.8 \mu\text{s}$ (Figure 1.24b)

Figura 1.24. (a) Espectro de absorção de transiente do TXICH em etanol sob atmosfera de nitrogênio obtidos em diferentes tempos de pulso de laser e (b) curva de decaimento obtida em 640 nm.

Fonte: Valandro *et al.*, 2016

O comportamento do TXICH no estado triplete excitado também foi estudado pela técnica de fotólise por pulso de laser ultra-rápido, onde determinou-se os tempos de vida das espécies na ordem de ps.

A Figura 1.25 mostra os espectros de absorção de transiente e com os decaimentos cinéticos para a solução de TXICH aerada em etanol a temperatura ambiente obtidos por espectroscopia de absorção de transiente resolvida no tempo em femtossegundos (AT-fs). TXICH foi excitado em 380 nm promovendo a população para o estado excitado seguido da análise com luz na faixa de 440-800

nm, obtendo assim, a evolução dos espectros de absorção e cinéticas de decaimento dentro da janela de tempo de 7 ns.

Figura 1.25. (a) Espectros de absorção de transiente resolvida no tempo (coletados em espectrômetros ft-TA e ns-TA) para o TXICh em solução de etanol a temperatura ambiente e (b) Cinética de absorção de transiente ultrarrápida em diferentes comprimentos.

Fonte: Valandro *et al.*, 2016

Os espectros são dominados por uma banda de absorção de transiente larga (de 450 a 800 nm), a qual é resultado da convolução espectral característica da absorção de dois transientes: (i) nos tempos iniciais observa-se uma banda de absorção de transiente com máximo em 530 nm que pode ser atribuída a absorção

do estado excitado (AEE) do TXICH e (ii) com o tempo, a intensidade desta banda diminui, enquanto uma nova banda centrada em 640 nm é observada. O perfil desta banda centrada em 640 nm lembra o perfil observado com o espectro de ATT, quando compara-se o espectro coletado nos estudos de AT-ns em 880 ns e o espectros coletado por AT-fs em 4 ns. Desta forma, com estas duas curvas é possível atribuir esse comportamento espectral a absorção triplete-triplete. Tal como mostrado na Figura 1.24, devido ao perfil longo de decaimento do estado triplete (18,8 μ s), estes não podem ser ajustados na janela do AT-fs. Desta forma, a forte sobreposição entre as bandas de AEE e ATT torna impossível a obtenção da constante de velocidade cruzamento entressistema.

Os resultados da análise da cinética coletados para as bandas de AEE e ATT mostraram, que em geral, os decaimentos são melhores ajustados com três exponenciais (Figura 1.25b). É importante destacar que os tempos de vida obtidos para AEE em 530 nm estão de acordo com os valores obtidos para os tempos de vida de fluorescência.

1.4.4. Fotopolimerização de trietilenoglicol dimetacrilato utilizando TXICH como fotoiniciador

As cinéticas de fotopolimerização do TEGDMA foram acompanhadas por foto-DSC para verificar a eficiência do fotoiniciador biopolimérico TXICH utilizando TEA como co-iniciador. As amostras contendo TEGDMA, TXICH e TEA foram irradiados com LEDs com emissão em comprimentos de onda distintos (Apêndice A6).

A Figura 1.26 mostra as curvas de velocidade polimerização (R_p) e conversão do monômero em função do tempo de irradiação em três diferentes comprimentos de onda (365, 455 and 525 nm).

A eficiência, em termos de conversão e R_p , foi maior em 365 nm comparado com o comprimento de onda de excitação no azul (455 nm) e verde (525 nm) (Tabela 1.3). Isto era esperado, uma vez que há maior absorção em 365 nm comparada aos demais comprimentos de onda.

Figura 1.26. Conversão versus tempo de irradiação para o TEGDMA usando TXICH como fotoiniciador a 40 °C em diferentes comprimentos de onda de irradiação.

Tabela 1.3 Conversão do TEGDMA e velocidades de fotopolimerização em diferentes comprimentos de onda de irradiação usando TXICH como fotoiniciador [TXICH] = 0.06 % (m/m).

$\lambda_{\text{irradiação}} \text{ (nm)}$	Conversão (%) ^a	$R_p \text{ (mol L}^{-1} \text{min}^{-1})$
365	80	1.71
455	62	0.27
525	23	0.07

^a Conversão do TEGDMA com 20 min of irradiação.

Fonte: Valandro *et al.*, 2016

Os valores de R_p são 6 vezes maiores em 365 nm comparados a excitação em 455 nm e 24 vezes comparado a 525 nm. Desta forma a habilidade e eficiência do TXICH atuar como fotoiniciador radicalar em diferentes comprimentos de onda foi confirmada.

1.4.5. Formação de nanopartículas de prata (NPsAg) e ouro (NPsAu) utilizando TXICH como fotoiniciador

O macrofotoiniciador TXICH foi utilizado como agente redutor e estabilizante na preparação de nanopartículas de prata (NPsAg) e ouro (NPsAu) através de síntese fotoquímica.

Inicialmente investigou-se a preparação fotoquímica de NPsAg usando TXICH como fotorredutor e estabilizante. TXICH foi irradiado em 365 nm e a formação de NPsAg foi seguida por absorção UV-Vis (Figura 1.27a). A absorção UV-vis é uma excelente ferramenta para acompanhar a formação de NPsAg devido ao aparecimento da banda plasmônica em torno de 400 nm durante a irradiação. Além

disso, o tamanho das partículas pode ser relacionado com as propriedades ópticas, tais como o máximo de absorção e largura de banda.

Tem sido reportado que nanopartículas de prata com um tamanho menor do que 100 nm e com morfologia esférica apresentam a banda de superfície do plasmon em torno de 400-450 nm do espectro UV-Vis (Stamplecoskie e Scaiano, 2010; Dehnavi et al., 2013). É importante ressaltar que o aparecimento da banda plasmônica em torno de 415 nm foi observado apenas quando a solução foi irradiada.

Neste caso o mecanismo de fotorredução para a formação das nanopartículas envolve a absorção de luz pelas moléculas TXICh, as quais foram excitadas para o estado excitado singlete e passam por um cruzamento entressistema para o estado excitado triplete (Ferreira et al., 2006; Valandro et al., 2016). Ocorre uma transferência de hidrogênio a partir do solvente e/ou cadeias de quitosana para o estado triplete, resultando numa forma semirreduzida de cetona (Malval et al., 2010). Este radical então promove o processo redox e é responsável pela geração de AgNPs.

Posteriormente, foi explorada a formação de NPsAg com TXICh na presença de trietanolamina. A trietanolamina é uma amina alifática e foi utilizada como uma fonte de radicais (por exemplo, um dador de hidrogênio). A Figura 1.27d mostra os espectros de absorção UV-Vis de NPsAg/TXICh/TEOH em função do tempo de irradiação.

A banda de superfície do plasmon mostrou um pequeno deslocamento para o azul (410 nm) em comparação com o sistema sem TEOH. Esta banda apresentou uma forma estreita e simétrica, que é um indicativo de pequena distribuição de tamanho de partícula (Liu et al., 2013). Além disso, a irradiação da mistura de AgNO₃/TXICh/TEOH forneceu após 15 min a completa conversão em NPsAg. Este comportamento pode ser atribuído aos radicais amino. Neste caso, a transferência de hidrogênio ocorre do TEOH para o estado triplete do TXICh, resultando também em uma forma semirreduzida de cetona e amino radical (Valandro et al., 2016). Este radical mostrou ser extremamente eficiente para a fotorredução de íons Ag⁺.

Figure 1.27. (a) Espectros de absorção em função do tempo de irradiação, (b) e (c) micrografias de transmissão para NPsAg/TXlCh, (d) espectros de absorção em função do tempo de irradiação, (e) e (f) micrografias de transmissão para NPsAg/TXlCh na presença de TEOH. Inserts: distribuição de tamanho das partículas.

A morfologia das NPsAg preparados na presença e ausência de TEOH foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão. Para ambos os casos, as micrografias revelaram nanopartículas estáveis na matriz TXICh. As nanopartículas preparadas na ausência de TEOH (Figura 1.27b e 1.27c) mostraram geminação múltipla e falhas de grampo, e a forma destas partículas era frequentemente elipsoidal. Além disso, observou-se um tamanho de partícula não uniforme, resultando numa distribuição de tamanho de partícula polidispersa na faixa 2-24 nm (Figura 1,27c).

Por outro lado, estas características não foram observadas para os NPsAg/TXICh preparados na presença de trietanolamina (Figura 1.27e e 1.27f). Esta observação experimental pode ser explicada pelo mecanismo de iniciação. O primeiro passo da formação de partículas é a redução de Ag^+ pelo radical TXICh. A reação é relativamente lenta, já que o potencial eletroquímico do radical provavelmente é mais positivo do que o do Ag^+/Ag^0 (Henglein e Giersig, 1999). No entanto, a reação é suficientemente rápida para competir com a desativação mútua do radical à intensidade de luz utilizada.

Nos dois sistemas, na presença e ausências de TEOH, a estabilização de nanopartículas de prata ocorre devido à presença de partículas de TXICh. As imagens (Figura 1.27b e 1.27e) mostraram que os NPsAg estavam principalmente ancorados nas partículas TXICh, o que é claramente visível a partir de imagens TEM.

Através da utilização de moléculas de TXICh como agente fotorredutor e estabilizante, as NPsAu também foram preparadas através de um método fotoquímico. No procedimento sintético, os íons AuCl_4^- foram primeiramente misturados com TXICh e depois irradiados.

A Figura 1.28a mostra os espectros de UV-Vis para NPsAu preparados utilizando LED de 405 nm como fonte de luz. Durante a irradiação a solução de sal ouro tornou-se avermelhada (Figura 1.28d) com 6 min de irradiação indicando a formação bem sucedida de NPsAu. Estas NPs mostraram uma banda de superfície plasmônica em 530 nm. Tem sido relatado que nanopartículas de ouro com perfis esféricos têm banda plasmon em torno de 530 nm (Orendorff et al., 2006).

Figure 1.28. (a) Espectros de absorção em função do tempo de irradiação, (b) micrografias de transmissão para NPsAu/TXICH, (c) espectro de EDS e (d) imagem da coloração antes da irradiação e após a irradiação da solução. Inserts: distribuição de tamanho das partículas.

Vale ressaltar que as bandas atribuídas ao TXICH permanecem inalteradas durante a irradiação. Esse comportamento pode ser atribuído aos processos regenerativos das tioxantonas em atmosfera inerte, que ocorrem simultaneamente com a redução dos íons metálicos (Scaiano et al., 2009). De acordo com Marval e colaboradores (Malval et al., 2010), a regeneração de tioxantona e derivados, ocorre pela oxidação de um ânion cetila pelos íons metálicos

As nanopartículas de ouro/TXICH foram caracterizadas por TEM (Figura 1.28b). As imagens de TEM revelaram que as NPsAu/TXICH formadas são esféricas com uma distribuição estreita de tamanho com diâmetro médio de cerca de 4 nm. Sonavane e colaboradores (Sonavane et al., 2008) avaliaram a permeação de NPs de ouro utilizando pele de rato como uma membrana. Verificou-se que o tamanho dos NPs de ouro é um fator crítico durante os seus estudos de permeação. À

medida que o tamanho das NPsAu diminuiu, o coeficiente de permeabilidade e o coeficiente de difusão foram aumentados.

Utilizou-se análise de dispersão de energia por raios X (EDS) para examinar a presença de ouro elementar nas NPs formadas. A Figura 1.28c mostra o espectro EDS de NPsAu/TXlCh. O sinal em torno de 2 keV confirma a presença de ouro elementar na solução. Além disso, os sinais de ouro foram encontrados juntamente com os sinais de carbono, oxigênio e enxofre de TXlCh e outros picos devido à presença de átomos da grade para a retenção da amostra para a análise TEM.

1.5. CONCLUSÕES

Um novo fotoiniciador biopolimérico foi sintetizado e caracterizado por RMN de 1D (^1H e ^{13}C) 2 2D (^1H - ^1H COSY, ^1H - ^{13}C HSQC e ^1H - ^{13}C HMBC). A absorção UV-Vis do TXICh ocorreu em uma ampla faixa do espectro visível. Foram observados três estados singlete excitados com tempos de vida de 3, 0,612 e 0,021 ns. O estado tripleto do TXICh foi avaliado, uma vez que a partir dele ocorre a geração de radicais que iniciam as reações de fotopolimerização. A eficiência do novo fotoiniciador TXICh foi avaliada por foto-DSC, confirmando a sua capacidade em agir como fotoiniciador em diferentes comprimentos de onda. TXICh também foi testado como fotoiniciador e estabilizante na síntese de nanopartículas de prata (NPsAg) e ouro (NPsAu) em solução aquosa. O macrofotoiniciador mostrou-se eficiente como agente redutor e estabilizante para as nanopartículas metálicas, obtendo-se nanopartículas esféricas de diâmetro menor que 20 nm e dispersas nas cadeias de TXICh..

REFERENCIAS

AHMAD, Z.; SHARMA, S.; KHULLER, G. K. Inhalable alginate nanoparticles as antitubercular drug carriers against experimental tuberculosis (vol 26, pg 298, 2005). **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 36, n. 2, p. 195-195, 2010.

AKAT, H.; GACAL, B.; BALTA, D. K.; ARSU, N.; YAGCI, Y. Poly(ethylene glycol)-Thioxanthone Prepared by Diels-Alder Click Chemistry as One-Component Polymeric Photoinitiator for Aqueous Free-Radical Polymerization. **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, v. 48, n. 10, p. 2109-2114, 2010.

AKAT, H.; OZKAN, M. Synthesis and characterization of poly(vinylchloride) type macrophotoinitiator comprising side-chain thioxanthone via click chemistry. **Express Polymer Letters**, v. 5, n. 4, p. 318-326, 2011.

ALLEN, N. S. Photoinitiators for UV and visible curing of coatings: Mechanisms and properties. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 100, n. 1-3, p. 101-107, 1996.

ALVES, N. M.; MANO, J. F. Chitosan derivatives obtained by chemical modifications for biomedical and environmental applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 43, n. 5, p. 401-414, 2008.

AMENDOLA, V.; MENEGHETTI, M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 20, p. 3805-3821, 2009.

BALTA, D. K.; KARAHAN, O.; AVCI, D.; ARSU, N. Synthesis, photophysical and photochemical studies of benzophenone based novel monomeric and polymeric photoinitiators. **Progress in Organic Coatings**, v. 78, p. 200-207, 2015.

BINAYMOTLAGH, R.; HADADZADEH, H.; FARROKHPOUR, H.; HAGHIGHI, F. H.; ABYAR, F.; MIRAHMADI-ZARE, S. Z. In situ generation of the gold nanoparticles bovine serum albumin (AuNPs-BSA) bioconjugated system using pulsed-laser ablation (PLA). **Materials Chemistry and Physics**, v. 177, p. 360-370, 2016.

CHENG, D. M.; ZHOU, X. D.; XIA, H. B.; CHAN, H. S. O. Novel method for the preparation of polymeric hollow nanospheres containing silver cores with different sizes. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 14, p. 3578-3581, 2005.

CHHATRE, A.; SOLASA, P.; SAKLE, S.; THAOKAR, R.; MEHRA, A. Color and surface plasmon effects in nanoparticle systems: Case of silver nanoparticles prepared by microemulsion route. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 404, p. 83-92, 2012.

CONTIN, A.; BIFFIS, A.; STERCHELE, S.; DORMBACH, K.; SCHIPMANN, S.; PICH, A. Metal nanoparticles inside microgel/clay nanohybrids: Synthesis, characterization and catalytic efficiency in cross-coupling reactions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 414, p. 41-45, 2014.

CORBIERRE, M. K.; CAMERON, N. S.; LENNOX, R. B. Polymer-stabilized gold nanoparticles with high grafting densities. **Langmuir**, v. 20, n. 7, p. 2867-2873, 2004.

COSA, G. Photodegradation and photosehsitization in pharmaceutical products: Assessing drug phototoxicity. **Pure and Applied Chemistry**, v. 76, n. 2, p. 263-275, 2004.

COXON, J. M. H., B. **Organic Photochemistry**. Cambrige Cambrige University Press, 1974.

COYLE, J. D. **Introduction to organic photochemistry**. Chichester: John Wiley & Sons, 1991.

DEHNAVI, A. S.; AROUJALIAN, A.; RAISI, A.; FAZEL, S. Preparation and characterization of polyethylene/silver nanocomposite films with antibacterial activity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 127, n. 2, p. 1180-1190, 2013.

DEY, S.; SHERLY, M. C. D.; REKHA, M. R.; SREENIVASAN, K. Alginate stabilized gold nanoparticle as multidrug carrier: Evaluation of cellular interactions and hemolytic potential. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 71-80, 2016.

DICKENS, S. H.; STANSBURY, J. W.; CHOI, K. M.; FLOYD, C. J. E. Photopolymerization kinetics of methacrylate dental resins. **Macromolecules**, v. 36, n. 16, p. 6043-6053, 2003.

DOBEK, K.; MACIEJEWSKI, A.; KAROLCZAK, J.; AUGUSTYNIAK, W. Determination of reactivities of primary, secondary, and tertiary C-H bonds in saturated hydrocarbons from S-2-xanthione fluorescence quenching. **Journal of Physical Chemistry A**, v. 106, n. 12, p. 2789-2794, 2002.

DU, Y.; LUO, X. L.; XU, J. J.; CHEN, H. Y. A simple method to fabricate a chitosan-gold nanoparticles film and its application in glucose biosensor. **Bioelectrochemistry**, v. 70, n. 2, p. 342-347, 2007.

DUBAS, S. T.; KUMLANGDUKSANA, P.; POTIYARAJ, P. Layer-by-layer deposition of antimicrobial silver nanoparticles on textile fibers. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 289, n. 1-3, p. 105-109, 2006.

EGUCHI, M.; ITO, M.; ISHIBASHI, T. Stabilization and Modification of Gold Nanocube Surfaces with Layered Silicate. **Chemistry Letters**, v. 43, n. 1, p. 140-142, 2014.

FAN, C. L.; LI, W.; ZHAO, S. J.; CHEN, J.; LI, X. Efficient one pot synthesis of chitosan-induced gold nanoparticles by microwave irradiation. **Materials Letters**, v. 62, n. 20, p. 3518-3520, 2008.

FERREIRA, G. C.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G. Dependence of the thioxanthone triplet-triplet absorption spectrum with solvent polarity and aromatic ring substitution. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 17, n. 5, p. 905-909, 2006.

FOUASSIER, J. P.; ALLONAS, X.; BURGET, D. Photopolymerization reactions under visible lights: principle, mechanisms and examples of applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 47, n. 1, p. 16-36, 2003.

GACAL, B.; AKAT, H.; BALTA, D. K.; ARSU, N.; YAGCI, Y. Synthesis and characterization of polymeric thioxanthone photoinitiators via double click reactions. **Macromolecules**, v. 41, n. 7, p. 2401-2405, 2008.

GU, H. W.; HO, P. L.; TONG, E.; WANG, L.; XU, B. Presenting vancomycin on nanoparticles to enhance antimicrobial activities. **Nano Letters**, v. 3, n. 9, p. 1261-1263, 2003.

HAGEMAN, H. J. Photoinitiators for Free-Radical Polymerization. **Progress in Organic Coatings**, v. 13, n. 2, p. 123-150, 1985.

HE, C. L.; LI, F. F.; IL AHN, J.; LATORRE, M.; GRIFFITH, M. Photo-induced in situ forming hydrogels based on collagen and a biocompatible macromolecular photoinitiator. **Journal of Controlled Release**, v. 152, p. E207-E208, 2011.

HENGLEIN, A. Small-Particle Research - Physicochemical Properties of Extremely Small Colloidal Metal and Semiconductor Particles. **Chemical Reviews**, v. 89, n. 8, p. 1861-1873, 1989.

HENGLEIN, A.; GIERSIG, M. Formation of colloidal silver nanoparticles: Capping action of citrate. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, n. 44, p. 9533-9539, 1999.

HUANG, H. Z.; YANG, X. R. Synthesis of chitosan-stabilized gold nanoparticles in the absence/presence of tripolyphosphate. **Biomacromolecules**, v. 5, n. 6, p. 2340-2346, 2004.

HUANG, L.; ZHAI, M. L.; PENG, J.; XU, L.; LI, J. Q.; WEI, G. S. Synthesis, size control and fluorescence studies of gold nanoparticles in carboxymethylated chitosan aqueous solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 316, n. 2, p. 398-404, 2007.

JIANG, X. S.; YIN, H. Study of macrophotoinitiator containing in-chain thioxanthone and coinitiator amines. **Polymer**, v. 45, n. 15, p. 5057-5063, 2004.

JIANG, X. S.; YIN, J. Copolymeric photoinitiators containing in-chain thioxanthone and coinitiator amine for photopolymerization. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 94, n. 6, p. 2395-2400, 2004a.

JIANG, X. S.; YIN, J. Polymeric photoinitiator containing in-chain thioxanthone and coinitiator amines. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 6, p. 748-752, 2004b.

KASHA, M. Characterization of Electronic Transitions in Complex Molecules. **Discussions of the Faraday Society**, n. 9, p. 14-19, 1950.

KLESSINGER, M.; MICHL, J. **Excited states and photochemistry of organic molecules**. New York: VCH Publishers, Inc., 1995.

KORK, S.; YILMAZ, G.; YAGCI, Y. Poly(vinyl alcohol)-Thioxanthone as One-Component Type II Photoinitiator for Free Radical Polymerization in Organic and Aqueous Media. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 36, n. 10, p. 923-928, 2015.

KRYSTKOWIAK, E.; MACIEJEWSKI, A.; KUBICKI, J. Spectral and photophysical properties of thioxanthone in protic and aprotic solvents: The role of hydrogen bonds in S-1-thioxanthone deactivation. **Chemphyschem**, v. 7, n. 3, p. 597-606, 2006.

KUMAR, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. **Reactive & Functional Polymers**, v. 46, n. 1, p. 1-27, 2000.

KURITA, K.; IKEDA, H.; SHIMOJOH, M.; YANG, J. N-phthaloylated chitosan as an essential precursor for controlled chemical modifications of chitosan: Synthesis and evaluation. **Polymer Journal**, v. 39, n. 9, p. 945-952, 2007.

LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3. New York: Springer, 2006.

LEE, J.; LEE, M. Laser-Induced Conversion of Au Powders to Highly Stable Nanoparticles with a Narrow Size Distribution. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 24, p. 13256-13262, 2016.

LIU, B.; LI, X. Y.; ZHENG, C. F.; WANG, X. Y.; SUN, R. C. Facile and green synthesis of silver nanoparticles in quaternized carboxymethyl chitosan solution. **Nanotechnology**, v. 24, n. 23, 2013.

LOMBARDO, P. C.; POLI, A. L.; CASTRO, L. F.; PERUSSI, J. R.; SCHMITT, C. C. Photochemical Deposition of Silver Nanoparticles on Clays and Exploring Their Antibacterial Activity. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 33, p. 21640-21647, 2016.

LONG, D. W.; WU, G. Z.; CHEN, S. M. Preparation of oligochitosan stabilized silver nanoparticles by gamma irradiation. **Radiation Physics and Chemistry**, v. 76, n. 7, p. 1126-1131, 2007.

MA, Z. F.; NIU, X. L.; XU, Z. H.; GUO, J. S. Synthesis of Novel Macrophotoinitiator for the Photopolymerization of Acrylate. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, n. 11, 2014.

MALLICK, K.; WANG, Z. L.; PAL, T. Seed-mediated successive growth of gold particles accomplished by UV irradiation: a photochemical approach for size-controlled synthesis. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 140, n. 1, p. 75-80, 2001.

MALVAL, J. P.; JIN, M.; BALAN, L.; SCHNEIDER, R.; VERSACE, D. L.; CHAUMEIL, H.; DEFOIN, A.; SOPPERA, O. Photoinduced Size-Controlled Generation of Silver Nanoparticles Coated with Carboxylate-Derivatized Thioxanthenes. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 23, p. 10396-10402, 2010.

MEEREIS, C. T. W.; LEAL, F. B.; LIMA, G. S.; DE CARVALHO, R. V.; PIVA, E.; OGLIARI, F. A. BAPO as an alternative photoinitiator for the radical polymerization of dental resins. **Dental Materials**, v. 30, n. 9, p. 945-953, 2014.

MILEWSKI, M.; BAKSALARY, J.; ANTKOWIAK, P.; AUGUSTYNIAK, W.; BINKOWSKI, M.; KAROLCZAK, J.; KOMAR, D.; MACIEJEWSKI, A.; SZYMANSKI, M.; URJASZ, W. Deactivation of the S-2 and two lowest triplet states of 4H-1-benzopyran-4-thione and its alkyl derivatives in methanol solution. **Journal of Fluorescence**, v. 10, n. 2, p. 89-97, 2000.

MONROE, B. M.; WEED, G. C. Photoinitiators for Free-Radical-Initiated Photoimaging Systems. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 435-448, 1993.

OH, H. S.; LIU, S.; JEE, H.; BAEV, A.; SWIHART, M. T.; PRASAD, P. N. Chiral Poly(fluorene-alt-benzothiadiazole) (PFBT) and Nanocomposites with Gold Nanoparticles: Plasmonically and Structurally Enhanced Chirality. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 49, p. 17346-17348, 2010.

ORENDORFF, C. J.; SAU, T. K.; MURPHY, C. J. Shape-dependent plasmon-resonant gold nanoparticles. **Small**, v. 2, n. 5, p. 636-639, 2006.

PEDRO, R. D.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G. Syntheses and characterization of amphiphilic quaternary ammonium chitosan derivatives. **Carbohydrate Polymers**, v. 147, p. 97-103, 2016.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 7, p. 641-678, 2009.

RAI, M.; YADAV, A.; GADE, A. Silver nanoparticles as a new generation of antimicrobials. **Biotechnology Advances**, v. 27, n. 1, p. 76-83, 2009.

RINAUDO, M. Chitin and chitosan: Properties and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 31, n. 7, p. 603-632, 2006.

RINAUDO, M.; PAVLOV, G.; DESBRIERES, J. Influence of acetic acid concentration on the solubilization of chitosan. **Polymer**, v. 40, n. 25, p. 7029-7032, 1999a.

RINAUDO, M.; PAVLOV, G.; DESBRIERES, J. Solubilization of chitosan in strong acid medium. **International Journal of Polymer Analysis and Characterization**, v. 5, n. 3, p. 267-276, 1999b.

RODRIGUES, M. R.; NEUMANN, M. G. Fotopolimerização: princípios e métodos. **Polímeros**, v. 13, 2003.

ROHATGI-MUKHERJEE, K. K. **Fundamentals of photochemistry**. New York: Wiley, 2006.

RUFS, A. M.; VALDEBENITO, A.; REZENDE, M. C.; BERTOLOTIL, S.; PREVITALI, C.; ENCINAS, M. V. Synthesis and photoinitiation activity of macroinitiators comprising benzophenone derivatives. **Polymer**, v. 49, n. 17, p. 3671-3676, 2008.

SAKAMOTO, M.; FUJISTUKA, M.; MAJIMA, T. Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 10, n. 1, p. 33-56, 2009.

SCAIANO, J. C.; BILLONE, P.; GONZALEZ, C. M.; MARETTI, L.; MARIN, M. L.; MCGILVRAY, K. L.; YUAN, N. Photochemical routes to silver and gold nanoparticles. **Pure and Applied Chemistry**, v. 81, n. 4, p. 635-647, 2009.

SCHABES-RETKHIMAN, P. S.; CANIZAL, G.; HERRERA-BECERRA, R.; ZORRILLA, C.; LIU, H. B.; ASCENCIO, J. A. Biosynthesis and characterization of Ti/Ni bimetallic nanoparticles. **Optical Materials**, v. 29, n. 1, p. 95-99, 2006.

SEO, H. J.; KIM, J. C. In situ preparation of gold nanospheres in bead composed of alginate/poly(N-isopropylacrylamide-co-dimethyl aminoethyl methacrylate) and photothermal controlled release. **Colloid and Polymer Science**, v. 293, n. 5, p. 1425-1435, 2015.

SEVINC, D.; KARASU, F.; ARSU, N. Thioxanthone-benzotriazole: Initiator and stabilizer properties in one component. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 203, n. 2-3, p. 81-84, 2009.

SHARGHI, H.; BENI, A. R. S. A novel and efficient method for the synthesis of new hydroxythioxanthone derivatives. **Synthesis-Stuttgart**, n. 17, p. 2900-2904, 2004.

SIGNINI, R.; CAMPANA, S. P. On the preparation and characterization of chitosan hydrochloride. **Polymer Bulletin**, v. 42, n. 2, p. 159-166, 1999.

SONAVANE, G.; TOMODA, K.; SANO, A.; OHSHIMA, H.; TERADA, H.; MAKINO, K. In vitro permeation of gold nanoparticles through rat skin and rat intestine: Effect of particle size. **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, v. 65, n. 1, p. 1-10, 2008.

STAMPLECOSKIE, K. G.; SCAIANO, J. C. Light Emitting Diode Irradiation Can Control the Morphology and Optical Properties of Silver Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 6, p. 1825-+, 2010.

STRATAKIS, M.; GARCIA, H. Catalysis by Supported Gold Nanoparticles: Beyond Aerobic Oxidative Processes. **Chemical Reviews**, v. 112, n. 8, p. 4469-4506, 2012.

TAKAI, A.; KAMAT, P. V. Capture, Store, and Discharge. Shuttling Photogenerated Electrons across TiO₂-Silver Interface. **Acs Nano**, v. 5, n. 9, p. 7369-7376, 2011.

TALAPIN, D. V.; LEE, J. S.; KOVALENKO, M. V.; SHEVCHENKO, E. V. Prospects of Colloidal Nanocrystals for Electronic and Optoelectronic Applications. **Chemical Reviews**, v. 110, n. 1, p. 389-458, 2010.

TAR, H.; ESEN, D. S.; AYDIN, M.; LEY, C.; ARSU, N.; ALLONAS, X. Panchromatic Type II Photoinitiator for Free Radical Polymerization Based on Thioxanthone Derivative. **Macromolecules**, v. 46, n. 9, p. 3266-3272, 2013.

TEMEL, G.; ARSU, N. One-pot synthesis of water-soluble polymeric photoinitiator via thioxanthone and sulfonation process. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 202, n. 1, p. 63-66, 2009.

TEMEL, G.; ARSU, N.; YAGCI, Y. Polymeric side chain thioxanthone photoinitiator for free radical polymerization. **Polymer Bulletin**, v. 57, n. 1, p. 51-56, 2006.

VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C. Organomontmorillonite/poly(methyl methacrylate) nanocomposites prepared by in situ photopolymerization. Effect of the organoclay on the photooxidative degradation. **Applied Clay Science**, v. 85, p. 19-24, 2013.

VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; VENANCIO, T.; PINA, J.; DE MELO, J. S.; BURROWS, H. D.; SCHMITT, C. C. A novel biopolymeric photoinitiator based on chitosan and thioxanthone derivative: Synthesis, characterization and efficiency in

photopolymerization. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 327, p. 15-20, 2016.

WANG, K. M.; LU, Y. H.; CHEN, P. H.; SHI, J. S.; WANG, H. N.; YU, Q. Novel one-component polymeric benzophenone photoinitiator containing poly (ethylene glycol) as hydrogen donor. **Materials Chemistry and Physics**, v. 143, n. 3, p. 1391-1395, 2014.

WEI, D. W.; QIAN, W. P. Facile synthesis of Ag and Au nanoparticles utilizing chitosan as a mediator agent. **Colloids and Surfaces B-Biointerfaces**, v. 62, n. 1, p. 136-142, 2008.

WEN, Y. N.; JIANG, X. S.; LIU, R.; YIN, J. Amphipathic hyperbranched polymeric thioxanthone photoinitiators (AHPTXs): Synthesis, characterization and photoinitiated polymerization. **Polymer**, v. 50, n. 16, p. 3917-3923, 2009.

WOJTYSIAK, S.; KUDELSKI, A. Influence of oxygen on the process of formation of silver nanoparticles during citrate/borohydride synthesis of silver sols. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 410, p. 45-51, 2012.

YILMAZ, G.; ACIK, G.; YAGCI, Y. Counteranion Sensitization Approach to Photoinitiated Free Radical Polymerization. **Macromolecules**, v. 45, n. 5, p. 2219-2224, 2012.

YILMAZ, G.; AYDOGAN, B.; TEMEL, G.; ARSU, N.; MOSZNER, N.; YAGCI, Y. Thioxanthone-Fluorenes as Visible Light Photoinitiators for Free Radical Polymerization. **Macromolecules**, v. 43, n. 10, p. 4520-4526, 2010.

ZAHMAKIRAN, M.; OZKAR, S. Metal nanoparticles in liquid phase catalysis; from recent advances to future goals. **Nanoscale**, v. 3, n. 9, p. 3462-3481, 2011.

ZHANG, J. Z.; NOGUEZ, C. Plasmonic Optical Properties and Applications of Metal Nanostructures. **Plasmonics**, v. 3, n. 4, p. 127-150, 2008.

APÊNDICE AFigura A1. Espectro de RMN de ^1H para TXICH

Figura A2. Mapar de correlações de ^1H - ^1H COSY para TXICH

Figura A5. Espectro de fluorescência para TXlCh ($0,025 \text{ g L}^{-1}$) em água Figura A6. Espectro de absorção para TXlCh ($0,06\%$ (m/m)) em TEGDA e espectros de emissão dos LEDs utilizados na fotopolimerização.

CAPÍTULO 2. FOTOINICIADOR HÍBRIDO BASEADO EM ARGILA MINERAL E DERIVADO DE TIOXANTONA

RESUMO

Fotoiniciadores híbridos baseados em moléculas fotoativas covalentemente ligadas à matriz nanoestruturada são muito promissores para aplicações tecnológicas. A maioria das pesquisas está focada em argilas organomodificadas preparadas por intercalação de compostos iônicos, contudo, neste trabalho descrevemos a síntese de um novo fotoiniciador híbrido orgânico-inorgânico baseado em laponita e derivado de tioxantona (LapMTX). A do LapMTX estrutura foi caracterizada por RMN de ^{13}C e ^{29}Si e FTIR, e suas propriedades espectroscópicas foram exploradas por espectroscopia de reflexão difusa (UV-Vis-DR) e fluorescência estacionária e resolvida no tempo. O LapMTX apresentou absorção UV-Vis em 392 nm e as medidas de fluorescência resolvidas no tempo mostraram um estado emissor com tempos de vida de 0,66 e 5,61 ns em DMSO. A eficiência de LapMTX como fotoiniciador híbrido foi avaliada por cinéticas de fotopolimerização de PEGDA. Os experimentos de fotocalorimetria (foto-DSC) mostraram que o aumento da concentração do fotoiniciador LapMTX aumenta as taxas de fotopolimerização até concentrações de 0,5%(m/m). Acima de 0,5% (m/m) de LapMTX a velocidade de fotopolimerização diminuiu devido a uma maior concentração de aditivos à base de argila que pode induzir a dispersão da luz incidente na mistura reacional.

ABSTRACT

Hybrids photoinitiators based on photoactive molecules covalently attached into nanostructured matrix are very promising for technological applications. Most of the researches are focused on organomodified clays prepared by intercalation of ionic compounds; however, herein we described the synthesis of a novel organic-inorganic hybrid photoinitiator based on Laponite and thioxanthone derivative (LapMTX). LapMTX was synthesized from Laponite and thioxanthone derivative. Its structure was characterized by ^{13}C and ^{29}Si NMR, FTIR experiments and spectroscopic properties was explored by UV-vis diffuse reflectance spectroscopy (DR) and different fluorescence techniques. LapMTX showed absorption at 392 nm and the fluorescence measurements showed an emitting state with lifetimes of 0.66 ns in DMSO. The efficiency of LapMTX as a hybrid photoinitiator was checked by photopolymerization kinetics of PEGDA. Photocalorimetry experiments (photo-DSC) showed that the increasing of the concentration of LapMTX photoinitiator increases the photopolymerization rates up to 0.5 wt%. Above 0.5 wt% of LapMTX the photopolymerization rate seemed to decrease due to a greater concentration of clay-based additives can scatter the incident light.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Representação de uma camada de silicato vista lateralmente.....	85
Figura 2.2. Representação dos discos nanométricos de laponita.....	86
Figura 2.3. Representação da reação da modificação da laponita com MPTMS.....	92
Figura 2.4. Esquema da reação de preparação da 2-hidroxitioxantona.....	92
Figura 2.5. Representação da reação de preparação do cloreto de acrilóila....	93
Figura 2.6. Esquema da reação de preparação da 2-acrilóil tioxantona.....	93
Figura 2.7. Esquema da reação para preparação do iniciador LapMTX.....	94
Figura 2.8. Espectros de ^1H -RMN para a 2-hidroxi tioxantona e 2-acrilóil tioxantona.....	97
Figura 2.9. Espectros de FTIR para TXOH e TXAc.....	98
Figura 2.10. Espectros de FTIR para as argilas Lap e LapM.....	99
Figura 2.11. Espectros de ^{29}Si -RMN para as argilas laponita e LapM.....	99
Figura 2.12. Difrátogramas para as argila laponita e argila funcionalizada LapM.....	100
Figure 2.13. Espectros de RMN de ^{13}C em estado sólido para LapM e LapMTX.....	101
Figura 2.14. Espectro de FTIR para o LapMTX.....	101
Figura 2.15. (a) Espectros normalizados de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência e (b) decaimento tempo de vida de fluorescência para o iniciador LapMTX ($0,11 \text{ g L}^{-1}$) em DMSO.....	102
Figura 2.16. (a) Espectro de fosforescência e (b) decaimento de fosforescência medidos em etanol a 77 K.....	103
Figura 2.17. (a) Curvas de velocidades de fotopolimerização em função do tempo de irradiação e (b) velocidade de fotopolimerização em função da concentração de LapMTX. A concentração de EDB foi de 0,5 % (m/m) para todas as amostras.....	104

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1. Reagentes utilizados na preparação e estudo do iniciador LapMTX	90
---	----

SUMÁRIO

CAPÍTULO 2. FOTOINICIADOR HÍBRIDO BASEADO EM ARGILA MINERAL E DERIVADO DE TIOXANTONA	77
2.1. INTRODUÇÃO	83
2.1.1. Argilas.....	84
2.1.2. Incorporação de compostos orgânicos em argilas.....	87
2.2. OBJETIVOS	89
2.3. MATERIAIS E MÉTODOS	90
2.3.1. Reagentes	90
2.3.2. Purificação da argila	91
2.3.3. Síntese da Laponita-MPTMS (LapM)	91
2.3.4. Síntese da 2-hidroxi tioxantona (TXOH)	92
2.3.5. Preparação do cloreto de acrilóila	92
2.3.6. Síntese da Acriloíl tioxantona (TXAc)	93
2.3.8. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	94
2.3.9. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	94
3.3.12. Espectroscopia de absorção Ultravioleta-Visível (UV-Vis), espectroscopia de fluorescência estacionária e resolvida no tempo	95
3.3.13. Cinéticas de fotopolimerização por Foto-calorimetria exploratória diferencial (Foto-DSC)	96
2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	97
2.4.1. Caracterização da 2-hidroxi tioxantona (TXOH) e da 2-acrilóil-tioxantona (TXAc).....	97
2.4.2. Modificação da Laponita com MPTMS (LapM).....	98
2.4.3. Caracterização estrutural do iniciador híbrido Laponita-tioxantona (LapMTX).....	100
2.4.4. Caracterização espectroscópica do iniciador híbrido LapMTX.....	101
2.4.5. Cinéticas de polimerização.....	104
2.5. CONCLUSÕES	106
REFERENCIAS.....	107

2.1. INTRODUÇÃO

Materiais compostos por argilas continuam sendo alvo do interesse científico e tecnológico devido ao seu baixo custo e as vantagens físicas dos relativos produtos. Muitos destes materiais contendo argila são preparados por processos de inserção de compostos entre as lamelas de argila ou pela exfoliação das mesmas, formando híbridos através de interações eletrostáticas ou forças intermoleculares.

Corriqueiramente as argilas tem sido usadas como cargas inorgânicas em matrizes poliméricas, produzindo materiais com propriedades físicas, propriedades térmicas (Fecchio et al., 2016) e mecânicas (Valandro et al., 2014) direcionadas ao uso do material. Além disso, podem favorecer estabilidade a foto-oxidação (Valandro et al., 2013) otimizadas quando comparado ao polímero puro. Recentemente, a literatura tem reportado o uso de materiais compostos de argila em reações de fotopolimerização. Contudo, grande parte destes estudos exploram a funcionalização física das argilas via métodos de troca de íons para introduzir monômeros polimerizáveis, aditivos para formação de filmes, ou em alguns casos fotoiniciadores, produzindo um material híbrido orgânico-inorgânico funcionalizado que é mais compatível e fácil de integrar as formulações (Davidson et al., 2015).

Diferentemente das interações supracitadas, a funcionalização covalente de argilas são muito mais raras. Jlassi e colaboradores funcionalizaram um silano com pirrol, seguido da ligando covalentemente o pirrol à argila. Posteriormente o pirrol foi polimerizado para formar polipirrol (Jlassi et al., 2013). Lv e colaboradores mostraram que a estrutura de uma argila de montmorilonita contendo grupos hidroxílicos na rede cristalina pode ser funcionalizada utilizando uma reação de formação de uretana para formar materiais híbridos orgânicos-inorgânicos ligados covalentemente capazes de esfoliação na polimerização (Lv et al., 2008).

Davidson e colaboradores exploraram os efeitos de argilas montmorilonitas modificadas covalentemente com dois fotoiniciadores comerciais. Observou-se que o aumento da concentração dos iniciadores baseados em argila exibiram um aumento na nas velocidades de polimerização (Davidson et al., 2015).

Neste contexto, o presente trabalho propõe a síntese e caracterização e avaliação da eficiência de um fotoiniciador híbrido orgânico-inorgânico baseado em argilas e um derivado de tioxantona.

2.1.1. Argilas

Argilas minerais são de grande importância para agricultura e indústria e têm sido amplamente utilizadas como matéria-prima. Inchamento, adsorção, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade são algumas de suas propriedades que tornam estes filossilicatos tão interessantes em aplicações que se estendem desde as indústrias de cerâmica, petrolífera, de papel, até as de metalúrgica (Zhang et al., 2010).

O termo “argila mineral” é difícil de definir e possui conceitos distintos, dependendo do domínio científico ou tecnológico em que o material é aplicado. Um conceito abrangente para o termo o define como uma classe de filossilicatos hidratados que compõem uma fração de grãos finos de rochas, sedimentos e solos (Bergaya et al., 2006).

Os argilominerais são caracterizados por certas propriedades que incluem: (i) uma estrutura em camadas com uma dimensão em escala nanométrica; (ii) anisotropia das lamelas ou partículas; (iii) existência de diferentes tipos de superfície, tais como superfície externa, bordas e superfície interna (interlamelar); (iv) facilidade com que as superfícies podem ser modificadas, como por exemplo, por adsorção, troca iônica, ou enxerto; (v) plasticidade e endurecimento por secagem (Bergaya et al., 2006).

A estrutura dos filossilicatos está baseada em uma folha tetraédrica (T) e uma octaédrica (O) que pode condensar numa proporção 1:1 ou 2:1 para formar uma camada anisotrópica TO ou TOT. Cada tetraedro é formado por um cátion, silício, por exemplo, ligados covalentemente com quatro átomos de oxigênio. A estrutura resultante (Figura 2.1) é um arranjo onde seus ápices se encontram todos na mesma posição e suas bases estão em um mesmo plano (Ray e Okamoto, 2003). Já as folhas octaédricas (Figura 2.1b) originam-se pela condensação de octaedros de $\text{Al}(\text{OH})_6^{-3}$ ou $\text{Mg}(\text{OH})_6^{-4}$. Cada átomo é compartilhado por três octaedros, porém dois octaedros podem compartilhar somente dois átomos de oxigênio vizinhos. O arranjo nestas folhas ocorre de tal forma que uma rede hexagonal é formada e repetida para formar a folha (Ray e Okamoto, 2003).

Figura 2.1. Representação de uma camada de silicato vista lateralmente.

Fonte: Adaptado de Gomes, 1987.

Os átomos das folhas tetraédricas e octaédricas ajustam-se entre si formando camadas de silicato ou lamelas TO ou TOT, de espessura nanométrica e originam a uma série de argilominerais.

Muitas das propriedades das argilas estão relacionadas ao fato destas apresentarem uma carga líquida negativa em suas camadas. Esta carga se origina devido: (i) à substituição de Al^{3+} por Si^{4+} nas camadas tetraédricas; (ii) substituição de Al^{3+} ou Mg^{2+} por cátions de menor carga nas camadas octaédricas ou (iii) presença de vacância. Como o tamanho dos átomos são similares estas substituições não acarretam uma distorção da estrutura interlamelar e são chamadas de substituições isomórficas. Este excesso de carga negativa é contra balanceada por cátions, geralmente Na^+ e Ca^{2+} , nas superfícies das camadas (intercamada) (Brigatti et al., 2006).

A extensão da substituição isomórfica, correspondente à magnitude das cargas nas camadas, é medida pela quantidade de cátions adsorvidos com o intuito de neutralizar as cargas negativas nas camadas do material. Esta medida é chamada de capacidade de troca catiônica (CTC). A CTC das argilas do tipo esmectitas (montmorilonitas e hectoritas) está entre 40 e 150 meq/100 g de argila.

As argilas do tipo caulinita, esmectita, paligorskite e sepiolita estão entre os minerais industriais mais importantes e úteis do mundo. Esmectita é um nome da família, que inclui montmorilonitas e hectoritas.

A montmorilonita (Mt) possui uma composição química e a fórmula da cela unitária de $(\text{Al}_{3,33}\text{Mg}_{0,67})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot \text{M}^{+1}_{0,67}$, na qual M^{+1} é um cátion monovalente. Essa fórmula mostra que a cela unitária tem carga elétrica negativa devido à substituição isomórfica do Al^{3+} por Mg^{2+} . O cátion M^{+} que balanceia a carga negativa é o cátion trocável. Como as Mt possuem a possibilidade de variar a distância basal, seja pela intercalação moléculas de água, seja pela contração na secagem, com a perda de moléculas de água, a Mt é comumente chamada de “argilomineral com basal expansível reversivelmente”. Dessa propriedade decorre um grande número de aplicações dos argilominerais deste grupo, em particular para produção de algumas argilas modificadas (Brigatti et al., 2006).

As hectoritas são um dos argilominerálias autogênicos mais comuns (Kloprogge et al., 1999). Na natureza se formam a baixas temperaturas e pressões pela alteração de basaltos oceânicos e continentais e outras rochas vulcânicas básicas. Laponita é um hectorita sintética com formula empírica $\text{Na}_{0,7}(\text{H}_2\text{O})_n(\text{Li}_{0,3}\text{Mg}_{5,5})[\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4]$. As nanolamelas ou nanodiscos da laponita possuem um diâmetro médio de 25 nm e uma espessura de 0.92 nm (Figura 2.2).

Figura 2.2. Representação dos discos nanométricos de laponita

Fonte: Adaptado de Bak et al., 2015.

A laponita tem sido usada como material modelo em estudos fundamentais e em inúmeras aplicações tecnológicas devido a sua alta pureza, não toxicidade e tamanho nanométrico (Ramsay, 1986). Devido à possibilidade de funcionalização dos nanodiscos, a laponita tem sido aplicada em sistemas de entrega controlado de moléculas bioativas, em pigmentos e biossensores (Felbeck et al., 2013).

2.1.2. Incorporação de compostos orgânicos em argilas

As superfícies das argilas podem reagir com diferentes tipos de compostos orgânicos, formando assim um novo material. Diversas rotas podem ser empregadas na preparação destes materiais. Entre elas, destacam-se as reações nas quais: (i) compostos orgânicos neutros podem adsorver-se na superfície das argilas e formar complexos com as moléculas de água e grupos silanol; (ii) os cátions interlamelares podem ser trocados por outros cátions orgânicos, como corantes e catiônicos, polímeros e proteínas; (iii) e ligações covalentes (reações de grafitação) podem ser formadas entre grupos na superfície das lamelas de argila e espécies orgânicas (De Paiva et al., 2008).

A adsorção de curcumina (CUR), um pigmento neutro e natural isolado do açafrão da Índia (*Curcuma longa*), na superfície de montmorilonita e laponita aumentou a estabilidade e a formação de oxigênio singlete. Os híbridos CUR/argila foram preparados usando um método simples e rápido, onde a solução de CUR foi adicionada em suspensões de argila, para obter híbridos (Gonçalves et al., 2017).

As argilas exibem uma acentuada preferência por cátions orgânicos comparada a cátions inorgânicos. Geralmente, as interações entre os cátions inorgânicos e as camadas da argila formam-se principalmente através de forças eletrostáticas. Entretanto, quando cátions orgânicos, por exemplo, corantes catiônicos se fazem presente, esta interação ocorre também por forças não eletrostáticas. Quando as argilas são modificadas pela troca do cátion inorgânico, por cátions orgânicos deste tipo, obtém-se um complexo cátion orgânico–argila, com propriedades distintas do material de partida. A formação de um híbrido de antocianina/argila aumentou a estabilidade do composto orgânico contra condições alcalinas (Kohn et al., 2009). Já a adsorção do corante catiônico azul de metileno em argilas exibiu um aumento na formação de oxigênio singlete (Madhavan e Pitchumani, 2001) e atividade antimicrobiana (Bujdak et al., 2009).

Já a incorporação de compostos ligados covalentemente com as lamelas de argila podem ser obtidos entre os grupos silanol e aluminol na superfície das argilas com as espécies de interesse. A funcionalização da superfície externa de haloisita, uma argila na forma de tubos, com sais de triazólio e a interação destes

nanomateriais com curcumina foi estuda por Riela e colaboradores (Riela et al., 2014). A funcionalização serviu para duas finalidades: (i) introdução de uma carga positiva sobre o portador de halo-sítio; (ii) verificar se a presença da porção de triazólio biológico ativo poderia exercer um efeito sinérgico com curcumina.

2.2. OBJETIVOS

O presente trabalho possui como objetivo principal a preparação de um fotoiniciador híbrido orgânico-inorgânico baseado em laponita e um derivado de tioxantona; bem como a caracterização fotofísica do mesmo e sua aplicação em reações de polimerização.

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- Sintetizar e caracterizar a 2-hidroxitioxantona (TXOH);
- Sintetizar a 2-acrilóil-tioxantona a partir da TXOH, bem como caracterizá-la;
- Funcionalizar a argila laponita com o silano 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato;
- Preparar e caracterizar o iniciador híbrido a partir da argila funcionalizada e da 2-acrilóil-tioxantona;
- Investigar eficiência de iniciação do fotoiniciador na cinética de polimerização de monômeros acrílicos.

2.3. MATERIAIS E MÉTODOS

2.3.1. Reagentes

A Tabela 2.1 apresenta os principais reagentes utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho.

Tabela 2.1. Reagentes utilizados na preparação e estudo do iniciador LapMTX

Reagente	Estrutura	MM (g mol ⁻¹)	Procedência
Ácido tiosalicílico		154,19	Sigma Aldrich
Fenol		99,11	Fluka
Cloreto de benzoíla		140,57	Sigma Aldrich
Ácido acrílico		72,06	Sigma Aldrich
Laponita RD	-	-	Laporte Inc.
3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MPTMS)		248,35	Sigma Aldrich
2,2'-azobis(2-metilpropionitrila) (AIBN)		164,21	Sigma Aldrich
Poli(etileno glicol) diacrilato (PEGDA)		Mn=575	Sigma Aldrich

Etil-4-dimetilamino
benzoato (EDB)

193,25

Sigma Aldrich

Os solventes utilizados, etanol (Tedia) e dimetilsulfóxido (DMSO, Tédia) são de grau HPLC e foram usados como recebidos. A água utilizada para a preparação das soluções foi destilada, deionizada e passada em sistema de purificação Barnstead™ Easypure™ RoDi.

2.3.2. Purificação da argila

Para a purificação da argila Laponita RD (Lap); 30,00 g da mesma foi dispersa em 1,5 L de água destilada sob agitação constante durante 2 h. Adicionou-se HCl ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$) até o pH 3,5. Após 20 min de agitação, a solução foi centrifugada por 30 min com velocidade de 10.000 rpm. Repetiu-se este procedimento por mais duas vezes. A argila então foi ressuspensa em 1,5 L de água destilada e seu pH foi ajustado ao valor 8 com NaOH ($1,0 \text{ mol L}^{-1}$). A solução ficou em repouso por 12 h. O sobrenadante foi sifonado e armazenado em um béquer. O sedimento foi suspenso novamente em 3 L de água destilada a pH 8. Repetiu-se este procedimento até que o sobrenadante encontrou-se translúcido, sem material em suspensão. Acidificou-se o sobrenadante até pH 3,5 e adicionou-se uma solução saturada de NaCl, deixando a solução em repouso por 12 h. Após total floculação, o sobrenadante foi rejeitado e a argila dialisada em água deionizada até o teste negativo para íons cloreto com nitrato de prata $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A argila purificada foi então seca por liofilização (Gessner et al., 1994).

2.3.3. Síntese da Laponita-MPTMS (LapM)

Uma suspensão de Laponita (30 g L^{-1}) foi preparada em tolueno. Em seguida foi adicionado o silano MPTMS (1,5 g), correspondente a 3 mequiv de ligante por g de Laponita. A mistura foi agitada a temperatura ambiente por 30 dias. A mistura foi

então lavada com tolueno e seca a 40 °C em estufa (Herrera et al., 2004). Um esquema da reação de preparação é mostrado na Figura 2.3.

Figura 2.3. Representação da reação da modificação da laponita com MPTMS.

2.3.4. Síntese da 2-hidroxi tioxantona (TXOH)

Inicialmente 16,0 de ácido tiosalisílico foram lentamente adicionados em 150 mL de ácido sulfúrico concentrado e a mistura foi agitada por 5 min. Em seguida, 60 g de fenol foram adicionados lentamente. Após a adição, a mistura foi agitada a temperatura ambiente por 60 min, e por 120 min a 80 °C. A mistura ficou em repouso por 12 h a temperatura ambiente. A mistura resultante foi vertida sob agitação em 1,5 L de água fervente e mantida sob ebulição por 5 min. A solução foi resfriada e o produto foi filtrado e seco. O produto foi recristalizado em uma mistura água:dioxano (20:80)(Catalina et al., 1989). Um esquema simplificado da reação é mostrado na Figura 2.4.

Figura 2.4. Esquema da reação de preparação da 2-hidroxitioxantona.

2.3.5. Preparação do cloreto de acrilóila

Uma mistura de 70 g (0,97 mol) de ácido acrílico, 2,34 g (1,66 mol) de cloreto de benzoíla e 0,5 g (45 mmol) de hidroquinona foi destilada em uma coluna de destilação de 25 cm. O destilado foi coletado em um balão contendo 45 mmol de

hidroquinona. Durante a destilação a temperatura no topo da coluna permaneceu na faixa de 60-70 °C. Quando a temperatura atingiu o valor de 85 °C, a destilação foi cessada. O produto foi redistilado com a mesma coluna e a fração foi coletada na faixa de temperatura de 72-74 °C. Um esquema da reação é mostrado na Figura 2.5.

Figura 2.5. Representação da reação de preparação do cloreto de acrilóila.

2.3.6. Síntese da Acriloíl tioxantona (TXAc)

2 g de TXOH foram dissolvidos em uma solução preparada pela dissolução de 20 g de hidróxido de potássio (KOH) em 150 mL de uma mistura água: dioxano (80:20). A mistura produziu uma coloração avermelhada devido a formação do sal fenóxido de tioxantona. A temperatura da solução foi mantida abaixo de -2 °C com o auxílio de um banho termostatzado. Em seguida o cloreto de acrilóila foi adicionado até o desaparecimento da cor avermelhada. O precipitado amarelo foi filtrado e lavado com água destilada, seguido da recristalização com a mistura água:dioxano (50:50). O produto foi identificado como 2-acrilóil tioxantona (Catalina et al., 1990). A Figura 2.6 mostra um esquema simplificado da reação para a preparação da 2-acrilóil tioxantona.

Figura 2.6. Esquema da reação de preparação da 2-acrilóil tioxantona.

2.3.7. Preparação do fotoiniciador LapMTX

A argila modificada LapM (0,3 g) foi dispersa em tolueno sob agitação magnética a temperatura ambiente por 24 h. Após este período, foi então adicionado

a TXAc (0,2 g) e AIBN (1%) a dispersão, e a mistura foi agitada por 60 min a temperatura ambiente. Removeu-se o oxigênio da mistura por ciclos de congelamento-vácuo-descongelamento até vácuo de aproximadamente 10^{-4} mbar. A mistura então foi aquecida a 80°C e a reação se procedeu por 24 h. O produto foi filtrado e extensivamente lavado com tolueno, seguido por acetonitrila e seco em estufa a 40 °C. A reação é mostrada na Figura 2.7.

Figura 2.7. Esquepa da reação para preparação do iniciador LapMTX.

2.3.8. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN de ^1H foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance III 600 MHz utilizando DMSO- d_6 como solvente. Os espectros de RMN de ^{13}C e ^{29}Si no estado sólido foram realizados em um espectrômetro Bruker Avance III HD (Bruker, Billerica, MA) operando em 100.57 e 79.46 MHz, respectivamente.

2.3.9. Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de infravermelho foram adquiridos em um Espectrofotômetro FT-IR Perkin Elmer Frontier acoplado a reflectância total atenuada (ATR). As medidas foram realizadas na faixa de 600 a 4000 cm^{-1} .

3.3.10. Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X (DRX) da argila Laponita e das argilas modificadas foram medidos em difratômetro Rigaku Rotaflex - RU 200B (Radiação de Cu, $\lambda = 0.154$ nm) com 50 kV, 100 mA. O espaçamento basal das argilas foi calculado utilizando a Equação de Bragg (Callister Jr, 2006):

$$n\lambda = 2d \sin\theta$$

Equação 2.1

3.3.11. Análise elementar e espectrometria de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente

O grau de modificação da argila foi determinado pela quantidade de carbono e enxofre presente na amostra de LapMTX. A porcentagem de carbono foi determinada por análise elementar em um analisador elementar Perkin Elmer 2400 series ii. Já a porcentagem de enxofre foi determinada por espectrometria de emissão óptica de plasma acoplado indutivamente (ARCOS ICP-OES, Spectro Analytical Instruments) O grau de modificação foi determinado usando a Equação 2.2:

$$GS \text{ (mmol g}^{-1}\text{)} = \frac{10^3 \Delta C}{(1200N_C - \Delta C(M-1))} \quad \text{Equation 2.2}$$

onde N_C e $M(\text{g mol}^{-1})$ são o número de átomos de carbono e a massa molecular do iniciador ligado a argila, respectivamente.

3.3.12. Espectroscopia de absorção Ultravioleta-Visível (UV-Vis), espectroscopia de fluorescência estacionária e resolvida no tempo

As medidas de UV-Vis por refletância difusa (RD) utilizando uma esfera integradora acoplada a um Espectrofotômetro Shimadzu (UV-2550). O ângulo de luz incidente foi de 0° , e o comprimento de onda de 280 a 700 nm e a cela para a transmissão das amostras consistiam de uma cubeta de caminho ótico 1 cm e de duas placas para $\text{BaSO}_{4(s)}$, utilizado como padrão. As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrofluorímetro Hitachi F-4500 com comprimento de onda de excitação em 390 nm.

Os tempos de vida de fluorescência foram medidos em fluorímetro EasyLife VTM utilizando a técnica estroboscópica (Optical Building Blocks Corp.) Um LED com pulso em 370 nm foi utilizado com fonte de excitação. Um filtro *long pass* em 445 nm foi utilizado para isolar a emissão dos corantes do espalhamento de luz. A resposta instrumental foi medida utilizando uma solução espalhadora de Ludox. Para cada varredura, o número de canais foi 500, e o tempo de integração, no qual o sinal foi

medido para cada ponto de varredura, foi de 4 s. Quatro varreduras foram realizadas para cada experimento de decaimento de fluorescência.

3.3.13. Cinéticas de fotopolimerização por Foto-calorimetria exploratória diferencial (Foto-DSC)

A eficiência do LapMTX de agir como fotoiniciador foi determinada através da fotopolimerização do PEGDA. A reação foi acompanhada por foto-DSC, usando um calorímetro DSC Q-2000, TA Instrument. Como fonte de luz foi utilizado uma lâmpada com emissão 365, 455 e 525 nm.

Aproximadamente 2 mg de uma mistura PEGDA, LapMTX (0,5% m/m) e EDB (0,5 % m/m) foram colocados em um suporte de amostra e as medidas foram realizadas sobre modo isotérmico a 40 °C sob atmosfera de nitrogênio (50 mL min⁻¹). O calor liberado durante a fotopolimerização foi diretamente proporcional ao número de grupos acrilatos que reagiram. A conversão do monômero foi determinada de acordo com a Equação 1.15 e 1.16 onde o $\Delta H_0^{theory} = 86 \text{ kJ mol}^{-1}$, para os grupos acrilatos (Kork et al., 2015)

2.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

2.4.1. Caracterização da 2-hidroxi tioxantona (TXOH) e da 2-acrilóil-tioxantona (TXAc)

Na Figura 2.8 encontram-se os espectros de RMN de ^1H para a 2-hidroxi tioxantona e 2-acrilóil tioxantona, respectivamente, em DMSO- d_6 . Para a TXOH observa-se sinais característicos em δ 7,29 (d, 1H), 7,67 (t, 1H), 7,70 (d, 1H), 7,75 (t, 1H), 7,82 (d, 1H), 7,87(s, 1H) e 8,17 (d, 1H) ppm, mostrando que a reação entre o ácido tiosalisílico e o fenol foi realizada com sucesso.

Figura 2.8. Espectros de ^1H -RMN para a 2-hidroxi tioxantona e 2-acrilóil tioxantona.

Neste trabalho, o iniciador híbrido orgânico-inorgânico baseado em Laponita-tioxantona (LapMTX) foi sintetizado a partir da TXAc. É possível observar que a

modificação da tioxantona com cloreto de acrilóila foi realizada com sucesso, devido aos sinais relacionados aos prótons alifáticos em δ 6,22 (d, 1H), 6,62 (d, 1H) e 6,47 (q, 1H), que podem ser atribuídos ao grupo acrilóila ligado a tioxantona (Figura 2.8b).

A Figura 2.9 mostra os espectros de FT-IR para a TXOH e TXAc. É importante mencionar que a TXOH apresentou um intenso sinal em 3310 cm^{-1} , que pode ser atribuído a vibração --OH . Já para TXAc esse sinal não está presente, contudo um sinal em 1738 cm^{-1} é observado. Este sinal é atribuído a vibração do grupo C=O presente do grupo acrilóila.

Figura 2.9. Espectros de FTIR para TXOH e TXAc.

2.4.2. Modificação da Laponita com MPTMS (LapM)

Uma primeira evidência qualitativa da modificação da Laponita com MPTMS pode ser obtida pelos espectros de FT-IR e RMN de ^{29}Si . Os espectros de FTIR para a argila Laponita e para a argila modificada LapM são mostrados na Figura 2.10.

O espectro da Laponita não modificada apresenta vibrações características 3384 e 1632 cm^{-1} que podem ser atribuídas às vibrações de hidroxilas no interior da argila mineral. A banda observada em 970 cm^{-1} é característica de estiramento do grupo Si-O-Si (Tsai et al., 2009).

Figura 2.10. Espectros de FTIR para as argilas Lap e LapM.

No espectro da argila modificada observou-se o aparecimento de bandas de vibração em 1700 cm^{-1} , devido há vibrações do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$) e sinais em 2958 , 2930 , 1326 e 1304 cm^{-1} , atribuídos há vibrações dos grupos alifáticos (CH_2 e CH_3) das moléculas de silano. A banda observada em 816 cm^{-1} corresponde às vibrações das duplas ligações ($\text{C}=\text{C}$) do grupo silano, o que indica que as ligações duplas estão intactas após a reação do MPTMS com a Laponita.

O espectro de ^{29}Si -RMN para a argila Lap (Figura 2.11a) é caracterizado por duas ressonâncias em -94.4 , -84.9 , ppm.

Figura 2.11. Espectros de ^{29}Si -RMN para as argilas laponita e LapM.

O primeiro valor de ressonância é correspondente ao silício tetrafuncional (Q^3) coordenado com trióxio. O segundo sinal pode ser atribuído a grupos silanol tetrafuncionais isolados (Q^2) presentes nas bordas da folha de silicato. A argila LapM

exibiu quatros sinais de ressonância, como pode ser visto na Figura 2.11b). Dois deles são devido aos grupos Q^3 e Q^2 . Já o aparecimento dos sinais em -66.5e -56.1 ppm são uma evidência da funcionalização e podem ser atribuídos as unidades trifuncionais que fazem a ponte com dois (T^2) e três (T^3) átomos de oxigênio.

Figura 2.12, mostra os difratogramas para a Laponita e para a argila LapM. O espaçamento basal antes da modificação foi de 14 Å, que corresponde apenas a Laponita sódica. Após a reação de funcionalização com MPTMS, o espaçamento basal aumentou para 17.5Å. Este aumento do espaçamento interlamelar foi pouco significativo, o que pode ser um indicativo que a reação de policondesação do MPTMS ocorre preferencialmente nas bordas e superfícies externas das lamelas de argila.

Figura 2.12. Difratogramas para a argila laponita e argila funcionalizada LapM.

2.4.3. Caracterização estrutural do iniciador híbrido Laponita-tioxantona (LapMTX)

O iniciador híbrido LapMTX foi preparado a partir da laponita funcionalizada (LapM) e da 2-acriloíl-tioxantona (TXAc). A Figura 2.13 mostra o espectro de RMN de ^{13}C em estado sólido para LapMTX. Como pode ser notado na figura, novos sinais são observados para LapMTX que estavam presentes no correspondente espectro para LapM. A reação entre LapM e TXAc pode ser confirmada pela presença dos sinais em torno de 180 e 150, atribuídos aos C-14 e C-11, respectivamente.

Figure 2.13. Espectros de RMN de ^{13}C em estado sólido para LapM e LapMTX.

O espectro de FTIR proporcionou evidências adicionais quanto a reação. Comparando-se os espectros da LaPMTX (Figura 2.14) com os espectros obtidos para a Lap e LapM (Figura 2.9), o aparecimento das novas vibrações em 1754 ($\text{C}=\text{O}$, éster), 1594 ($\text{C}-\text{C}$, arom.) e 742 ($\text{C}-\text{H}$, arom.), confirmam que o LapMTX foi obtido com sucesso.

Figura 2.14. Espectro de FTIR para o LapMTX

O grau de moléculas de TX ligadas as partículas de LapMTX foi determinado por análise elementar e ICP-OES e foi de aproximadamente $2,1 \text{ mmol.g}^{-1}$.

2.4.4. Caracterização espectroscópica do iniciador híbrido LapMTX

As propriedades espectroscópicas do iniciador híbrido derivado de TX ligado as partículas de Lap foram avaliadas por espectroscopia de absorção UV-Visível, fluorescência estacionária e resolvida no tempo. O espectro de UV-Vis RD (Figura 2.15a) mostra uma banda principal entre 340 e 470 nm e pode ser atribuída as transições $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ das tioxantonas.

Figura 2.15. (a) Espectros normalizados de absorção UV-Vis e emissão de fluorescência e (b) decaimento tempo de vida de fluorescência para o iniciador LapMTX ($0,11 \text{ g L}^{-1}$) em DMSO.

O espectro de emissão de fluorescência para o LapMTX mostrou uma relação de imagem especular com o espectro de absorção. O tempo de vida de emissão de fluorescência foi estimado em 0,66 e 5,61 ns (Figura 2.15b). A energia do estado singlete calculada por estes espectros foi de 2,9 eV (281 kJ mol^{-1}).

A Figura 2.16 mostra o espectro de fosforescência para o LapMTX em etanol a 77K.

Figura 2.16. (a) Espectro de fosforescência e (b) decaimento de fosforescência medidos em etanol a 77 K

Pode se observar que o LapMTX apresenta uma banda em torno de 540 nm (Figura 2.6a) com tempo de vida de fosforescência de 89 ms (Figura 2.16b) e a energia do estado tripleto em 2,2 eV (219 kJ mol^{-1}). O espectro de fosforescência para cetonas com natureza $n-\pi^*$ para estado tripleto de menor energia é geralmente estruturado devido a progressão vibracional da vibração $\text{C}=\text{O}$. Por outro lado, se a natureza do estado tripleto de menor energia for $\pi-\pi^*$, em sua grande maioria o espectro é não-estruturado. Além disso tempos de vida de fosforescência para tripletes de natureza $n-\pi^*$ são extremamente curtos (da ordem de alguns ms) comparado com tripletes de natureza $\pi-\pi^*$. Desta forma os resultados obtidos para LapMTX indicaram uma natureza $\pi-\pi^*$ para o estado de mais baixa energia (Temel e Arsu, 2009).

2.4.5. Cinéticas de polimerização

A eficiência do fotoiniciador sintetizado LapMTX foi testada através da fotopolimerização do diacrilato PEGDA.

Os estudos de foto-DSC podem fornecer informações sobre a reatividade do fotoiniciador. Para todos os experimentos, irradiou-se as amostras na faixa de 360-500 nm durante 10 min e registou-se o sinal de DSC (Figura 2.17).

Figura 2.17. (a) Curvas de velocidades de fotopolimerização em função do tempo de irradiação e (b) velocidade de fotopolimerização em função da concentração de LapMTX. A concentração de EDB foi de 0,5 % (m/m) para todas as amostras.

A irradiação das amostras demonstrou que o aumento da concentração de fotoiniciador LapMTX aumenta a velocidade de fotopolimerização (R_p) até valores de

0,5 % (m/m). Utilizando-se concentrações acima de 1% (m/m) de LapMTX a velocidade de fotopolimerização diminuiu. Este comportamento pode ser explicado devido a uma maior concentração de argila o quais podem dispersar a luz incidente (Davidson et al., 2015). Contudo, LapMTX mostrou-se eficiente na reação de polimerização do monômero PEGDA.

2.5. CONCLUSÕES

Um novo fotoiniciador híbrido orgânico-inorgânico baseado em argila e tioxantona foi sintetizado e caracterizado por RMN e FTIR. Para a obtenção do deste, foi necessário a síntese da 2-acrilóil tioxantona, bem como a funcionalização da argila laponita com um grupo reativo. A absorção UV-Vis do fotoiniciador LapMTX ocorreu na faixa de 340 e 470 nm e pode ser atribuída as transições $n\pi^*$ e $\pi\pi^*$ das tioxantonas. O estado singlete mostrou uma emissão em 450 nm e dois tempos de vida com valores de 0,66 e 5,61 ns. A eficiência deste novo fotoiniciador LapMTX foi avaliada por foto-DSC, confirmando a sua capacidade em agir como fotoiniciador em reações de fotopolimerização de acrilatos.

REFERENCIAS

BAK, S. A.; SONG, M. S.; NAM, I. T.; LEE, W. G. Photocatalytic Oxidation of Trichloroethylene in Water Using a Porous Ball of Nano-ZnO and Nanoclay Composite (vol 2015, 160212, 2015). **Journal of Nanomaterials**, 2015.

BERGAYA, F.; THENG, B. K. G.; LAGALY, G. General introduction: clays, clay minerals, and clay science. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G., *et al* (Ed.). **Handbook of Clay Science**. Amsterdam: Elsevier, v.1, 2006. cap. 1, p.1-18.

BRIGATTI, M. F.; GALAN, E.; THENG, B. K. G. Structures and mineralogy of clay minerals In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G., *et al* (Ed.). **Handbook of Clay Science**. Amsterdam: Elsevier Science, v.1, 2006. cap. 2, p.19-86.

BUJDAK, J.; JURECEKOVA, J.; BUJDAKOVA, H.; LANG, K.; SERSEN, F. Clay Mineral Particles As Efficient Carriers of Methylene Blue Used for Antimicrobial Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 16, p. 6202-6207, 2009.

CALLISTER JR, W. D. **Materials Science and Engineering an Introduction**. 7th. New York: John Wiley & Sons, 2006. 832.

CATALINA, F.; PEINADO, C.; MADRUGA, E. L.; SASTRE, R.; MATEO, J. L. Radical Copolymerization of 2-Acryloyl Thioxanthone with Methyl-Methacrylate. **Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry**, v. 28, n. 5, p. 967-972, 1990.

CATALINA, F.; TERCERO, J. M.; PEINADO, C.; SASTRE, R.; MATEO, J. L.; ALLEN, N. S. Photochemistry and Photopolymerization Study on 2-Acetoxy and Methyl-2-Acetoxy Derivatives of Thioxanthone as Photoinitiators. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 50, n. 2, p. 249-258, 1989.

DAVIDSON, B. J.; GEE, S. J.; HURST, G. C.; RUCKER, J. B.; SHOUSE, J. L.; SMITH, J. B.; CAVITT, T. B. Covalently bound organomodified clay photoinitiators. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 132, n. 16, 2015.

DE PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; DIAZ, F. R. V. Organoclays: Properties, preparation and applications. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 1-2, p. 8-24, 2008.

FECCHIO, B. D.; VALANDRO, S. R.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Thermal Decomposition of Polymer/Montmorillonite Nanocomposites Synthesized in

situ on a Clay Surface. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 27, n. 2, p. 278-+, 2016.

FELBECK, T.; BEHNKE, T.; HOFFMANN, K.; GRABOLLE, M.; LEZHNINA, M. M.; KYNAST, U. H.; RESCH-GENGER, U. Nile-Red-Nanoclay Hybrids: Red Emissive Optical Probes for Use in Aqueous Dispersion. **Langmuir**, v. 29, n. 36, p. 11489-11497, 2013.

GESSNER, F.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G. Time-Dependent Spectrophotometric Study of the Interaction of Basic-Dyes with Clays .1. Methylene-Blue and Neutral Red on Montmorillonite and Hectorite. **Langmuir**, v. 10, n. 10, p. 3749-3753, 1994.

GOMES, F. C. **Argilas. O que são e para que servem**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1987

GONÇALVES, J. L. S.; VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; SCHMITT, C. C. Influence of clay minerals on curcumin properties: Stability and singlet oxygen generation. **Journal of Molecular Structure**, v. 1143, p. 1-7, 2017.

HERRERA, N. N.; LETOFFE, J. M.; PUTAUX, J. L.; DAVID, L.; BOURGEAT-LAMI, E. Aqueous dispersions of silane-functionalized laponite clay platelets. A first step toward the elaboration of water-based polymer/clay nanocomposites. **Langmuir**, v. 20, n. 5, p. 1564-1571, 2004.

JLASSI, K.; SINGH, A.; ASWAL, D. K.; LOSNO, R.; BENNA-ZAYANI, M.; CHEHIMI, M. M. Novel, ternary clay/polypyrrole/silver hybrid materials through in situ photopolymerization. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 439, p. 193-199, 2013.

KLOPROGGE, J. T.; KOMARNENI, S.; AMONETTE, J. E. Synthesis of smectite clay minerals: A critical review. **Clays and Clay Minerals**, v. 47, n. 5, p. 529-554, 1999.

KOHNO, Y.; KINOSHITA, R.; IKOMA, S.; YODA, K.; SHIBATA, M.; MATSUSHIMA, R.; TOMITA, Y.; MAEDA, Y.; KOBAYASHI, K. Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3-4, p. 519-523, 2009.

KORK, S.; YILMAZ, G.; YAGCI, Y. Poly(vinyl alcohol)-Thioxanthone as One-Component Type II Photoinitiator for Free Radical Polymerization in Organic and Aqueous Media. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 36, n. 10, p. 923-928, 2015.

LV, S. C.; ZHOU, W.; LI, S.; SHI, W. F. A novel method for preparation of exfoliated UV-curable polymer/clay nanocomposites. **European Polymer Journal**, v. 44, n. 6, p. 1613-1619, 2008.

MADHAVAN, D.; PITCHUMANI, K. Reactions in clay media: photooxidation of sulfides by clay-bound methylene blue. **Tetrahedron**, v. 57, n. 39, p. 8391-8394, 2001.

RAMSAY, J. D. F. Colloidal Properties of Synthetic Hectorite Clay Dispersions .1. Rheology. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 109, n. 2, p. 441-447, 1986.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.

RIELA, S.; MASSARO, M.; COLLETTI, C. G.; BOMMARITO, A.; GIORDANO, C.; MILIOTO, S.; NOTO, R.; POMA, P.; LAZZARA, G. Development and characterization of co-loaded curcumin/triazole-halloysite systems and evaluation of their potential anticancer activity. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 475, n. 1-2, p. 613-623, 2014.

TEMEL, G.; ARSU, N. One-pot synthesis of water-soluble polymeric photoinitiator via thioxanthone and sulfonation process. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 202, n. 1, p. 63-66, 2009.

TSAI, T. Y.; WEN, C. K.; CHUANG, H. J.; LIN, M. J.; RAY, U. Effect of Clay With Different Cation Exchange Capacity on the Morphology and Properties of Poly(methyl methacrylate)/Clay Nanocomposites. **Polymer Composites**, v. 30, n. 11, p. 1552-1561, 2009.

VALANDRO, S. R.; LOMBARDO, P. C.; POLI, A. L.; HORN, M. A.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Thermal Properties of Poly (Methyl Methacrylate)/Organomodified Montmorillonite Nanocomposites Obtained by in situ Photopolymerization. **Materials Research-Ibero-American Journal of Materials**, v. 17, n. 1, p. 265-270, 2014.

VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C. Organomontmorillonite/poly(methyl methacrylate) nanocomposites prepared by in situ photopolymerization. Effect of the organoclay on the photooxidative degradation. **Applied Clay Science**, v. 85, p. 19-24, 2013.

ZHANG, D.; ZHOU, C. H.; LIN, C. X.; TONG, D. S.; YU, W. H. Synthesis of clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 1, p. 1-11, 2010.

**CAPÍTULO 3. HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS: FOTOFÍSICA
NO ESTADO SÓLIDO DOS CORANTES AURAMINA O E ISOCIANINA
ADSORVIDOS EM ARGILAS.**

RESUMO

No presente estudo investigou-se os efeitos promovidos pela concentração dos corantes e tipo argila sobre o comportamento fotofísico no estado sólido de híbridos de auramina O (AuO)/argila e de 1,1'-dietil-2,4'-cianina (ICY)/argila. Aumentando-se a concentração de AuO, as moléculas do corante incorporadas nas argilas SYn-1, SAz-1 e SWy-1 mostraram um aumento da banda β no espectros de UV-Vis-RD e a banda em 450 nm apresentou um deslocamento para o azul. Este comportamento pode ser atribuído a formação de agregados do tipo-H. Para as argilas SYn-1 e SAz-1, as quais possuem uma elevada densidade de carga, a formação de agregados-H de corante foi favorecida. A intensidade de fluorescência e os valores de tempos de vida para a AuO diminuem com o aumento da concentração de corante nas argilas, uma vez que os agregados do tipo H não exibem fluorescência. O espaçamento basal das argilas SAz-1 e SYn-1 contendo 5% (m/m) de AuO permanece o mesmo comparado com as argilas SAz-1 e SYn-1 puras. A adsorção ocorre predominantemente na superfície externa da SAz-1 e SYn-1. Por outro lado, para a argila SWy-1, os resultados de UV-vis-RD sugerem a presença de agregados do tipo H e J. A emissão de fluorescência e os tempos de vida aumentaram com o aumento da concentração de AuO. As medidas de difração de raios-X (DRX) confirmam a incorporação da Auramina O entre a região interlamelar da argila SWy-1. Quando a Auramina está na região interlamelar da argila, a rotação dos anéis fenílicos é restringida, diminuindo a velocidade de conversão interna, aumentando assim a emissão. A adsorção do corante ocorre na superfície externa e na região interlamelar da SWy-1. Já os híbridos de ICY/argilas, os espectros de UV-vis-RD mostraram a formação de agregados de ICY do tipo H na SWy-1 e Laponita (Lap). Contudo, agregados do tipo J de ICY foram predominantes observados para SAz-1 e SYn-1. Diferentemente dos resultados observados para AuO, as argilas com elevada densidade de carga (SAz-1 e SYn-1) favoreceram a formação de agregados do tipo J para ICY. O aumento na concentração de ICY levou a um aumento nos agregados do tipo H, que se tornam predominantes em todas as amostras. Os espectros de fluorescência dos híbridos ICY-Lap e ICY-SYn-1 mostraram duas bandas emissivas, e foram atribuídas às espécies monoméricas e agregados do tipo J. O tempo de vida de fluorescência apresentou valores consistentes e distintos para as duas espécies. O maior tempo de vida de fluorescência pode ser atribuído aos monómeros de ICY,

enquanto que o segundo componente tem um valor de tempo de vida curto e pode ser atribuído a emissões dos agregados do tipo J. Além disso, microfotografias de fluorescência confocal mostraram dois domínios fluorescentes diferentes. Os monômeros (domínio esverdeado) e agregados do tipo J (domínio laranja) podem ser claramente distinguidos. Para as moléculas de ICY adsorvidas em SWy-1 e SAz-1, as intensidades dos espectros de fluorescência foram muito baixas e não foi possível medir o tempo de vida de fluorescência devido ao alto teor de ferro nessas argilas, o que atua como um supressor eficiente da excitação do estado singlet das moléculas de corante. As curvas DRX e TGA mostraram que a intercalação de ICY nas regiões interlamelares de SWy-1, SAz-1 e SYn-1 ocorreu apenas em concentração elevada de corante. Nossos estudos indicaram que as moléculas de ICY adsorvidas nas argilas, em particular, ICY-SYn-1 e ICY-Lap, são materiais híbridos promissores com interessantes propriedades ópticas e fotofísicas

.

ABSTRACT

In the present study, we have attempted to investigate, the photophysical behavior of Auramine O (AuO) and 1,1'- diethyl-2,4'-cyanine (ICY)/clay mineral hybrids in the solid state. The effects promoted by dyes loading and clay type on the spectroscopic properties were studied. When the dye concentration is increased, solid samples of Auramine O incorporated in SYn-1, SAz-1 and SWy-1 clays show an enhancement of the β -band in the UV-vis-DR spectra and the band at 450 nm shifts to the blue. This behavior can be attributed to the formation of H-type dye aggregates. For SYn-1 and SAz-1 clays, which show higher charge density, the formation of H-aggregates of the dye is favored. The fluorescence intensity and lifetime values of AuO decrease with the increasing of dye loading in these clays, since H aggregates do not exhibit fluorescence. The basal spacing of SAz-1 and SYn-1 containing 5% of AuO remains the same as that for pure SAz-1 and SYn-1. The adsorption of the dye predominantly occurs on the external surface of the SAz-1 and SYn-1 clays. On the other hand, for SWy-1 clay, UV-vis results suggest the presence of H- and J-aggregates. The fluorescence emission and lifetimes increase with the AuO concentration. XRD measurements confirm the penetration of the Auramine O into interlayer regions of the SWy-1 clay. When the Auramine is in the interlamellar regions of clay, the rotation of its phenyl rings is restricted, diminishing the internal conversion rate, therefore increasing the emission. The adsorption of the dye occurs on the external surface and in the interlamellar layers of SWy-1. For ICY/clays hybrids the UV-vis-DR revealed the formation of ICY H-aggregates in SWy-1 and Laponite (Lap); however, J-aggregates were predominant for ICY on Arizona SAz-1 and SYn-1 montmorillonites. The formation of J-aggregates was favored on clays with a high layer charge density (SAz-1 and SYn-1). Increasing ICY loading leads to an increase in H-aggregates, which become predominant in all of the samples. The fluorescence spectra of ICY-Lap and ICY-SYn-1 hybrids showed two emissive bands, and they were assigned to the monomeric and J-aggregate species. The fluorescence lifetime showed consistent and distinct values for the two species. The longer fluorescence lifetime can be assigned to the ICY monomers, while the second component has a short lifetime value and may be attributed to J-aggregate emission species. Moreover, confocal fluorescence micrographs showed two different fluorescent domains; monomers (greenish domain) and J-aggregates (orange domain) can be

clearly distinguished. For ICY adsorbed on SWy-1 and SAz-1, the intensities of the fluorescence spectra were very low, and it was not possible to measure the fluorescence lifetimes due to high iron content in these clays, which acts as an efficient quencher of the excited singlet state of the dye molecules. XRD and TGA curves showed that the intercalation of ICY into the interlayer regions of SWy-1, SAz-1, and SYn-1 occurred for high dye concentration only. In the case of Laponite, ICY adsorbs on the external surface of the layer. Our studies indicate that the ICY-clays, in particular, ICY-SYn-1 and ICY-Lap, are promising hybrid materials with interesting optical and photophysical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Representação esquemática dos estados eletrônicos excitados de dímeros com diferentes geometrias de acordo com a teoria do éxciton. (desativação radiativa: setas retas e desativação não radiativa: Setas onduladas).....	124
Figura 3.2. Estrutura molecular da Auramina O.....	125
Figura 3.3. Estrutura geral das cianinas.....	126
Figura 3.4. Exemplos de cianinas simples.....	127
Figura 3.5. Espectro de absorção e emissão para a Auramina O em solução aquosa ($1,3 \times 10^{-5}$ mol L ⁻¹). A solução foi excitada em $\lambda_{exc} = 370$ nm e as fendas de excitação e emissão foram de 10 e 20 nm, respectivamente.....	131
Figura 3.6. Espectro de UV-Vis da Auramina O na presença das argilas (a) SYn-1, (b) SAz-1 (c) SWy-1 e (d) razão entre as absorbâncias em 380 nm e 448 nm.....	132
Figura 3.7. Espectro de emissão de fluorescência da Auramina O nas argilas sólidas (a) SYn-1, (b) SAz-1 e (c) SWy-1 ($\lambda_{exc} = 370$ nm). As fendas utilizadas foram de 5 nm para as amostras AuO/SYn-1 e AuO/SAz-1 e de 10 nm para AuO/SWy-1.....	133
Figura 3.8. Esquema de agregação da Auramina O nas matrizes de SYn-1 e SAz-1.....	134
Figura 3.9. Esquema de agregação da Auramina O na argila SWy-1.....	134
Figura 3.10. Difrátogramas de raios-X para as argilas e para os híbridos argila/auramina O.....	135
Figura 3.11. Decaimento de fluorescência para os híbridos (a) 0,1 % AuO/SYn-1 e (b) AuO/SAz-1 juntamente com solução espalhadora de Ludox.....	136
Figura 3.12. Espectros de absorção UV-vis e emissão de fluorescência para ICY ($3,5 \times 10^{-6}$ mol.L ⁻¹) em solução aquosa. A solução foi excitada em $\lambda_{exc} = 520$ nm e as fendas de excitação e emissão foram de 10 e 20 nm, respectivamente.....	137
Figura 3.13. Espectros de absorção UV-vis-RD para ICY na presença das argilas (a) SWy-1; (b) Lap; (c) SAz-1 e (d) SYn-1.....	138
Figura 3.14. ICY incorporada em laponita: (a) espectros de emissão de fluorescência com $\lambda_{exc} = 490$ nm e fendas em 2,5 nm, (b) decaimentos de fluorescência para 0,01% e 1% de ICY/Lap e (c) imagens de microscopia de fluorescência confocal com excitação em 488 nm para 0,01% ICY, (d) 0, 1% of ICY e (e) 1% of ICY.....	141

Figure 3.15. ICY incorporada em SYn-1: (a) espectros de emissão de fluorescência com λ_{exc} = 490 nm e fendas em 5 nm, (b) decaimentos de fluorescência para 0,01% e 1% de ICY/Lap e (c) imagens de microscopia de fluorescência confocal com excitação em 488 nm para 0,01% ICY, (d) 0, 1% of ICY e (e) 1% of ICY.....	143
Figura 3.16. Micrografias de fluorescência confocal (λ_{exc} = 488 nm) para (a) 0,1 % ICY/SAz-1 e (b) 0,1 5ICY/SWy-1.....	144
Figure 3.17. Padrões de difração de raios-X para as argilas e ICY/argilas.....	145
Figura 3.18. Curva TGA/DTG para ICY.....	146
Figura 3.19. Curvas TGA/DTG para (a) SWy-1 e 10% ICY/SWy-1; (b) SAz-1 e 10% ICY/SAz-1; (c) SYn-1 e 10% ICY/SYn-1 e (d) Lap e 10% ICY/Lap.....	147

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1. Classificação das cianinas de acordo com o número n de grupos metino em sua fórmula.....	127
Tabela 3.2. Espaçamento interlamelar e valores de 2θ para as argilas.....	136
Tabela 3.3. Parâmetros de tempos de vida de fluorescência obtidos para AuO na presença das argilas.....	137
Tabela 3.4. Tempos de vida de fluorescência obtidos para ICY na presença das argilas.....	142
Tabela 3.5. Espaçamento interlamelar para as argilas e ICY/argilas.....	147
Tabela 3.6. Quantidade de ICY adsorvida nas argilas.....	148

SUMÁRIO

CAPÍTULO 3. HÍBRIDOS ORGÂNICO-INORGÂNICOS: FOTOFÍSICA NO ESTADO SÓLIDO DOS CORANTES AURAMINA O E ISOCIANINA ADSORVIDOS EM ARGILAS.....	111
3.1. INTRODUÇÃO	120
3.1.1. Materiais híbridos baseados em corantes e argilas	122
3.1.2. Propriedades dos corantes: agregação em argilas.....	122
3.1.3. Auramina O	125
3.1.4. Isocianinas.....	126
3.2. OBJETIVOS	128
3.3. MATERIAIS E MÉTODOS	129
3.3.1. Materiais	129
3.3.2. Preparação dos híbridos Auramina/argilas e Isocianina/argilas	129
3.3.3. Caracterização espectroscopia dos híbridos corante/argilas.....	129
3.3.4. Difração de raios-X	129
3.3.5. Tempo de vida de fluorescência	130
3.3.6. Tempo de vida de fluorescência	130
3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	131
3.4.1. Híbridos de AuO/argilas.....	131
3.4.2. Híbridos de Isocianina/argilas	138
3.5. CONCLUSÕES	149
REFERENCIAS.....	150
SÚMULA CURRICULAR.....	157

3.1. INTRODUÇÃO

Corantes adsorvidos em matrizes sólidas podem exibir propriedades diferentes das observados em solução, tais como as interações de superfície, agregação e restrição do movimento molecular (Takagi e Shichi, 2000). Corantes adsorvidos em sistemas baseados em argila no estado sólido tem sido estudados para determinar a posição, geometria e orientação dos corantes em relação à superfície das argilas e as mudanças no espaçamento basal das lamelas de argila (Hahner et al., 1996; Fischer et al., 1998; Martinez et al., 2004; Bujdak e Iyi, 2008; Mallakpour et al., 2013).

Muitos grupos tem investigado o comportamento fotofísico de híbridos orgânico-inorgânico baseados em corantes orgânicos e argilas minerais (Bujdak, Iyi e Fujita, 2002; Bujdak, Iyi, Hrobarikova, et al., 2002; Martinez et al., 2004; Martinez et al., 2005; Yao et al., 2005; Bujdak e Iyi, 2008; Ferreira et al., 2013; Mallakpour et al., 2013; Tsukamoto et al., 2013; Bohac et al., 2016; Tsukamoto et al., 2016). A formação de híbridos de derivados de trifenilbenzeno/argila mostraram um aumento na intensidade de emissão de fluorescência comparados com a soluções do corante sem a presença da argila (Tsukamoto et al., 2013). Materiais híbridos compostos de argila mineral e subporfirinas catiônicas também exibiram um aumento significativo nas propriedades luminescentes quando as moléculas orgânicas foram alinhadas nas superfície das lamelas de argila (Tsukamoto et al., 2016).

Estudos descrevendo o comportamento de emissão de fluorescência do corante Auramina O em sistemas líquidos tem sido reportados na literatura (Ferreira et al., 1993; Gehlen et al., 2006; Proposito et al., 2011; Mallakpour et al., 2013). Contudo pouco tem se focado no comportamento fotofísico da Auramina O em matrizes sólidas.

Já os corantes do tipo cianina tem recebido uma intensa atenção devido a sua capacidade de formação de agregados. Os agregados do tipo J das cianinas podem gerar novas propriedades para os materiais, tais como uma elevada resposta ótica não linear, dando origem a uma ampla gama de aplicações (Albert et al., 1996; Mishra et al., 2000; Lidzey et al., 2002; Wurthner et al., 2011). Na literatura podem ser encontrados vários estudos focados na agregação e decomposição de pseudoisocianina (PIC) em suspensões e filmes de argilas (Ogawa et al., 1996;

Iwasaki et al., 2000; Bujdak, Iyi, Hrobarikova, et al., 2002; Bujdak e Iyi, 2008; Sato et al., 2015). Por outro lado, não foram encontrados estudos de híbridos à base de isocianina e argila.

3.1.1. Materiais híbridos baseados em corantes e argilas

Materiais híbridos baseados em compostos orgânicos e argilas têm sido amplamente estudados nos últimos anos devido a possibilidade de combinar diferentes corantes orgânicos e matrizes inorgânicas (Schoonheydt, 2014; Bujdak, 2015). Esta junção é capaz de criar sistemas sob medida, onde o sinergismo entre o corante e a matriz resulta na combinação das propriedades óticas e espectroscópicas dos corantes com as propriedades mecânicas, estruturais e térmicas das argilas (Duque-Redondo et al., 2014).

A incorporação de corantes em argilas pode melhorar as propriedades fotofísicas, químicas e biológicas, tais como fluorescência, rendimento quântico de oxigênio singlete, solubilidade e atividade biológica (Madhavan e Pitchumani, 2001; Bujdak et al., 2009; Kohno et al., 2009; Riela et al., 2014; Valandro et al., 2015; Bernardino et al., 2016; Valandro et al., 2017)

As argilas exibem uma acentuada preferência por cátions orgânicos, comparada a cátions inorgânicos. Geralmente, as interações entre os cátions inorgânicos e as camadas da argila formam-se principalmente através de forças eletrostáticas. Entretanto, quando cátions orgânicos, por exemplo, surfactantes em forma iônica se fazem presente, esta interação ocorre também por forças não eletrostáticas. Quando as argilas são modificadas pela troca do cátion inorgânico, geralmente Na^+ ou Ca^{2+} , por cátions orgânicos deste tipo, obtém-se um complexo cátion orgânico–argila (híbrido), com propriedades distintas do material de partida. A quantidade de intercalante ligado à superfície das lamelas da argila está limitada pela capacidade de troca de cátions da argila (Lagaly et al., 2006).

3.1.2. Propriedades dos corantes: agregação em argilas

Muitos corantes orgânicos podem ter suas propriedades óticas alteradas com a modificação de seu ambiente químico. Estes corantes apresentam características espectroscópicas dependentes da sua concentração. Em elevadas concentrações ou em interfaces solido-liquido ou sólido-sólido, podem formar diferentes espécies (agregados) termodinamicamente estáveis a partir das suas moléculas individuais (monômeros) (Schubert e Levine, 1955).

As propriedades óticas dos agregados moleculares de corantes podem ser explicadas pelo modelo molecular do éxciton (Kasha et al., 1965). A teoria de éxciton é um modelo mecânico-quântico baseado na interação do momento dipolo-dipolo entre dois componentes e que pode ser aplicada para estudar a dimerização/agregação de moléculas de corante. A teoria de éxciton prevê uma divisão do primeiro estado excitado do monômeros em dois estados excitados para o dímero, um de maior (E_2) e um de menor energia (E_1) comparado com o estado localmente excitado (E_M), proporcionando duas possíveis bandas de absorção para os dímeros (Arbeloa et al., 2007). As energias destes dois estados excitados são dadas por:

$$E_{1,2} = E_M + D \pm U \quad \text{Equação 3.1}$$

na qual U é energia de interação dipolo-dipolo entre as duas unidades monoméricas em um dímero e D é o termo que se refere interação intermonomérica de van der Waals. Para dipolos pontuais o termo U pode ser expresso como:

$$U = \frac{(\vec{M}_u \vec{M}_v)}{r^3} - \frac{3(\vec{M}_u \vec{r})(\vec{M}_v \times \vec{r})}{r^5} \quad \text{Equação 3.2}$$

na qual $\vec{M} (= \vec{M}_u = \vec{M}_v)$ é o vetor do momento de dipolo da unidade monomérica (indexada como u e v) e $\vec{r}$ é a posição do vetor ligando os dois momentos de dipolo.

A diferença de energia entre os dois estados excitados do dímero é $\Delta E_{12} = 2U$, a qual pode ser obtida experimentalmente a partir dos comprimentos de onda das duas possíveis bandas de absorção para o dímero. O momento de transição a partir do estado fundamental para os estados excitados está relacionado com o vetor de adição (adição e subtração) para o momento de transição individual para os monômeros, a qual é dada por:

$$|\vec{M}_{1,2}|^2 = |\vec{M}|^2 (1 \mp \cos \alpha) \quad \text{Equação 3.3}$$

na qual α é o ângulo entre o momento de dipolo das duas unidades monoméricas no dímero. Estes momentos de transição são experimentalmente correlacionados com a intensidade das duas possíveis bandas de absorção.

Dependendo da geometria do arranjo das duas unidades de monômero no agregado, dímeros com diferentes características espectroscópicas podem ser descritos. Na Figura 3.1 duas possíveis geometrias de dímeros, definidas pelo ângulo entre os momentos de transição dos monômeros nos dímeros (α) e o ângulo entre a direção do momento de dipolo e a linha ligando os centros moleculares (θ):

Figura 3.1. Representação esquemática dos estados eletrônicos excitados de dímeros com diferentes geometrias de acordo com a teoria do éxciton. (desativação radiativa: setas retas e desativação não radiativa: Setas onduladas)

Adaptado de (Arbeloa et al., 2007)

Os agregados do tipo H, são agregados intermolecular que formam um arranjo do tipo sanduiche (empilhamento plano-a-plano). Os momentos de dipolo das unidades monoméricas estão perfeitamente alinhados em planos paralelos ($\theta=90^\circ$ e $\alpha=0^\circ$). A transição espectroscópica para o estado fundamental para o estado excitado de mais alta energia é permitido (banda H), com um momento de transição, duas vezes a transição do monômero, $|\vec{M}_2| = 2|\vec{M}|$, orientada paralelamente para os anéis cromóforos. A transição do estado excitado de mais baixa energia é proibida, uma vez que o vetor adição do momento de dipolo individual é zero, ou seja $|\vec{M}_1| = 0$. Como resultado, o espectro de absorção do dímero H apresenta um deslocamento hipsocrômico, deslocado para o azul em relação à absorção do monômero. O agregado torna-se uma espécie não

fluorescente, devido a rápida transição não radiativa (conversão interna) do estado excitado mais espectroscopicamente ativo para o estado excitado mais baixo o qual não é fluorescente. Este tipo de agregado também pode atuar com um potencial supressor de fluorescência dos monômeros, uma vez que a transferência de energia do estado excitado localizado para o estado excitado de mais baixa energia do dímero.

Os agregados do tipo J, são menos frequentes e são formados por interações intermoleculares do tipo cabeça-cauda (empilhamento extremidade-a-extremidade). O momento de dipolo dos monômeros estão alinhados no mesmo plano ($\theta=0^\circ$ e $\alpha=0^\circ$). Isto é espectroscopicamente o oposto dos agregados H. A transição permitida é a que envolve o estado fundamental e o estado excitado de mais baixa energia com um momento de transição duas vezes o do monômero, $|\vec{M}_1| = 2|\vec{M}|$, com uma orientação paralela aos anéis cromóforos. Estes dímeros podem exibir fluorescência, eles exibem um pico estreito com deslocamento batocrômico em relação à absorção dos monômeros(Arbeloa et al., 2007).

3.1.3. Auramina O

A 4,4'-(imidocarbonil)bis(*N,N*-dimetilanilina) ou simplesmente Auramina O (AuO) (Figura 3.2) é um corante catiônico pertencente à família dos difenilmetanos. A AuO tem sido usado na coloração de têxteis, couro e papeis e pode ser também empregado na coloração de alimentos(Mall et al., 2006).

Figura 3.2. Estrutura molecular da Auramina O

O corante AuO apresenta uma baixa intensidade de fluorescência em solventes com baixa viscosidade como a água, e um aumento de fluorescência em solventes viscosos e meios microheterogêneos tais com surfactantes, proteínas, polímeros e argilas (Hasegawa et al., 1994; Mwalupindi et al., 1994; Pereira e Gehlen, 2006; Ferreira et al., 2013). O rendimento quântico de emissão de fluorescência também é extremamente baixo ($< 10^{-3}$ em água). Este baixo rendimento quântico é devido a um processo de desativação de energia não radiativo provocado pela transferência parcial de carga que acompanha a rotação dos grupos *N,N*-dimetilanilínicos. A restrição da rotação dos anéis dimetilanilínicos tem se mostrado uma condição suficiente para o aumento da intensidade de fluorescência da AuO.

3.1.4. Isocianinas

O corante 1,1'-diethyl-2,4'-cianina (ICY) pertence a uma classe de corantes denominados cianinas (James e Mees, 1966). A estrutura geral de uma cianina é mostrada na Figura 3.3.

Figura 3.3. Estrutura geral das cianinas

As cianinas possuem dois heterociclos com nitrogênio, um dos quais é quaternário. Os heterociclos podem ser a quinolinas, piridinas, tiazóis, benzotiazóis, entre outros. Geralmente, grupos alquila ou arila estão ligados ao nitrogênio do heterociclo. As cianinas são classificadas segundo o número de grupos metino na fórmula (*n*), como mostrado na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Classificação das cianinas de acordo com o número n de grupos metino em sua fórmula.

n	Cadeia entre os heterociclos	Classe
0	=CH–	Cianinas simples
1	=CH–CH=CH–	Carbocianinas
2	=CH–CH=CH–CH=CH–	Dicarbocianinas
3	=CH–CH=CH–CH=CH–CH=CH–	Tricarbocianinas

O termo isocianina denota a posição em que os heterociclos quinolínicos estão ligados a cadeia metínica. Quando ambos os heterociclos estão ligados na posição 4, tem-se uma cianina. Em uma pseudoisocianina (PIC), ambos os anéis quinolínicos estão ligados na posição 2. Por outro lado, uma isocianina (ICY) é formada quando um dos anéis quinolínicos está ligado na posição 4 (Figura 3.4).

Figura 3.4. Exemplos de cianinas simples.

Os corantes cianinas tem sido extensivamente empregados como sensibilizadores em fotografia, na indústria de tintas, em lasers e em sistemas biológicos.

3.2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como principal objetivo estudar as propriedades fotofísicas dos corantes auramina O e isocianina em diferentes argilas (SWy-1, SYn-1, SAz-1 e Laponita RD).

Os objetivos específicos foram:

- Preparar os híbridos destes corantes em estado sólido;
- Caracterizar as propriedades fotofísicas dos corantes nas matrizes sólidas;
- Avaliar o efeito da concentração dos corantes nas propriedades finais dos novos materiais;
- Correlacionar as propriedades fotofísicas com as propriedades das argilas.

3.3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.3.1. Materiais

As argilas montmorilonitas SYn-1, Saz-1 e SWy-1 (Source Clays Repository of Clay Minerals Society, University of Missouri, Columbia, Missouri) e a argila Laponita RD (Laporte Ind.) foram utilizadas neste trabalho e foram purificadas como descrito previamente (Gessner et al., 1994). Os corantes Auramina O (Sigma) e Isocianina (Sigma Aldrich) foram utilizados sem purificações prévias.

3.3.2. Preparação dos híbridos Auramina/argilas e Isocianina/argilas

As amostras foram obtidas pela adição de uma solução de corante (Auramina O ou Isocianina) em suspensões de argila. A quantidade de argila utilizada foi de 0,25 g e as proporções de corante foram de 0,01 a 10% m/m. As misturas foram agitadas em temperatura ambiente por 24h e secas por liofilização, obtendo assim as amostras sólidas utilizadas neste estudo.

3.3.3. Caracterização espectroscopia dos híbridos corante/argilas

As medidas de UV-Vis por refletância difusa (RD) foram realizadas utilizando uma esfera integradora acoplada a um Espectrofotômetro Shimadzu (UV-2550). O ângulo de luz incidente foi de 0°, e o comprimento de onda de 200 a 700 nm e a cela para a transmissão das amostras consistiam de uma placa de amostra para BaSO_{4(s)}, utilizado como padrão, e uma placa para a amostra em pó. As medidas de fluorescência foram realizadas em um espectrofluorímetro Hitachi F-4500 com comprimento de onda de excitação em 370 nm para os híbridos de Auramina O e 490 nm para os híbridos de Isocianina .

3.3.4. Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X (DRX) dos híbridos corante/argila foram medidos em difratômetro Rigaku Rotaflex - RU 200B (Radiação de Cu, $\lambda = 0.154$ nm) com 50

kV, 100 mA. O espaçamento basal foi calculado utilizando a Equação de Bragg (Equação 2.1)

3.3.5. Tempo de vida de fluorescência

Os tempos de vida de fluorescência foram medidos em fluorímetro EasyLife VTM utilizando a técnica estroboscópica (Optical Building Blocks Corp.) Um LED com pulso em 370 nm (AuO) e 445 nm (ICY) foram utilizados com fonte de excitação. Um filtro *long pass* em 550 nm foi utilizado para isolar a emissão dos corantes do espalhamento de luz. A resposta instrumental foi medida utilizando uma solução espalhadora de Ludox. Para cada varredura, o número de canais foi 600, e o tempo de integração, no qual o sinal foi medido para cada ponto de varredura, foi de 4 s. Quatro varreduras foram realizadas para cada experimento de decaimento de fluorescência.

3.3.6. Tempo de vida de fluorescência

As imagens de microscopia de fluorescência confocal para os híbridos de ICY/argilas foram obtidas em um microscópio confocal Zeiss LSM 780 com abertura numérica de NA=0.8 e 20x. Um laser de argônio com emissão em 488 nm foi utilizado como fonte de excitação.

A análise termogravimétrica dos híbridos de ICY foram realizadas em um equipamento SDT-Q 50 (TA Instruments). As curvas TGA foram obtidas sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 60 mL min⁻¹. As amostras foram aquecidas em porta amostras de -alumina a partir da temperatura ambiente até 800 °C com uma razão de aquecimento de 10°C min⁻¹.

3.4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1. Híbridos de AuO/argilas

A auramina O em solução aquosa apresenta duas bandas de absorção em 370 nm e 431 nm como mostra a Figura 3.5. Estas bandas são denominadas como banda α (431 nm) e banda β (370nm) e são atribuídas as transições do estado fundamental para o primeiro estado singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_1$) e do estado fundamental para o segundo estado singlete excitado ($S_0 \rightarrow S_2$), respectivamente. A moléculas de AuO em solução aquosa apresentam uma baixa emissão de fluorescência ($\Phi_F < 0,001$),(Ferreira et al., 2013) com máximo em 500 nm, devido ao relaxamento rotacional das moléculas, que compete com o relaxamento radiante.

Figura 3.5. Espectro de absorção e emissão para a Auramina O em solução aquosa ($1,3 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). A solução foi excitada em $\lambda_{exc} = 370 \text{ nm}$ e as fendas de excitação e emissão foram de 10 e 20 nm, respectivamente.

Os espectros de UV-vis para as amostras sólidas de Auramina O incorporadas nas argilas SYn-1, SAZ-1 e SWy-1 são mostrados na Figura 3.6. É possível observar bandas da Auramina em torno de 379-380 nm e 440-454 nm que podem ser atribuídas às bandas β e α , respectivamente.

Observou-se um aumento na intensidade da banda β , e a banda em torno de 450 nm se deslocou para comprimento de ondas menores com o aumento da concentração de corante. Este comportamento pode ser atribuído a agregação do

corante, uma vez que estudos fotofísicos de corantes baseados em trifenilmetanos atribuem as bandas α e β para monômeros e dímeros, respectivamente (Duxbury, 1993)

Figura 3.6. Espectro de UV-Vis da Auramina O na presença das argilas (a) SYn-1, (b) SAz-1 (c) SWy-1 e (d) razão entre as absorbâncias em 380 nm e 448 nm.

Fonte: Adaptado de Valandro et al., 2015

Bujdak et al. estudaram a agregação de corantes catiônicos baseados em trifenilmetanos em dispersões de montmorilonita e observaram um deslocamento da banda de Cristal Violeta para comprimento de ondas menores devido a formação de agregados do tipo H (Budak e Iyi, 2002).

Para todas as argilas, a banda em torno de 380 nm aumenta com o aumento da concentração de AuO. Este aumento pode ser observado na Figura 3.6d, a qual mostra a razão entre as absorbâncias das bandas 380 e 448 nm

Pode-se notar que a formação de agregados do tipo H foi favorecida nas argilas SYn-1 e SAz-1, as quais possuem uma elevada densidade de carga

(Czimerova et al., 2006). Para a argila SWy-1, o aumento da razão entre as bandas é menor que o observado para as outras argila (Figura 3.6d). Tem sido reportado que argilas com uma alta densidade de carga na superfície induz a formação de agregados do tipo H de corantes como o Cristal Violeta e Verde Malaquita (Budak e Iyi, 2002).

Como pode ser observado na Figura 3.6c, um ombro aparece próximo a banda α em torno de 560 nm para a argila SWy-1, sugerindo assim, a presença de agregados do tipo J. Em estudos de trifenilmetanos no estado sólido, Yamaoka e colaboradores observou a formação de uma banda espectral (banda L) em comprimentos de ondas um pouco mais longos que o da banda α , atribuído as interações corante-corante (Yamaoka et al., 1974).

Estudos similares de adsorção de cianinas catiônicas em argilas também reportaram o aparecimento de uma nova banda de adsorção em 570 nm, à comprimentos de ondas maiores que os da banda α , o qual é característico de agregados do tipo J do corante (Mchedlovpetrossyan et al., 1992; Ogawa et al., 1996; Iwasaki et al., 2000; Ogawa et al., 2011).

Os espectros de fluorescência da AuO nas argilas é mostrado na Figura 3.7. Para as argilas SYn-1 e SAZ-1, a uma diminuição da fluorescência diminuiu e um deslocamento para comprimento de ondas maiores foi observado com o aumento da concentração de Auramina (Figura 3.7a e 3.7b).

Figura 3.7. Espectro de emissão de fluorescência da Auramina O nas argilas sólidas (a) SYn-1, (b) SAZ-1 e (c) SWy-1 ($\lambda_{exc} = 370$ nm). As fendas utilizadas foram de 5 nm para as amostras AuO/SYn-1 e AuO/SAZ-1 e de 10 nm para AuO/SWy-1.

Fonte: Adaptado de Valandro et al., 2015

Este comportamento realça a formação de agregados do tipo H com o aumento da concentração de corante, uma vez que os agregados do tipo H não exibem fluorescência (Iwasaki et al., 2000) (Figura 3.8).

Figura 3.8. Esquema de agregação da Auramina O nas matrizes de SYn-1 e SAz-1.

Fonte: Valandro et al., 2015

Por outro lado, para a argila SWy-1, a banda de emissão aparece em torno de 540 nm e aumenta com o aumento da concentração de AuO (Figura 3.7c). Com o aumento da concentração de corante, a adsorção da AuO ocorre na superfície externa e entre as lamelas de argila (Figura 3.8b).

A adsorção do corante na superfície externa leva a agregação, a qual foi observada pelo comportamento do espectro de UV-vis. Quando a Auramina O está na região interlamelar da argila, a rotação dos anéis fenílicos é restringida, diminuindo a velocidade de conversão interna, o que aumenta o espectro de emissão (Figura 3.9).

Figura 3.9. Esquema de agregação da Auramina O na argila SWy-1.

Fonte: Valandro et al., 2015

As medidas de raios-x confirmaram a presença da Auramina O entre os espaços interlamelares da SWy-1. A Figura 3.10 mostra os difratogramas para as argilas e para os híbridos argila/AuO com em diferentes concentrações. A argila SWy-1 exibe um pico em $2\theta = 7.4^\circ$, o que corresponde a um espaçamento basal de 12 Å. Para o híbrido contendo 5% de AuO, o espaçamento basal aumentou para 12.9 Å ($2\theta = 6.8^\circ$). Como pode ser visto na Tabela 3.2, o espaçamento basal aumentou com o aumento da concentração de AuO.

Figura 3.10. Difratogramas de raios-X para as argilas e para os híbridos argila/auramina O.

Fonte: Valandro et al., 2015

Um aumento no espaçamento basal (d) é devido a intercalação de moléculas de auramina na região interlamelar da argila SWy-1. Por outro lado, o espaçamento basal para as argilas SAz-1 e SYn-1 contendo 5 % de AuO permaneceu o mesmo comparando com as argilas puras. A adsorção das moléculas de corante ocorre predominantemente nas superfícies externas da argila SAz-1 e SYn-1 promovendo a agregação do tipo H da moléculas de AuO.

Tabela 3.2. Espaçamento interlamelar e valores de 2θ para as argilas.

	2θ	d (Å)
SWy-1	7,38	11,96
0,1% AuO/SWy-1	7,36	11,20
1,0% AuO/SWy-1	7,32	12,06
5,0% AuO/SWy-1	6,84	12,91
10,0% AuO/SWy-1	6,64	13,29

Fonte: Valandro et al., 2015

Figura 3.11a e 3.11b mostram os decaimentos de fluorescência para 0,1% AuO nas argilas SYn e SAz-1, respectivamente, e para a solução de Ludox. As curvas obtidas para as amostras de AuO/SWy-1 e AuO/SAz-1 foram ajustadas com análises mono-exponenciais, enquanto que as amostras de AuO/SYn-1 foram ajustadas com análises bi-exponenciais. Os desvios do melhor ajuste podem ser caracterizados pela redução do chi-quadrado, χ^2 . Outro parâmetro estatístico que pode ser utilizado para determinar a precisão da análise é o padrão residual de aleatoriedade, conhecido como parâmetro Durbin-Watson, DW. Os valores de DW próximos a 2 caracterizam um ajuste satisfatório (Sevilla et al., 2009). A Tabela 3.3 apresenta os parâmetros de decaimento da vida útil obtidos para Auramina O adsorvida em argilas em função da concentração de corante.

Figura 3.11. Decaimento de fluorescência para os híbridos (a) 0,1 % AuO/SYn-1 e (b) AuO/SAz-1 juntamente com solução espalhadora de Ludox.

Fonte: Adaptado de Valandro et al., 2015

Para amostras de AuO /SAz-1, os valores de tempo de vida praticamente permaneceram constantes com o aumento da concentração de corante. Estes tempos de vida observados estão relacionados com monômeros AuO, uma vez que os agregados H formados não exibem tempos de vida de fluorescência.

O ajuste dos decaimentos de AuO/SYn-1 mostraram dois tempos vidas, os valores de τ_1 e τ_2 permanecem constantes com o aumento da concentração de corante. τ_1 e τ_2 podem ser atribuídos a monômeros de AuO em diferentes ambientes de superfície de argila. A argila SYn-1 apresenta locais ácidos na superfície da borda das partículas (Wright et al., 1972; Neumann et al., 1996; Jacobs e Schoonheydt, 1999). Esta superfície mista com locais ácidos pode produzir diferentes formas de adsorção do corante e, conseqüentemente, tempos de vidas diferentes.

No caso das amostras de AuO/SWy-1, os tempos de vida aumentam com o aumento da concentração de corante. Para SWy-1, ocorre a intercalação de AuO nos espaçamentos basais, aumentando assim, a intensidade de fluorescência. Contudo, não foi possível medir o tempo de vida de fluorescência das amostras de SWy-1 contendo 0,1% de corante devido à baixa intensidade de fluorescência.

Tabela 3.3. Parâmetros de tempos de vida de fluorescência obtidos para AuO na presença das argilas.

Amostra	τ_1 (ns)	χ^2	DW
0,1% AuO/SYn-1	1,58 $\pm$ 0,02	1,03	1,71
1% AuO/SYn-1	1,18 $\pm$ 0,02	1,07	1,74
5% AuO/SYn-1	0,700 $\pm$ 0,002	1,09	1,67
10% AuO/SYn-1	0,38 $\pm$ 0,04	0,82	1,62
0,1% AuO/SAz-1	0,80 $\pm$ 0,01	0,92	1,74
1% AuO/SAz-1	0,65 $\pm$ 0,02	0,97	1,69
5% AuO/SAz-1	0,65 $\pm$ 0,01	0,95	1,71
10% AuO/SAz-1	0,63 $\pm$ 0,02	0,92	1,73
1% AuO/SWy-1	0,11 $\pm$ 0,01	1,03	1,73
5% AuO/ SWy-1	0,21 $\pm$ 0,01	1,02	1,89
10% AuO/ SWy-1	0,26 $\pm$ 0,01	1,03	1,80

Fonte: Valandro et al., 2015

3.4.2. Híbridos de Isocianina/argilas

A ICY é um corante catiônico que apresenta duas bandas de absorção na região do visível com máximos em 520 e 556 nm em solução aquosa (Figura 3.12). As moléculas ICY em solução aquosa exibiram uma baixa emissão de fluorescência ($\Phi < 0,5\%$) com máximos a 565 e 605 nm (Figura 3.12), devido ao relaxamento rotacional das moléculas, que compete com o relaxamento radiante (Menegussi et al., 2014; Bohac et al., 2016).

Figura 3.12. Espectros de absorção UV-vis e emissão de fluorescência para ICY ($3.5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) em solução aquosa. A solução foi excitada em $\lambda_{\text{exc}} = 520 \text{ nm}$ e as bandas de excitação e emissão foram de 10 e 20 nm, respectivamente.

Fonte: Adaptado de Valandro et al., 2017.

Os espectros de UV-vis da ICY incorporada nas argilas SWy-1 e Lap mostram três bandas de absorção em 556, 518 e 485 nm (Figuras 3.13a e 3.13b) em todas as concentrações de corante. As absorções em 556 e 518 nm podem ser atribuídas às espécies monoméricas da 1,1'-dietil-2,4'-cianina. A terceira banda na região de maior energia (485 nm) sugere que a adsorção de corante sobre as partículas de argilas resulta na formação de agregados do tipo H das moléculas ICY. Como supracitado, a agregação do tipo H representa um empilhamento tipo sanduíche das moléculas ICY adsorvidas em partículas de SWy-1 e Lap. O mesmo tipo de agregação foi observado para a Auramina O.

Figure 3.13. Espectros de absorção UV-vis-RD para ICY na presença das argilas (a) SWy-1; (b) Lap; (c) SAz-1 e (d) SYn-1

Fonte: Adaptado de Valandro et al., 2017.

As Figuras 3.13c e 3.13d mostram os espectros UV-Vis para ICY na presença das montmorilonitas SAz-1 e SYn-1, respectivamente. É possível observar, que em concentrações baixas de ICY (0,01-0,5% em peso), a banda atribuída ao monômero está localizada na região de 546 nm a 556 nm. Nas amostras SAz-1, a banda de agregados H foi observada a 470 nm e uma nova banda aparece em 573 nm, a qual pode ser atribuída à formação de agregados do tipo J nas argilas (Demir et al., 2009). Para a argila SYn-1, os resultados mostraram que em concentrações baixas de ICY (0,01 - 0,5%), a formação de agregados J (580 nm) foi favorecida.

De acordo com Czimerová et al. (Czimerova et al., 2006), a CEC é proporcional à densidade de carga da lamelas das argilas. Vale ressaltar que a formação de agregados J das moléculas de ICY foi favorecida na presença das argilas SYn-1 e SAz-1, a quais possuem uma CEC mais elevada e conseqüentemente uma densidade de carga de camada mais alta. Tem sido relatado (Bujdak, Iyi e Fujita, 2002; Bujdak, Iyi, Hrobarikova, et al., 2002; Bujdak,

2006)^{14, 35} que a densidade de carga das lamelas de argilas afeta a agregação do tipo J de corantes tais como a cianina e seus derivados. Uma menor densidade de carga pode induzir distâncias maiores entre moléculas de corante vizinhas adsorvidas nas partículas de argila, o que promove a supressão da agregação de ICY²⁸.

Para as argilas SYn-1 e SAz-1, os espectros mostram que a banda de agregados H (482 nm) aumenta com a concentração de ICY (5 e 10%). Nestes casos, a banda J em 573 nm torna-se menos evidente, indicando que os agregados do tipo H tornam-se predominantes.

Mais informações sobre a adsorção de ICY nas argilas podem ser obtidas a partir de medidas de emissão de fluorescência (Figuras 3.14a-e). As moléculas ICY em solução aquosa exibiram uma baixa emissão de fluorescência. Contudo, o monômero ICY na presença de Lap (de 0,01 a 0,1%) exibe uma banda de emissão mais elevada ($\Phi = 10,1\%$) com um máximo em 560 nm (Figura 3.14a). Nestas concentrações de ICY, a emissão de fluorescência na micrografia pode ser atribuída aos monômeros. Os espectros de monômeros obtidos pelo microscópio (inserções nas Figuras 3.14c e 3.14d) foram bastante semelhantes aos espectros de fluorescência na Figura 3.14a. A Figura 3.14b mostra o decaimento da fluorescência de 0,01% de ICY na presença de Laponita, o qual foi obtido um tempo de vida de fluorescência de 4,63 ns (Tabela 3.4)..

As micrografias de fluorescência indicam que a adsorção de moléculas ICY nas superfícies de argila gerou um material altamente luminescente (Figuras 3.14c e 3.14d). Assim como observado para a AuO, este fenômeno é devido à interação de moléculas ICY com a superfície da argila, que restringe o grau de liberdade do corante e conseqüentemente diminui o grau de relaxamento rotacional das moléculas, proporcionando uma elevada emissão de fluorescência (Ferreira et al., 2013; Menegussi et al., 2014; Valandro et al., 2015).

Figura 3.14. ICY incorporada em laponita: (a) espectros de emissão de fluorescência com $\lambda_{exc}=490$ nm e fendas em 2,5 nm, (b) decaimentos de fluorescência para 0,01% e 1% de ICY/Lap e (c) imagens de microscopia de fluorescência confocal com excitação em 488 nm para 0,01% ICY, (d) 0, 1% of ICY e (e) 1% of ICY.

Fonte: Adaptado de Valandro et al., 2017.

A formação de agregados do tipo J foram observados com o aumento da concentração de ICY (1% de ICY) e é possível ver que estes agregados coexistem homogeneamente os monômeros ICY (Figura 3.14e). Tem sido proposto que argilas com tamanho de partícula pequeno tais como Laponita (tamanho de partícula estimado em aproximadamente de 25 nm) (Vanoss e Giese, 1995), não podem oferecer espaços suficientes para a formação de agregados do tipo J (Miyamoto et al., 2000). No entanto, observou-se emissão de fluorescência para estes híbridos, sugerindo que pequenos domínios J agregados estão presentes nas partículas Lap(Lu et al., 2002). Além disso, o tempo de vida de fluorescência para 1% ICY/Lap mostra dois componentes os quais podem estar relacionados a duas espécies luminescentes (Tabela 3.4).

Tabela 3.4. Tempos de vida de fluorescência obtidos para ICY na presença das argilas.

Sample	τ_1	a_1	τ_2	a_2	χ^2	DW
0,01% ICY/Lap	-	-	$4,63 \pm 0,01$	$0,644 \pm 0,004$	1,10	1,96
0,1% ICY/Lap	-	-	$4,42 \pm 0,05$	$0,653 \pm 0,002$	1,12	1,76
0,5% ICY/Lap	$0,50 \pm 0,02$	$0,70 \pm 0,01$	$2,3 \pm 0,1$	$0,45 \pm 0,03$	0,93	1,68
1% ICY/Lap	$0,46 \pm 0,02$	$1,48 \pm 0,02$	$1,53 \pm 0,07$	$0,29 \pm 0,02$	0,92	1,85
0,01% ICY/SYn-1	-	-	$4,16 \pm 0,04$	$0,42 \pm 0,01$	1,14	1,74
0,1% ICY/SYn-1	$0,63 \pm 0,04$	$0,52 \pm 0,02$	$3,8 \pm 0,1$	$0,45 \pm 0,01$	1,07	1,95
0,5% ICY/SYn-1	$0,40 \pm 0,03$	$0,95 \pm 0,06$	$2,30 \pm 0,05$	$0,47 \pm 0,01$	1,10	1,71
1% ICY/SYn-1	$0,37 \pm 0,02$	$1,73 \pm 0,05$	$2,3 \pm 0,1$	$0,27 \pm 0,01$	0,98	1,73

Fonte: Valandro et al., 2017.

O maior tempo de vida de fluorescência pode ser atribuído aos monômeros de ICY, enquanto que o segundo componente, tem um valor de vida curto, pode ser atribuído a espécies de emissões de agregados J (Kometani et al., 2000). A intensidade de fluorescência e o tempo de vida dos monômeros ICY diminuem com o aumento da concentração de corante devido à formação de estruturas não fluorescentes (agregados H), que desativam a fluorescência dos monômeros. A presença de agregados gera caminhos extras de desativação, assim, um menor tempo de vida de fluorescência pode ser promovido por um processo de desativação mais rápido a partir do estado excitado por fluorescência (Martinez et al., 2005; Arbeloa et al., 2007; Valandro et al., 2015). Foi observado efeito semelhante para a Auramina O adsorvida em montmorilonitas e filmes de rodamina 6G adsorvidos na laponita.

Na Figura 3.15a encontram-se os espectros de emissão fluorescência para os híbridos de ICY/SYn-1. O espectro de emissão para 0.01% ICY/SYn-1 consiste em duas bandas centradas em 560 e 600 nm as quais correspondem aos monômeros de ICY. Apenas a emissão das espécies monoméricas foi observada na imagem de microscopia (Figura 3.15c). O tempo de vida (Figura 3.15b) e o Φ determinados para estas espécies monoméricas em SYn-1 foram de 4,16 ns e 6,9%, respectivamente.

Com o aumento da concentração para 0,1 %, a banda em 560 nm decresce e um aumento na banda em 600 nm foi observada, o que indica a formação de agregados do tipo J (Figura 4a) (Bujdak e Iyi, 2008). Este comportamento pode ser confirmado pelas imagens de microscopia de fluorescência, a qual revela dois

diferentes domínios. Os monômeros (domínios esverdeados) e os agregados J (domínios alaranjados) podem ser distinguidos claramente por suas cores na imagem (Figura 3.15d). O aumento da concentração de ICY também acarreta em uma mudança bastante significativa nos tempos de vida de fluorescência (Tabela 3.4). Os tempos de vida do componente curto tornou-se mais rápido (de 0,63 ns para 0,37 ns) quando a concentração de ICY aumentou de 0,1 % para 1%. Esta redução no componente curto é um indicativo de um estado superradiante, que é uma evidência da formação de agregados do tipo J. (Demir et al., 2009). Como observado para os híbridos de IVY/Lap, a presença de agregados do tipo H em altas concentrações de ICY adsorvidos na SYn-1 promoveu tempos de vida mais curtos para os monômeros.

Figure 3.15. ICY incorporada em SYn-1: (a) espectros de emissão de fluorescência com $\lambda_{exc}=490$ nm e fendas em 5 nm, (b) decaimentos de fluorescência para 0,01% e 1% de ICY/Lap e (c) imagens de microscopia de fluorescência confocal com excitação em 488 nm para 0,01% ICY, (d) 0, 1% of ICY e (e) 1% of ICY.

Fonte: Adaptado de Valandro et al., 2017

Em 1% de ICY adsorvido em SYn-1, a emissão alaranjada dos agregados foi predominante na Figura 4e e uma domínio avermelhado pode ser observados. O

espectro de fluorescência deste domínio avermelhado mostrou uma banda de emissão centrada em 640 nm. De acordo com Demir e colaboradores (Demir et al., 2009), a natureza desta banda de emissão é devido a formação de diferentes tipos de falhas de empilhamento das moléculas ou defeitos no arranjo molecular em altas concentrações de corante. Para as moléculas de ICY adsorvidas em SWy-1 e SAz-1 não foi possível medir os tempos de vida de emissão de fluorescência devido a baixa intensidade de fluorescência. Este comportamento é devido ao fato das montmorilonitas SAz-1 e SWy-1 serem naturalmente produzidas, contendo assim, ferro na forma de Fe_3O_3 . Os cátions de Fe^{3+} são conhecidos por agirem como eficientes supressores de estado singlete excitado das moléculas de corantes. (Shichi e Takagi, 2000). Para estas argilas, a emissão de fluorescência foi baixa e pode ser detectada apenas por microscopia de fluorescência.

As Figuras 3.16a e 3.16b mostram as imagens de microscopia para 0,1% ICY/SAz-1 e 0,1 % ICY/SWy-1, respectivamente. Para ICY adsorvida em SAz-1, pode ser observado uma fraca emissão atribuída a presença de monômeros e agregados do tipo J. No caso das moléculas de ICY em SWy-1, a fraca emissão foi relacionada apenas aos monômeros.

Figura 3.16. Micrografias de fluorescência confocal ($\lambda_{\text{exc}} = 488 \text{ nm}$) para (a) 0,1 % ICY/SAz-1 e (b) 0,1 % ICY/SWy-1.

Fonte: Valandro et al., 2017

As Figuras 3.17a e 3.17b mostram os padrões de DRX para SAz-1, SWy-1 e seus híbridos ICY. Os valores de espaçamento basal para estas argilas e seus respectivos híbridos são mostrados na Tabela 3.5. As argilas SAz-1 e SWy-1 exibem um pico de reflexão a $2\theta = 6,9^\circ$ e $2\theta = 7,6^\circ$, respectivamente. Estes picos de reflexão

correspondem a um espaçamento basal (d) de 12,9 Å para SAz-1 e 11,6 Å para SWy-1.

Figure 3.17. Padrões de difração de raios-X para as argilas e ICY/argilas.

Fonte: Valandro et al., 2017

Tabela 3.5. Espaçamento interlamelar para as argilas e ICY/argilas.

Argila	d (Å)					
	0 wt%	0,01 wt%	0,1 wt%	1 wt%	5 wt%	10 wt%
SAz-1	12,9	13,2	12,8	13,1	13,7	14,8
SWy-1	11,6	11,4	11,5	12,3	12,4	13,5
SYn-1	11,3	11,4	11,4	11,4	11,5	11,9
Laponita	14,9	14,2	14,7	15,7	15,3	15,1

Fonte: Valandro et al., 2017

Para os híbridos ICY/SAz-1 e ICY/SWy-1, observou-se aumento do espaçamento basal com um aumento na concentração de ICY, mostrando que a

adsorção do corante ocorre não apenas na superfície externa, mas também na região interlamelar destas argilas. O espaçamento basal para ICY/SYn-1 e ICY/Lap permaneceu inalterado comparado as ao das argilas puras. No entanto, observou-se uma diminuição da intensidade do sinal $d(001)$ com o aumento da concentração de ICY (Figura 3.17c e 3.17d), sugerindo que a adsorção de ICY nestas argilas promoveu uma delaminação parcial de camadas, aumentando a área disponível para o ICY adsorção.

Para aplicações tais como em fotônica, a incorporação de um composto num material hospedeiro em estado sólido em geral não deve apenas aumentar as propriedades fotofísicas do corante, mas também melhorar a termoestabilidade. As propriedades térmicas dos híbridos ICY-argilas foram verificadas por análise termogravimétrica. As curvas TGA foram obtidas para argilas puras, ICY e para os híbridos contendo 10% de ICY. Os dados TGA/DTG obtidos para o ICY pura sob atmosfera de nitrogênio (Figura 3.18) mostraram que não houve perda de massa abaixo de 200°C e observou-se uma perda drástica de massa a 276°C, associada à decomposição das moléculas.

Figura 3.18. Curva TGA/DTG para ICY.

Fonte: Adaptado de Valandro et al., 2017.

As Figuras 3.19a-d mostram as curvas TGA/DTG para argilas SWy-1, SYn-1, SAz-1 e Laponita e seus respectivos híbridos ICY/argila. Para todas as argilas observou-se duas perdas de massa: (i) em temperaturas baixas (<120°C), um pico nas curvas DTG foi observado e pode ser atribuído à eliminação de água

superficialmente adsorvida; (ii) e uma perda de massa em temperaturas acima de 550°C, devido a desidroxilação das argilas (Xie et al., 2001).

Figura 3.19. Curvas TGA/DTG para (a) SWy-1 e 10% ICY/SWy-1; (b) SAz-1 e 10% ICY/SAz-1; (c) SYn-1 e 10% ICY/SYn-1 e (d) Lap e 10% ICY/Lap.

Fonte: Adaptado de Valandro et al., 2017.

Analogamente às argilas puras, as duas etapas atribuídos à dessorção da água e desidroxilação foram observados para todos os híbridos contendo 10% ICY. Além disso, foram detectadas duas novas perdas de massa nas curvas TGA/DTG na faixa de 200-550 °C para os híbridos preparados com SWy-1, SAz-1 e SYn-1. Foi atribuído que a presença do primeiro pico entre 230-250 °C como um indicativo da presença de moléculas orgânicas fisiossorvidas ou interagindo por ligação de hidrogênio, quer na superfície externa ou nas bordas das lamelas. A segunda perda de massa em torno de 370-380 °C pode ser atribuída às moléculas de corante intercaladas nas camadas de argila (Ramachandran et al., 1961; Esposito et al., 2010).

Para o híbrido de ICY/Lap um único pico em 355 °C foi observado na curva DTG (Figura 3.19d). Esse pico está relacionado a moléculas de corante localizadas em um novo ambiente. As partículas de laponita podem ser associar, criando este ambiente entre as folhas de argila, onde as moléculas ICY podem ser mantidas (Cione et al., 1998). Isto pode ocorrer durante o processo de preparação do híbrido com uma concentração de corante mais elevada.

A quantidade de ICY adsorvida na superfície externa e intercalada nas camadas de argila foi estimada pelas curvas TGA (Tabela 3.6) (Cavallaro et al., 2015). Comparando os resultados para 10% ICY/argilas, pode-se supor que uma maior quantidade de ICY foi intercalada nas galerias SWy-1. Estas últimas conclusões estão de acordo com os resultados da DRX.

Tabela 3.6. Quantidade de ICY adsorvida nas argilas.

Amostra	ICY (wt%)	
	Superfícies externas	Região interlamelar
10% ICY/SAz-1	6,2	3,6
10% ICY/SWy-1	5,6	4,1
10%ICY/SYn-1	6,9	2,3

Fonte: Valandro et al., 2017.

3.5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas as propriedades fotofísicas de híbridos de Auramina O/argila e 1,1'-dietil-2,4'-cianina/argila no estado sólido. Para todas as argilas estudadas, foi possível observar a formação de agregados do tipo H do corante Auramina com o aumento da sua concentração. A formação de agregados H foi favorecida nas argilas SYn-1 e SAz-1, que apresentam maior densidade de carga. A adsorção do corante ocorreu predominantemente na superfície externa das argilas SAz-1 e SYn-1. Para a argila SWy-1, os dados de UV-Vis e de fluorescência sugeriram a presença de agregados do tipo J e H. AuO penetrou nas regiões interlamelares da argila SWy-1. Quando Auramina O está nas regiões interlamelares da argila, a rotação de seus anéis fenila é restrita, diminuindo a taxa de conversão interna, aumentando assim a emissão de fluorescência.

Para os híbridos de isocianina, em baixas concentrações de corante, agregados-H foram observados para SWy-1 e Laponita, enquanto agregados do tipo H foram predominantes para argilas SAz-1 e SYn-1. O aumento da concentração de ICY levou a formação de agregados do tipo H para todas as argilas. Os híbridos ICY-Lap e ICY-SYn-1 mostraram duas bandas emissivas com dois valores de tempo de vida distintos, devido à presença de monômeros e J-agregados. No entanto, para ICY adsorvida em SWy-1 e SAz-1, não foi possível determinar a emissão de fluorescência devido ao alto teor de ferro nessas argilas, o que atua como um inibidor eficiente do estado singlete excitado das moléculas de corante. Para concentrações elevadas de corante, as moléculas de ICY intercalaram nas regiões intercamadas de SWy-1, SAz-1 e SYn-1. No caso de Laponita, as moléculas de ICY adsorveram-se na superfície externa da camada. Estes resultados indicam que as ICY/argilas, em particular ICY-SYn-1 e ICY-Lap, são materiais híbridos promissores para aplicações ópticas devido às propriedades de luminescência.

REFERENCIAS

ALBERT, I. D. L.; MARKS, T. J.; RATNER, M. A. Rational design of molecules with large hyperpolarizabilities. Electric field, solvent polarity, and bond length alternation effects on merocyanine dye linear and nonlinear optical properties. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 23, p. 9714-9725, 1996.

ARBELOA, F. L.; MARTINEZ, V. M.; ARBELOA, T.; ARBELOA, I. L. Photoresponse and anisotropy of rhodamine dye intercalated in ordered clay layered films. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 8, n. 2, p. 85-108, 2007.

BERNARDINO, N. D.; BROWN-XU, S.; GUSTAFSON, T. L.; DE FARIA, D. L. A. Time-Resolved Spectroscopy of Indigo and of a Maya Blue Simulant. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 120, n. 38, p. 21905-21914, 2016.

BOHAC, P.; CZIMEROVA, A.; BUJDAK, J. Enhanced luminescence of 3,3'-diethyl-2,2'-thiacyanine cations adsorbed on saponite particles. **Applied Clay Science**, v. 127, p. 64-69, 2016.

BUDAK, J.; IYI, N. Visible spectroscopy of cationic dyes in dispersions with reduced-charge montmorillonites. **Clays and Clay Minerals**, v. 50, n. 4, p. 446-454, 2002.

BUJDAK, J. Effect of the layer charge of clay minerals on optical properties of organic dyes. A review. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1-4, p. 58-73, 2006.

BUJDAK, J. Hybrid systems based on organic dyes and clay minerals: Fundamentals and potential applications. **Clay Minerals**, v. 50, n. 5, p. 549-571, 2015.

BUJDAK, J.; IYI, N. Spectral properties and structure of the J-aggregates of pseudoisocyanine dye in layered silicate films. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 326, n. 2, p. 426-432, 2008.

BUJDAK, J.; IYI, N.; FUJITA, T. Aggregation and stability of 1,1'-diethyl-4,4'-cyanine dye on the surface of layered silicates with different charge densities. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 207, n. 1-3, p. 207-214, 2002.

BUJDAK, J.; IYI, N.; HROBARIKOVA, J.; FUJITA, T. Aggregation and decomposition of a pseudoisocyanine dye in dispersions of layered silicates. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 247, n. 2, p. 494-503, 2002.

BUJDAK, J.; JURECEKOVA, J.; BUJDAKOVA, H.; LANG, K.; SERSEN, F. Clay Mineral Particles As Efficient Carriers of Methylene Blue Used for Antimicrobial Treatment. **Environmental Science & Technology**, v. 43, n. 16, p. 6202-6207, 2009.

CAVALLARO, G.; LAZZARA, G.; MILIOTO, S.; PARISI, F. Hydrophobically Modified Halloysite Nanotubes as Reverse Micelles for Water-in-Oil Emulsion. **Langmuir**, v. 31, n. 27, p. 7472-7478, 2015.

CIONE, A. P. P.; NEUMANN, M. G.; GESSNER, F. Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays - III. Mixed dye aggregates on SWy-1 and Laponite. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 198, n. 1, p. 106-112, 1998.

CZIMEROVA, A.; BUJDAK, J.; DOHRMANN, R. Traditional and novel methods for estimating the layer charge of smectites. **Applied Clay Science**, v. 34, n. 1-4, p. 2-13, 2006.

DEMIR, M. M.; OZEN, B.; OZCELIK, S. Formation of Pseudoisocyanine J-Aggregates in Poly(vinyl alcohol) Fibers by Electrospinning. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n. 34, p. 11568-11573, 2009.

DUQUE-REDONDO, E.; MANZANO, H.; EPELDE-ELEZCANO, N.; MARTINEZ-MARTINEZ, V.; LOPEZ-ARBELOA, I. Molecular Forces Governing Shear and Tensile Failure in Clay-Dye Hybrid Materials. **Chemistry of Materials**, v. 26, n. 15, p. 4338-4345, 2014.

DUXBURY, D. F. The Photochemistry and Photophysics of Triphenylmethane Dyes in Solid and Liquid-Media. **Chemical Reviews**, v. 93, n. 1, p. 381-433, 1993.

ESPOSITO, A.; RACCURT, O.; CHARMEAU, J. Y.; DUCHET-RUMEAU, J. Functionalization of Cloisite 30B with fluorescent dyes. **Applied Clay Science**, v. 50, n. 4, p. 525-532, 2010.

FERREIRA, A. U. C.; POLI, A. L.; GESSNER, F.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Interaction of Auramine O with montmorillonite clays. **Journal of Luminescence**, v. 136, p. 63-67, 2013.

FERREIRA, L. F. V.; GARCIA, A. R.; FREIXO, M. R.; COSTA, S. M. B. Photochemistry on Surfaces - Solvent Matrix Effect on the Swelling of Cellulose - an

Emission and Absorption Study of Adsorbed Auramine-O. **Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions**, v. 89, n. 12, p. 1937-1944, 1993.

FISCHER, D.; CASERI, W. R.; HAHNER, G. Orientation and electronic structure of ion exchanged dye molecules on mica: An X-ray absorption study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 198, n. 2, p. 337-346, 1998.

GEHLEN, M. H.; PEREIRA, R. V.; GALLAS, M. R.; COSTA, T. M. H.; STEFANI, V. Time-resolved fluorescence spectroscopy of cationic dyes incorporated in silica matrix by high pressure compaction. **Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry**, v. 181, n. 2-3, p. 147-151, 2006.

GESSNER, F.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G. Time-Dependent Spectrophotometric Study of the Interaction of Basic-Dyes with Clays .1. Methylene-Blue and Neutral Red on Montmorillonite and Hectorite. **Langmuir**, v. 10, n. 10, p. 3749-3753, 1994.

HAHNER, G.; MARTI, A.; SPENCER, N. D.; CASERI, W. R. Orientation and electronic structure of methylene blue on mica: A near edge x-ray absorption fine structure spectroscopy study. **Journal of Chemical Physics**, v. 104, n. 19, p. 7749-7757, 1996.

HASEGAWA, R.; SUGIMURA, T.; SUZAKI, Y.; SHINDO, Y.; KITAHARA, A. Microviscosity in Water Pool of Aerosol-Ot Reversed Micelle Determined with Viscosity-Sensitive Fluorescence Probe, Auramine-O, and Fluorescence Depolarization of Xanthene Dyes. **Journal of Physical Chemistry**, v. 98, n. 8, p. 2120-2124, 1994.

IWASAKI, M.; KITA, M.; ITO, K.; KOHNO, A.; FUKUNISHI, K. Intercalation characteristics of 1,1'-diethyl-2,2'-cyanine and other cationic dyes in synthetic saponite: Orientation in the interlayer. **Clays and Clay Minerals**, v. 48, n. 3, p. 392-399, 2000.

JACOBS, K. Y.; SCHOONHEYDT, R. A. Spectroscopy of methylene blue-smectite suspensions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 220, n. 1, p. 103-111, 1999.

JAMES, T. H.; MEES, C. E. K. **The theory of the photographic process**. New York: Macmillan, 1966.

KASHA, M.; RAWLS, H. R.; ASHRAF EL-BAYOUMI, M. The exciton model in molecular spectroscopy. **Pure and Applied Chemistry**, v. 11, n. 3-4, p. 371–392, 1965.

KOHNO, Y.; KINOSHITA, R.; IKOMA, S.; YODA, K.; SHIBATA, M.; MATSUSHIMA, R.; TOMITA, Y.; MAEDA, Y.; KOBAYASHI, K. Stabilization of natural anthocyanin by intercalation into montmorillonite. **Applied Clay Science**, v. 42, n. 3-4, p. 519-523, 2009.

KOMETANI, N.; NAKAJIMA, H.; ASAMI, K.; YONEZAWA, Y.; KAJIMOTO, O. Luminescence properties of the mixed J-aggregate of two kinds of cyanine dyes in layer-by-layer alternate assemblies. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, n. 41, p. 9630-9637, 2000.

LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay Mineral Organic Interactions. In: BERGAYA, F.; THENG, B. K. G., *et al* (Ed.). **Handbook of Clay Science**. Amsterdam: Elsevier, v.1, 2006. cap. 7.3 p.309–377.

LIDZEY, D. G.; TARTAKOVSKII, A. I.; EMAM-ISMAIL, M.; SKOLNICK, M. S.; WALKER, S. Enhanced Raman scattering in a strongly coupled microcavity containing J-aggregates. **Synthetic Metals**, v. 127, n. 1-3, p. 151-154, 2002.

LU, L. D.; JONES, R. M.; MCBRANCH, D.; WHITTEN, D. Surface-enhanced superquenching of cyanine dyes as J-aggregates on Laponite clay nanoparticles. **Langmuir**, v. 18, n. 20, p. 7706-7713, 2002.

MADHAVAN, D.; PITCHUMANI, K. Reactions in clay media: photooxidation of sulfides by clay-bound methylene blue. **Tetrahedron**, v. 57, n. 39, p. 8391-8394, 2001.

MALL, I. D.; SRIVASTAVA, V. C.; KUMAR, G. V. A.; MISHRA, I. M. Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. **Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 278, n. 1-3, p. 175-187, 2006.

MALLAKPOUR, S.; DINARI, M.; HADADZADEH, H. Insertion of fluorophore dyes between Cloisite Na⁺ layered for preparation of novel organoclays. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 77, n. 1-4, p. 463-470, 2013.

MARTINEZ, V. M.; ARBELOA, F. L.; PRIETO, J. B.; ARBELOA, I. L. Characterization of rhodamine 6G aggregates intercalated in solid thin films of laponite clay. 2 -

Fluorescence spectroscopy. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, n. 15, p. 7443-7450, 2005.

MARTINEZ, V. M.; ARBELOA, F. U.; PRIETO, J. B.; LOPEZ, T. A.; ARBELOA, I. L. Characterization of supported solid thin films of laponite clay. Intercalation of rhodamine 6G laser dye. **Langmuir**, v. 20, n. 14, p. 5709-5717, 2004.

MCHEDLOVPETROSSYAN, N. O.; SHAPOVALOV, S. A.; KOVAL, V. L.; SHAKHVERDOV, T. A.; BOCHKARYOV, Y. A. The Surfactant-Induced Formation of J-Aggregates and H-Aggregates in Aqueous Pseudoisocyanine Solutions. **Dyes and Pigments**, v. 19, n. 1, p. 33-40, 1992.

MENEGUSSI, L. R.; VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G. Behaviour of Pseudoisocyanine in Macromolecular and Hydrotropic Solutions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 25, n. 8, p. 1455-1461, 2014.

MISHRA, A.; BEHERA, R. K.; BEHERA, P. K.; MISHRA, B. K.; BEHERA, G. B. Cyanines during the 1990s: A review. **Chemical Reviews**, v. 100, n. 6, p. 1973-2011, 2000.

MIYAMOTO, N.; KAWAI, R.; KURODA, K.; OGAWA, M. Adsorption and aggregation of a cationic cyanine dye on layered clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 16, n. 3-4, p. 161-170, 2000.

MWALUPINDI, A. G.; RIDEAU, A.; AGBARIA, R. A.; WARNER, I. M. Influence of Organized Media on the Absorption and Fluorescence-Spectra of Auramine-O Dye. **Talanta**, v. 41, n. 4, p. 599-609, 1994.

NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C.; GESSNER, F. Time-dependent spectrophotometric study of the interaction of basic dyes with clays .2. Thionine on natural and synthetic montmorillonites and hectorites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 177, n. 2, p. 495-501, 1996.

OGAWA, M.; KAWAI, R.; KURODA, K. Adsorption and aggregation of a cationic cyanine dye on smectites. **Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 40, p. 16218-16221, 1996.

OGAWA, M.; SOHMIYA, M.; WATASE, Y. Stabilization of photosensitizing dyes by complexation with clay. **Chemical Communications**, v. 47, n. 30, p. 8602-8604, 2011.

PEREIRA, R. V.; GEHLEN, M. H. Spectroscopy of auramine fluorescent probes free and bound to poly(methacrylic acid). **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 13, p. 6537-6542, 2006.

PROSPOSITO, P.; ZHANG, H.; GLASBEEK, M. Ultrafast dynamics of Auramine O in composite films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 60, n. 3, p. 347-351, 2011.

RAMACHANDRAN, V. S.; GARG, S. P.; KACKER, K. P. Mechanism of Thermal Decomposition of Organo-Montmorillonites. **Chemistry & Industry**, n. 23, p. 790-792, 1961.

RIELA, S.; MASSARO, M.; COLLETTI, C. G.; BOMMARITO, A.; GIORDANO, C.; MILIOTO, S.; NOTO, R.; POMA, P.; LAZZARA, G. Development and characterization of co-loaded curcumin/triazole-halloysite systems and evaluation of their potential anticancer activity. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 475, n. 1-2, p. 613-623, 2014.

SATO, N.; FUJIMURA, T.; SHIMADA, T.; TANI, T.; TAKAGI, S. J-aggregate formation behavior of a cationic cyanine dye on inorganic layered material. **Tetrahedron Letters**, v. 56, n. 22, p. 2902-2905, 2015.

SCHOONHEYDT, R. A. Functional hybrid clay mineral films. **Applied Clay Science**, v. 96, p. 9-21, 2014.

SCHUBERT, M.; LEVINE, A. A Qualitative Theory of Metachromasy in Solution. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 16, p. 4197-4201, 1955.

SEVILLA, P.; GARCIA-BLANCO, F.; GARCIA-RAMOS, J. V.; SANCHEZ-CORTES, S. Aggregation of antitumoral drug emodin on Ag nanoparticles: SEF, SERS and fluorescence lifetime experiments. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 11, n. 37, p. 8342-8348, 2009.

SHICHI, T.; TAKAGI, K. Clay minerals as photochemical reaction fields. **Journal of Photochemistry and Photobiology C-Photochemistry Reviews**, v. 1, p. 17, 2000.

TAKAGI, K.; SHICHI, T. Photophysics and photochemistry in clay minerals. In: RAMAMURTHY, V. e SCHANZE, K. S. (Ed.). **Solid state and surface photochemistry**. New York: Marcel Dekker, v.5, 2000. cap. 2, p.328.

TSUKAMOTO, T.; SHIMADA, T.; TAKAGI, S. Unique Photochemical Properties of p-Substituted Cationic Triphenylbenzene Derivatives on a Clay Layer Surface. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 6, p. 2774-2779, 2013.

TSUKAMOTO, T.; SHIMADA, T.; TAKAGI, S. Photophysical Properties and Adsorption Behaviors of Novel Tri-Cationic Boron(III) Subporphyrin on Anionic Clay Surface. **Acs Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 11, p. 7522-7528, 2016.

VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; CORREIA, T. F. A.; LOMBARDO, P. C.; SCHMITT, C. C. Photophysical Behavior of Isocyanine/Clay Hybrids in the Solid State. **Langmuir**, v. 33, n. 4, p. 891-899, 2017.

VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C. Photophysics of Auramine O adsorbed on solid clays. **Journal of Luminescence**, v. 161, p. 209-213, 2015.

VANOSS, C. J.; GIESE, R. F. The Hydrophilicity and Hydrophobicity of Clay-Minerals. **Clays and Clay Minerals**, v. 43, n. 4, p. 474-477, 1995.

WRIGHT, A. C.; GRANQUIS.WT; KENNEDY, J. V. Catalysis by Layer Lattice Silicates .1. Structure and Thermal Modification of a Synthetic Ammonium Dioctahedral Clay. **Journal of Catalysis**, v. 25, n. 1, p. 65-&, 1972.

WURTHNER, F.; KAISER, T. E.; SAHA-MOLLER, C. R. J-Aggregates: From Serendipitous Discovery to Supramolecular Engineering of Functional Dye Materials. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 50, n. 15, p. 3376-3410, 2011.

XIE, W.; GAO, Z. M.; LIU, K. L.; PAN, W. P.; VAIA, R.; HUNTER, D.; SINGH, A. Thermal characterization of organically modified montmorillonite. **Thermochimica Acta**, v. 367, p. 339-350, 2001.

YAMAOKA, K.; MATSUOKA, Y.; MIURA, M. Spectral Studies of Organic Dyes .3. Diffuse Reflectance Spectra of Metachromatic Dyes - Existence of a Long Wavelength Band in Solid States. **Journal of Physical Chemistry**, v. 78, n. 10, p. 1040-1041, 1974.

YAO, H.; DOMOTO, K.; ISOHASHI, T.; KIMURA, K. In situ detection of birefringent mesoscopic H and J aggregates of thiacyanocyanine dye in solution. **Langmuir**, v. 21, n. 3, p. 1067-1073, 2005.

SÚMULA CURRICULAR

Dados pessoais.

Endereço: Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, 13560-970 São Carlos SP, Brasil

e-mail: silvano@iqsc.usp.br / silvanovalandro@gmail.com

Telefone: +55 16 3373 9935

Educação

Março de 2011 a Fevereiro de 2013. Mestre em Ciência, ênfase em Físico-Química.
Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP.

Título: Polimerização Fotoiniciada e Degradação Foto-oxidativa de Nanocompósitos de Poli(metacrilato de metila) argilas organofílicas.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Carla Cristina Schmitt Cavalheiro

Fevereiro de 2007 a Dezembro de 2010 Bacharel em Química
Universidade do Centro Oeste, Guarapuava, PR.
Título: Preparação, caracterização e estudos eletroquímicos de eletrodos a base de carbono cerâmico.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Toshio Fujiwara

Artigos publicados em periódicos

1. VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; CORREIA, T. F. A.; LOMBARDO, P. C.; SCHMITT, C. C. Photophysical Behavior of Isocyanine/Clay Hybrids in Solid State. *Langmuir*, v. 33, p. 891-899, **2017**.
2. GONÇALVES, J. L. S; VALANDRO, POLI, A. L; SCHMITT, C. C. Influence of clay minerals on curcumin properties: stability and singlet oxygen generation. *Journal of Molecular Structure*, v. 1143, p. 1-7, **2017**.
3. NANDI, L. G.; NICOLETI, C. R, MARINI, V. G.; BELLETTINI, I. C.; VALANDRO, S. R.; CAVALHEIRO, C. C. MACHADO, V. Optical Devices for the Detection of Cyanide in Water Based on Ethyl (hydroxyethyl) cellulose Functionalized with Perichromic Dyes. *Carbohydrate Polymers*, v. 157, p. 1548-1556, **2017**.
4. VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; VENÂNCIO, T; PINA, J.; MELO, J.S.S.; BURROWS, H.D.; SCHMITT, C. C. A novel biopolymeric photoinitiator based on chitosan and thioxanthone derivative: Synthesis, characterization and efficiency in photopolymerization. *Journal of Photochemistry and Photobiology: Chemistry*, v. 327 p. 15-20, **2016**.
5. GONÇALVES, J. L. S; VALANDRO, S. R., WU, H.-F.; LEE, Y.-H.; METTRA, B.; MONNEREAU, C; CAVALHEIRO, C. C. S.; MAULE, A.; CHIH-LANG LIN, C-L.; FOCSAN, M.; BALDECK, P. L. 3D Printing Natural Organic Materials by Photochemistry, *Proceedings of SPIE*, v. 9745, p. 97450E1-97450E7, **2016**.
6. FECCHIO, B. D.; VALANDRO, S. R.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C.S. Thermal decomposition of polymer/montmorillonite nanocomposites synthesized in situ on a clay surface. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 27, p 278-284, **2016**.
7. VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C. Photophysics of Auramine O adsorbed on solid clays. *Journal of Luminescence*, v.161, p.209-213, **2015**.
8. VALANDRO, S. R.; LOMBARDO, P. C.; POLI, A. L.; HORN JR, M. A.; NEUMANN, M. G.; CAVALHEIRO, C. C. S. Thermal properties of poly (methyl methacrylate)/ organomodified montmorillonite nanocomposites obtained by in situ photopolymerization. *Materials Research*, v.17, p.265-270, **2014**.

9. MENEGUSSI, L. R.; VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; SCHMITT, C. C.; NEUMANN, M. G. Behaviour of Pseudoisocyanine in Macromolecular and Hydrotropic Solutions. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v.25, p.1455-1461, **2014**.
10. VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; NEUMANN, M. G.; SCHMITT, C. C. Organomontmorillonite/poly(methyl methacrylate) nanocomposites prepared by in situ photopolymerization. Effect of the organoclay on the photooxidative degradation. *Applied Clay Science*, v.85, p.19-24, **2013**.
11. VALANDRO, S. R.; LOMBARDO, P. C.; POLI, A. L.; SAKODA, C. E.; CAVALHEIRO, C. C. S. Effect of Hydrocarbon Chain Length Surfactants on Particle Size of SWy-1 Montmorillonite Suspensions. *International Journal of Basic & Applied Sciences*, v.13, p.1-6, **2013**.
12. MÓDOLO, M. L.; VALANDRO, S. R.; PESSOA, C. A.; FUJIWARA, S. T. Carbon Ceramic Electrodes Obtained By Basic Catalysis Of Sol-Gel Process. *Electrochimica Acta*, p.783-790, **2013**.

Capítulos de livro

HIRAI, A. N. S.; VALANDRO, S. R.; LOMBARDO, P. C.; SCHMITT, C. C. Photopolymerization kinetics of PHEMA/Montmorillonite nanocomposites. *Iniciação Científica e Tecnologia: o jovem pesquisador em ação IV*. São Carlos: CETEPE/EESC/USP, **2014**, p. 1-469.

Outras informações

Estágio acadêmico na *École Normale Supérieure de Lyon, Lyon, France*. 15 de Novembro a 14 Dezembro de 2014 e de 11 de maio a 12 de julho de 2015.

Supervisor: Dr. Patrice Baldeck(baldeck@ujf-grenoble.fr)

Financiado por Project BIOMOLEC 247544

Estágio acadêmico na *University of Coimbra, Coimbra, Portugal*. de 01 de outubro da 14 de novembro de 2014.

Supervisor: Prof. Dr. Hugh Burrows (burrows@ci.uc.pt)

Financiado por Santander International Mobility Program