UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICO-QUÍMICA

**FOTOQUÍMICA E FOTOFÍSICA DE ORGANOBORANO EM
SISTEMA DE POLIMERIZAÇÃO**

Willy Glen Santos

Tese apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos, da
Universidade de São Paulo, para
obtenção do Título de Doutor em
Ciências (Físico-química)

Orientador: Prof. Dr. Miguel Guillermo Neumann

São Carlos

2012

Exemplar Revisado

O exemplar original encontra-se disponível no
Serviço de Pós-Graduação do IQSC-USP.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, que nunca me falta.

Ao Prof. Miguel Guillermo Neumann e à Prof.^a Carla C. Schmitt Cavalheiro, pela orientação, confiança, oportunidade e amizade.

Ao Prof. Hugh Douglas Burrows, pela oportunidade de estágio em Portugal, na Universidade de Coimbra, no grupo de fotoquímica.

Aos Amigos do Grupo de Fotoquímica, pelos cafés e apoio durante o trabalho.

Aos Amigos que não se encontram na Universidade.

À Capes, pela bolsa concedida e oportunidade de realizar uma parte dos meus estudos no exterior.

Aos meus pais Adão e Penha pelo amor e incentivo à minha carreira acadêmica.

À Lhanna e à Kenia pela amizade e amor da vida toda.

À Ana Paula (Maquinha) pela felicidade e grande amor que me enche a vida.

Ao Frederico e Mila que também são minha família.

SUMÁRIO

RESUMO.....	iv
ABSTRACT	v
LISTA DE FIGURAS.....	vi
LISTA DE TABELAS	xi
LISTA DE EQUAÇÕES	xii
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xiv
LISTA DE SÍMBOLOS	xv
I. INTRODUÇÃO	17
I.1. Polímeros.....	18
I.1.1. Polimerização de monômeros vinílicos via mecanismo radicalar	19
I.1.2. Cinética de polimerização.....	22
I.1.3. Mecanismo de Foto-iniciadores de polimerização.....	23
I.2. Corantes como iniciadores de polimerização	25
I.2.1. Supressão e constante de difusão.....	28
I.2.2. Rendimento quântico de fotodescoloramento.....	30
I.3. Sistemas fotoiniciadores na presença de dois componentes	32
I.4. Sistemas foto-iniciadores incluindo Sal de iodônio	33
I.5. Química de boranos.....	35
I.5.1. Estrutura e configuração eletrônica	35
I.5.2. Estudos de boranos em processos de polimerização.....	37
II. OBJETIVOS	38
III. PARTE EXPERIMENTAL	40
III.1. Reagentes utilizados.....	41
III.2. Purificação dos reagentes.....	42
III. 3. Equipamentos.....	43
III.3.1 Fotólise por pulso de laser.....	45
III.3.2. Espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (EPR)	46
III.4. Metodologia	48
III.4.1 Fotopolimerização acompanhada por FTIR-ATR	48
III.4.2 Fotopolimerização acompanhada por Foto-DSC.....	49
III.4.3 Cinética de Fotodescoloramento.....	50

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
IV.1. Fotofísica e fotoquímica dos componentes isolados.....	53
IV.1.1. Estudo do corante Safranina	53
IV.1.1.1 Absorção eletrônica e fluorescência estacionária	53
IV.1.1.2 Correlação entre solvatação e os processos fotofísicos	55
IV.1.1.3 Rendimento quântico de fluorescência.....	57
IV.1.1.4 Identificação e estudo cinético de espécies transientes	59
IV.1.2 Estudo do organoborano 2APB.....	62
IV.1.2.1 Absorção eletrônica, fosforescência e fluorescência estacionária ..	62
IV.1.2.2 Rendimento quântico de fluorescência.....	67
IV.1.2.4 Absorção de transientes	70
IV.1.2.5 Decaimento de transientes	73
IV.1.2.6 Formação de transientes na presença de oxigênio	76
IV.1.2.8 Mecanismo fotoquímico do 2APB via fotólise.....	78
IV.1.3 Estudo do organoborano TPhB.....	79
IV.1.3.1 Absorção eletrônica e fluorescência estacionária	79
IV.1.3.2 Decaimentos de fluorescência	82
IV.1.3.3 Estudo cinético e identificação de transientes	84
IV.1.3.4 Mecanismo fotoquímico do TPhB via fotólise	88
IV.1.4. Estudo do sal de difeniliodônio (DPIC).....	89
IV.1.4.1 Absorção eletrônica, fosforescência e fluorescência estacionária ..	90
IV.1.4.2 Identificação e estudo cinético de transientes.....	91
IV.1.5 Determinação das constantes fotoquímicas do 2APB e TPhB.....	94
IV.2. Sistemas binários (corante/co-iniciador) e ternários (corante/co-iniciador/sal).....	97
IV.2.1 Estudo dos sistemas químicos: Saf/TEA e Saf/TEA/DPIC	97
IV.2.1.1 Fluorescência estacionária da Safranina na presença de TEA.....	97
IV.2.1.2 Influência da força iônica	99
IV.2.1.3 Fotodescoloramento da Safranina na presença de TEA e DPIC ..	100
IV.2.1.4 Fotodescoloramento dos sistemas na presença de monômero.....	102
IV.2.2 Estudo dos sistemas: Saf/2APB e Saf/2APB/DPIC	104
IV.2.2.1 2APB no Comportamento Fotoquímico da Safranina	104
IV.2.2.2 Espectro de transiente da Safranina e 2APB	107
IV.2.2.3 Fotoquímica da Safranina na presença de 2APB.....	111
IV.2.2.4 Influência do monômero HEMA na Fotoquímica do 2APB	112
IV.2.2.5 Influência do DPIC na fotoquímica do 2APB	112
IV.2.2.6 Fotodescoloramento da Safranina na presença de 2APB	113
IV.2.2.7 Fotodescoloramento da Safranina na presença de 2APB e DPIC.	119
IV.2.2.8 Caracterização dos radicais	121
IV.2.2.9 Mecanismo Fotoquímico do 2APB em sistema ternário	124
IV.2.3 Estudo do sistema: Saf/TPhB.....	126
IV.2.3.1 Estudo do estado triplete da Safranina	126
IV.2.3.2 Mecanismo fotoquímico da Safranina na presença de TPhB	129

IV.3 Fotopolimerização do monômero HEMA.....	130
IV.3.1 Estudo de fotopolimerização dos sistemas	130
IV.3.2 Fotopolimerização de HEMA na presença de 2APB	136
IV.3.2.1 Efeito da temperatura.....	136
IV.3.2.2 Efeito da concentração de 2APB na velocidade	138
IV.3.2.3 Efeito do terceiro componente de polimerização (DPIC).....	140
IV.3.2.4 Rendimento quântico de iniciação.....	143
IV.3.3 Fotopolimerização de HEMA na presença de TPhB	145
IV.3.3.1 Efeito da concentração de TPhB na fotopolimerização de HEMA.....	145
IV.3.3.2 Rendimento quântico de polimerização.....	148
V. CONCLUSÕES.....	151
V.1 Influencia do solvente no processo de polimerização de dois e três componentes.	152
V.2 Fotoquímica e fotofísica do 2APB como agente de iniciação de polimerização. ...	152
V.3 Fotoquímica e fotofísica do TPhB como agente de iniciação de polimerização.....	153
VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	155

Resumo

Interações do estado fundamental e espécies transientes, formadas após fotólise e fotossensibilização de *2-ethylaminodiphenylborinate* (2APB) e *diphenylboronic anhydride* (TPhB), foram estudadas por várias técnicas. Os espectros UV mostram uma grande banda de absorção na região do Ultra-violeta. Os espectros de fluorescência mostram o aumento da intensidade de emissão, em 300 nm, que se desloca para o vermelho até 10^{-3} M. Em concentrações mais elevadas, a intensidade de emissão diminui, provavelmente devido à formação de agregados. Excitação dos organoboranos no UV, em soluções livre de oxigênio, mostram a formação de dois transientes em 300 e 360 nm. Este último, atribuído a espécie triplete, tem uma vida útil de 5 ms em etanol e é totalmente suprimida na presença de oxigênio. A banda em 300 nm não é afetada por oxigênio, tem uma vida útil da ordem de milisegundos e corresponde a uma espécie com radical centrado no boro. O radical também pode ser obtido por transferência eletrônica do estado triplete da Safranina ao organoborano, formando a forma semi-oxidada do corante. Experimentos EPR, usando DMPO, mostram que a fotólise direta no UV de 2ABP forma o radical arilborano, seguido pela clivagem de uma ligação B-C e formação de radicais fenil. Radicais de boro são formados quando organoboranos são fotossensíveis por Safranina. Na tentativa de se estender o uso de organoboranos em sistemas de poliméricos, sais ônio foi usado para produzir mais iniciadores e melhorar a velocidade de polimerização. Na excitação visível, induzida a produzir iniciadores, o sentitizador (corante *) é oxidado pelo organoborano para formar o cátion radical correspondente (corante^{•+}) e $R_3B^{\bullet-}$. Este ânion radical pode iniciar a polimerização ou interagir com sal de ônio, resultando na liberação de uma grande quantidade de radicais que inicia a polimerização mais eficiente.

Palavras-chave: fotopolimerização, organoborano, corante, fotólise, fotossensitização

Abstract

Ground state interactions and excited states and transients formed after photolysis and photosensitization of 2-ethylaminodiphenylborinate (2APB) and diphenylboronic anhydride (TPhB) were studied by various techniques. The UV spectra show a large absorption band at UV-spectra. The fluorescence spectra show increasing emission intensity with maximum at 300 nm, which shifts to the red up to 10^{-3} M concentrations. At higher concentrations, the emission intensity decreases, probably due to the formation of aggregates. UV excitation in deaerated solutions shows the formation of two transients at 300 and 360 nm. The latter has a lifetime of 5 ms in ethanol and is totally quenched in the presence of oxygen and assigned to the triplet state of organoborane. The 300 nm peak is not affected by oxygen, has a lifetime in the order of milliseconds, and corresponds to a boron-centered radical species originated from the triplet state. The radical can also be obtained by electron transfer from triplet Safranine to the borane forming the semioxidized form of the dye. EPR experiments using DMPO show that the UV-direct photolysis of 2ABP renders initially arylboron-centered radicals followed by the cleavage of a B-C bond and formation of phenyl radicals. Similar boron radicals are formed when 2APB is photosensitized by Safranine. To extend the use of organoboranes in polymeric system, onium salts was used to produce more initiators and improve the polymerization velocity. In the visible-induced excitation to produce initiators, the sensitizer (dye^*) is oxidized by trivalent and neutral organoborane compound to form the corresponding radical cation ($\text{dye}^{\bullet+}$) and $\text{R}_3\text{B}^{\bullet-}$. This radical anion may itself initiate the polymerization or may interact with onium salt, resulting in the release of a lot of radical that can initiate the polymerization more efficiently.

Keywords: Photopolymerization, organoborane, dye, photolysis, photosensitization

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1. FORMAÇÃO DE FRAGMENTOS RADICAIS APÓS ABSORÇÃO DE FÓTON.....	23
FIGURA 2. FORMAÇÃO DE RADICAIS APÓS REAÇÃO BIMOLECULAR DE UM FOTO-INICIADOR COM UM CO-INICIADOR.	24
FIGURA 3. MECANISMO DE POLIMERIZAÇÃO PARA O SISTEMA: AMINO RADICAL/MONÔMERO.	25
FIGURA 4. DIAGRAMA DE JABLONSKI SIMPLIFICADO.....	27
FIGURA 5. PROCESSOS DE DESATIVAÇÃO DA SAFRANINA EXCITADA POR MOLÉCULAS DE SUPRESSOR.....	27
FIGURA 6. REPRESENTAÇÃO DO COMPOSTO PP-9-BBN.....	36
FIGURA 7. REPRESENTAÇÃO DE UM COMPOSTO COM GRUPO NITROXIDO.....	36
FIGURA 8. ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE HEMA ANTES E DEPOIS DA DESTILAÇÃO. (—) PRESENÇA DE HIDROQUINONA (MEHQ) ANTES DA DESTILAÇÃO, (—) AUSÊNCIA DE MEHQ DEPOIS DA DESTILAÇÃO.	43
FIGURA 9. ILUSTRAÇÃO DO SISTEMA DE IRRADIAÇÃO COM O FTIR-ATR.....	45
FIGURA 10. ESQUEMA DE UM EQUIPAMENTO DE FOTÓLISE POR PULSO DE LASER CONVENCIONAL	46
FIGURA 11. COMPONENTES BÁSICOS DE UM ESPECTRÔMETRO DE EPR.....	47
FIGURA 12. ESPECTRO DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA DA SAFRANINA, EM DIFERENTES SOLVENTES: (—)ÁGUA; (—) ETANOL; (—) 1-PROPANOL; (—) 1-BUTANOL; (—) 1-HEXANOL; (—); ETILENO GLICOL E (—) HEMA.....	53
FIGURA 13. EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA DA SAFRANINA EM DIFERENTES SOLVENTES: . (—)ÁGUA; (—) ETANOL; (—) 1-PROPANOL; (—) 1-BUTANOL; (—) 1-HEXANOL; (—) ETILENO GLICOL. $\lambda_{exc} = 525$ NM.....	54
FIGURA 14. DESLOCAMENTO DE STOKES EM FUNÇÃO DA CONSTANTE DIELETRICA E ÍNDICE DE REFRAÇÃO DOS SOLVENTES.....	55
FIGURA 15. DESLOCAMENTO DE STOKES EM FUNÇÃO DO PARÂMETRO ET(30).	57
FIGURA 16. ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE TRANSIENTES DA SAFRANINA NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE HEMA, OBTIDOS A 0,8 MS APÓS O PULSO DE LASER. $[SafH^+] = 1 \times 10^{-5}$ M. $\lambda_{exc} = 532$ NM.	59
FIGURA 17. CURVAS DE DECAIMENTO DAS ESPÉCIES DA SAFRANINA OBSERVADAS EM 400 NM E 810NM. AS CURVAS OBSERVADAS EM (C) 400 NM E (D) 650 NM SÃO DAS ESPÉCIES DE SAFRANINA NA PRESENÇA DE HEMA. $\lambda_{exc} = 532$ NM.....	60
FIGURA 18. ESPECTROS DE (A) ABSORÇÃO, (B) FLUORESCÊNCIA E (C) EXCITAÇÃO DO 2APB EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES. $\lambda_{exc} = 270$ NM, $\lambda_{em} = 310$ NM.	63
FIGURA 19. INTENSIDADE DE LUZ ESPALHADA EM FUNÇÃO DOS MÁXIMOS DE EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA E DA CONCENTRAÇÃO DE 2APB. $\lambda_{exc} = 270$ NM, $\lambda_{obs} = 310$ NM.....	64
FIGURA 20. ESPALHAMENTO DE LUZ EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE 2APB EM DIOXANO.	65

FIGURA 21. (A) ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA (—) E FOSFORESCÊNCIA (---) DO 2APB A 293 K E 77K, EM ETANOL. (B) DECAIMENTO DA EMISSÃO DE FOSFORESCÊNCIA A 77 K.	66
FIGURA 22. CURVA DE DECAIMENTO DE FLUORESCÊNCIA DO 2APB EM (■) ETANOL E (●) DIOXANO. (▲) IRF. $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ NM}$. $T = 293 \text{ K}$	69
FIGURA 23. DEPENDÊNCIA DO TEMPO DE VIDA DE FLUORESCÊNCIA COM A CONSTANTE DIELÉTRICA DO SOLVENTE.	70
FIGURA 24. ESPECTRO DE TRANSIENTE DO 2APB EM (A) ETANOL E (B) DIOXANO. $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ NM}$	71
FIGURA 25. ESPECTRO DE ABSORÇÃO T-T DO 2APB EM DIFERENTES TEMPOS DE BORBULHAMENTO DE N_2 . TEMPO DE AQUISIÇÃO DE $1 \mu\text{s}$ APÓS O PULSO DE LASER. $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ NM}$	72
FIGURA 26. DECAIMENTO DO TRANSIENTE OBSERVADO EM 300 NM EM DIFERENTES SOLVENTES, ETILENOGLICOL (ETG), ACETONITRILA (ACN), 1-HEXANOL (HEOH), 1-BUTANOL (BUOH), 1-PROPANOL (PROH), ETANOL (ETOH).	73
FIGURA 27. DECAIMENTO DA ESPÉCIE OBSERVADA EM 380NM NOS DIFERENTES SOLVENTES ORGÂNICOS. ETILENOGLICOL (ETG), ACETONITRILA (ACN), 1-HEXANOL (HEOH), 1-BUTANOL (BUOH), 1-PROPANOL (PROH), ETANOL (ETOH).	74
FIGURA 28. GRÁFICO DO TEMPO DE DECAIMENTO DA ESPÉCIE EM 380 NM EM FUNÇÃO DE SOLVENTES DE DIFERENTES CONSTANTE DIELÉTRICA.	76
FIGURA 29. GRÁFICO DE FORMAÇÃO DE TRANSIENTE OBSERVADO PARA A ESPÉCIE MAIS LONGA, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE OXIGÊNIO. $\lambda_{\text{exc}} = 266\text{NM}$, $\lambda_{\text{obs}} = 300 \text{ NM}$	77
FIGURA 30. ESQUEMA PARA A FOTÓLISE DO 2APB.	78
FIGURA 31. ESTRUTURA MOLECULAR DO ORGANOBORANO TPhB.	79
FIGURA 32. ESPECTROS DE (A) ABSORÇÃO E (B) EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TPhB. $\lambda_{(\text{exc})} = 260 \text{ NM}$, $\lambda_{(\text{em})} = 295 \text{ NM}$	80
FIGURA 33. ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA E FOSFORESCÊNCIA OBTIDOS EM (A) ETANOL E (B) METILCICLOHEXANO E OS RESPECTIVOS DECAIMENTOS DE FOSFORESCÊNCIA EM (C) ETANOL E (D) MCH.	81
FIGURA 34. CURVA DE DECAIMENTO DE FLUORESCÊNCIA DO TPhB EM (A) ETANOL E (B) DIOXANO. (■) DECAIMENTO, (●) IRF. $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ NM}$. $T = 293 \text{ K}$	82
FIGURA 35. GRÁFICO DO TEMPO DE DECAIMENTO DE FLUORESCÊNCIA EM FUNÇÃO DE SOLVENTES DE DIFERENTES CONSTANTE DIELÉTRICA.	83
FIGURA 36. ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE TRANSIENTES EM (A) ETANOL E (B) DIOXANO ADQUIRIDOS EM DIFERENTES TEMPOS APÓS O PULSO DE LASER. $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ NM}$	85
FIGURA 37. DECAIMENTO DOS TRANSIENTES DE TPhB EM ETANOL. O GRÁFICO INSERTO DESCRIMINA A ESPÉCIE TRIPLETE EM 360NM.	86
FIGURA 38. DECAIMENTO DOS TRANSIENTES EM DIOXANO. O GRÁFICO INSERTO DISCRIMINA A ESPÉCIE TRIPLETE EM 330 NM.	87
FIGURA 39. ESQUEMA PARA A FOTÓLISE DO TPhB.	88
FIGURA 40. ESPECTRO DE (A) ABSORÇÃO E (B) FLUORESCÊNCIA DO DPIC EM ETANOL. $\lambda_{\text{exc}} = 260 \text{ NM}$, $T = 293 \text{ K}$	90

FIGURA 41 (A) ESPECTRO DE EMISSÃO (—) E EMISSÃO DE FOSFORESCÊNCIA (---) DO DPIC A 293 K E 77K, EM ETANOL. (B) DECAIMENTO DA EMISSÃO DE FOSFORESCÊNCIA A 77 K.	91
FIGURA 42. ESPECTRO DE TRANSIENTE DE DPIC OBTIDOS EM DIFERENTES TEMPOS APÓS O PULSO DE LASER. $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ NM}$	92
FIGURA 43. DECAIMENTO DE TRANSIENTE OBSERVADO EM (A) 10 μs /DIV E (B) 50 μs /DIV. $\lambda_{\text{obs}} = 355 \text{ NM}$, $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ NM}$	93
FIGURA 44. (A) ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DA SAFRANINA O EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE TRIETILAMINA. (B) CURVA DE STERN-VOLMER PARA O SISTEMA SAFRANINA/TEA. $[\text{SFH}^+] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $\lambda_{\text{exc}} = 510 \text{ NM}$	98
FIGURA 45. ESPECTRO DE FLUORESCÊNCIA DA SAFRANINA-O (10^{-5} M) NA PRESENÇA DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE (A) NaCl E (B) Na ₂ SO ₄ . GRÁFICO DE STERN VOLMER PARA O SISTEMA DE SUPRESSÃO DA SAFRANINA NA PRESENÇA DE (C) NaCl E (D) Na ₂ SO ₄ . $\lambda_{\text{exc}} = 525 \text{ NM}$, $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ NM}$	99
FIGURA 46. ESPECTRO DE ABSORÇÃO ELETRÔNICA DA SAFRANINA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO E DOS DIFERENTES SISTEMAS QUÍMICOS: (A) SAF; (B) SAF + DPIC; (C) SAF + TEA; (D) SAF + TEA + DPIC; $\lambda_{\text{irr}} > 400 \text{ NM}$	101
FIGURA 47. RAZÃO DE ABSORÇÃO DE SAFRANINA EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO NO VISÍVEL E EM DIFERENTES MEIOS DE TEA, DPIC E HEMA. $\lambda_{(\text{abs})} = 570 \text{ NM}$...	102
FIGURA 48. GRÁFICOS (A) ABSORÇÃO, (B) EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA ($\lambda_{\text{exc}} = 525 \text{ NM}$) E (C) EXCITAÇÃO DE SAFRANINA ($\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ NM}$) PARA DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE 2APB EM ETANOL.....	105
FIGURA 49. ESPECTROS DE (A) ABSORÇÃO E (B) EMISSÃO DE FLUORESCÊNCIA ($\lambda_{\text{exc}} = 525 \text{ NM}$) DE SAFRANINA EM DIOXANO, EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE 2APB.	106
FIGURA 50. ESPECTROS DE ABSORÇÃO T-T DE (A) SAFRANINA EM DIOXANO E NA PRESENÇA DE (B) $1 \times 10^{-4} \text{ M}$, (C) $1 \times 10^{-3} \text{ M}$ E (D) $1 \times 10^{-2} \text{ M}$ DE 2APB. $\lambda_{(\text{exc})} = 532 \text{ NM}$	108
FIGURA 51. ESPECTRO DE TRANSIENTES DA SAFRANINA, NA PRESENÇA ($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) E AUSÊNCIA DE 2APB. $\lambda_{(\text{exc})} = 532 \text{ NM}$. TEMPO DE AQUISIÇÃO DE 1 MS.	109
FIGURA 52. SUPRESSÃO DO TRIPLETE DA SAFRANINA POR DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE 2APB. (A) DECAIMENTOS MEDIDOS A 810 NM, (B) GRÁFICO DE SUPRESSÃO DA SAFRANINA.....	110
FIGURA 53. DECAIMENTO A 400 NM DA (—) SAFRANINA EM DIOXANO E (---) NA PRESENÇA DE 2APB EM DIFERENTES ESCALAS DE TEMPO: (A) 50 μs /DIV, (B) 5 μs /DIV. $[\text{SF}] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[2\text{APB}] = 10^{-4} \text{ M}$. $\lambda_{(\text{exc})} = 532 \text{ NM}$, $\lambda_{(\text{obs})} = 400 \text{ NM}$. SOLVENTE: DIOXANO.	110
FIGURA 54. (A) ABSORÇÃO EM 300 NM DO 2APB EXCITADO EM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE HEMA. (B) ABSORBÂNCIA DO 2APB EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HEMA.....	112
FIGURA 55. (A) ESPECTRO DO TRANSIENTE DE 2APB EXCITADO EM ETANOL NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE DPIC. (B) ABSORÇÃO DO TRANSIENT DE 2APB, $\lambda = 300 \text{ NM}$, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DPIC.....	113
FIGURA 56. ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS SOLUÇÕES DE SAFRANINA NA (A) AUSÊNCIA E PRESENÇA DE 2APB, (B) $[2\text{APB}] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, (C) $[2\text{APB}] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, (D)	

[2APB] = 1×10^{-2} M, EM DIFERENTES TEMPOS DE IRRADIAÇÃO, EM MEIO DE ETANOL. [SfH ⁺] = 1×10^{-5} M.....	114
FIGURA 57. ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS SOLUÇÕES DE SAFRANINA NA (A) AUSÊNCIA E PRESENÇA DE 2APB, (B) [2APB] = 1×10^{-3} M, (C) [2APB] = 5×10^{-3} M, (D) [2APB] = 1×10^{-2} M, EM DIFERENTES TEMPOS DE IRRADIAÇÃO, EM MEIO DE PROPANOL. [SfH ⁺] = 1×10^{-5} M.....	115
FIGURA 58. ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS SOLUÇÕES DE SAFRANINA NA (A) AUSÊNCIA E PRESENÇA DE 2APB, (B) [2APB] = 1×10^{-3} M, (C) [2APB] = 5×10^{-3} M, (D) [2APB] = 1×10^{-2} M, EM DIFERENTES TEMPOS DE IRRADIAÇÃO, EM MEIO BUTANOL. [SfH ⁺] = 1×10^{-5} M.	116
FIGURA 59. ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE CORANTE E TRIETILAMINA IRRADIADA POR DIFERENTES TEMPOS POR LUZ VISÍVEL, EM ETANOL. [SfH ⁺] = 1×10^{-5} M, [TEA] = 1×10^{-2} M.	117
FIGURA 60. DESCOLOLAMENTO DA SAFRANINA, NA PRESENÇA DE 2APB, PARA DIFERENTES TEMPOS DE IRRADIAÇÃO EM (A) ETANOL; (B) PROPANOL; (C) BUTANOL. $\lambda_{IRR} > 370$ NM. $\lambda_{OBS} = 520$ NM. [SfH ⁺] = 1×10^{-5} M.	118
FIGURA 61. ESPECTROS DE ABSORÇÃO DAS SOLUÇÕES DE (A) SAF + 2APB E SAF + 2APB NA PRESENÇA DE (B) 1×10^{-4} M DE DPIC, (C) 1×10^{-3} M DE DPIC E (D) 1×10^{-4} M DE DPIC. [SfH ⁺] = 10^{-5} M, [2APB] = 1×10^{-2} M. SOLVENTE: ETANOL.	120
FIGURA 62. CINÉTICA DE FOTODESCOLORAMENTO DE SAFRANINA, NA PRESENÇA DE 2APB E DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE DPIC. $\lambda_{IRR} > 360$ NM. [SfH ⁺] = 10^{-5} M, [2APB] = 1×10^{-2} M.	121
FIGURA 63. ESPECTRO DE EPR DO 2APB EM DIFERENTES TEMPOS DE IRRADIAÇÃO.	122
FIGURA 64. ESPECTRO DE EPR PARA O ADUTO [•] DMPO-2APB FORMADO POR SENSITIZAÇÃO.....	124
FIGURA 65. ESQUEMA REACIONAL PARA POLIMERIZAÇÃO FOTO-INICIADA DE UM SISTEMA CONTENDO SAFRANINA (SfH ⁺), DIFENILAMINOBORANO (2APB) E CLORETO DE DIFENILIODÔNIO (DPIC).....	125
FIGURA 66. ESPECTROS DE TRANSIENTES DE (A) SAFRANINA EM DIOXANO E NA PRESENÇA DE (B) 5×10^{-4} M E (C) 1×10^{-2} M DE TPHB. (D) SUPRESSÃO DA BANDA T-T DA SAFRANINA EM 830 NM, EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TPHB. $\lambda_{EXC} = 532$ NM.....	127
FIGURA 67. CURVA DE DECAIMENTO DA ESPÉCIE TRANSIENTE DA SAFRANINA EM (A) 650 NM E (B) 420 NM, NA AUSÊNCIA E PRESENÇA DE TPHB. $\lambda_{EXC} = 532$ NM.....	128
FIGURA 68. VARIAÇÃO DO ESPECTRO DE INFRAVERMELHO COM O TEMPO DE IRRADIAÇÃO DA SOLUÇÃO. SOLUÇÃO DE HEMA NA PRESENÇA DE SAFRANINA O, TEA, DPIC. $\lambda_{IRR} > 350$ NM. TEMPO DE IRRADIAÇÃO: 128 MINUTOS.....	130
FIGURA 69. PORCENTAGEM DE MONÔMERO CONVERTIDO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE IRRADIAÇÃO E EM DIFERENTES SOLVENTES. $\lambda_{IRR} > 370$ NM, $\nu_{OBS} = 815$ CM ⁻¹	132
FIGURA 70. DEPENDÊNCIA DA VELOCIDADE DE POLIMERIZAÇÃO (R _p) E DA RAZÃO DOS RENDIMENTOS QUÂNTICOS POLIMERIZAÇÃO, EM RELAÇÃO AO PARÂMETRO ET(30), NA (A) AUSÊNCIA E (B) PRESENÇA DE DPIC. [SfH ⁺] = 1×10^{-5} M; [TEA] = 1×10^{-2} M; RAZÃO SOLVENTE/MONÔMERO: 1/5 (V:V).....	135
FIGURA 71. CURVAS DSC MOSTRANDO OS PICOS EXOTÉRMICOS REFERENTES À POLIMERIZAÇÃO OBTIDAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS. [SfH ⁺] = 5×10^{-5} M, [2APB] = 1×10^{-3} M.....	137

FIGURA 72. EFEITO DA TEMPERATURA NA (A) CONVERSÃO DE HEMA, (B) VELOCIDADE DE POLIMERIZAÇÃO E (C) TEMPO DE INDUÇÃO. (D) CONSTANTE DE DIFUSÃO EM FUNÇÃO DO TEMPO DE INIBIÇÃO. $[SfH^+] = 5 \times 10^{-5} M$, $[2-ADP] = 1 \times 10^{-3} M$, $T(^{\circ}C) = 0; 10; 20; 30; 40; 50; 60$ E 70 . POTÊNCIA DA LÂMPADA = 100 MW cm^{-2} . .	137
FIGURA 73. EFEITO DA CONCENTRAÇÃO DE 2APB NA (A) VELOCIDADE E (B) CONVERSÃO DE POLIMERIZAÇÃO. $P = 100 \text{ MW cm}^{-2}$. $[SfH^+] = 5 \times 10^{-5} M$	139
FIGURA 74. (A) VELOCIDADE DE POLIMERIZAÇÃO E (B) CONVERSÃO DE HEMA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DPIC. $[SfH^+] = 5 \times 10^{-5} M$, $[2-ADP] = 1 \times 10^{-3} M$, $P_{(LÂMPADA)} = 100 \text{ MW cm}^{-2}$	140
FIGURA 75. GRÁFICO DE ϕ_i/ϕ_i^* EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DPIC.	144
FIGURA 76. (A) GRAU DE CONVERSÃO E (B) VELOCIDADE DE POLIMERIZAÇÃO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TPhB. $[SfH^+] = 5 \times 10^{-5} M$, $P_{(LÂMPADA)} = 100 \text{ MW cm}^{-2}$	145
FIGURA 77. (A) GRAU DE CONVERSÃO E (B) VELOCIDADE DE POLIMERIZAÇÃO DE HEMA EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DPIC. $[SfH^+] = 5 \times 10^{-5} M$, $[TPhB] = 1 \times 10^{-3} M$, $P_{(LÂMPADA)} = 100 \text{ MW cm}^{-2}$	146
FIGURA 78. GRÁFICO DE ϕ_p/ϕ_p^* EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE TPhB.....	149
FIGURA 79. GRÁFICO DE ϕ_p/ϕ_p^* EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE DPIC. $[SfH^+] = 5 \times 10^{-5} M$; $[TPhB] = 1 \times 10^{-3} M$	150

LISTA DE TABELAS

TABELA 1. CORANTES E CO-INICIADORES UTILIZADOS.	33
TABELA 2. PROPRIEDADES DOS PRINCIPAIS REAGENTES UTILIZADOS.....	41
TABELA 3. CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	49
TABELA 4. VALORES DOS COEFICIENTES DE EXTINÇÃO MOLAR	54
TABELA 5. RENDIMENTO QUÂNTICO DE FLUORESCÊNCIA.....	58
TABELA 6. VALORES DE DECAIMENTO DE TRANSIENTE OBTIDOS EXPERIMENTALMENTE	61
TABELA 7. VISCOSIDADE E RENDIMENTO QUÂNTICO DE FLUORESCÊNCIA DO 2APB	68
TABELA 8. TEMPO DE VIDA DO 2APB EM ETANOL E DIOXANO	69
TABELA 9. TEMPO DE VIDA DA ESPÉCIE	75
TABELA 10. TEMPO DE VIDA DE FORMAÇÃO DE RADICAL.....	77
TABELA 11. VALORES EXPERIMENTAIS	94
TABELA 12. CONSTANTES OBTIDAS A PARTIR DOS ESTUDOS FOTOFÍSICOS.....	95
TABELA 13. CONSTANTES DOS ESTUDOS FOTOFÍSICOS DO CORANTE E SAL.....	96
TABELA 14. CONSTATANTE DE DESCOLORAMENTO DA SAFRANINA	118
TABELA 15. EFEITO DO SOLVENTE E FOTO-INICIADORES	134
TABELA 16. PARÂMETROS DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO.....	142
TABELA 17. PARÂMETROS DE FOTOPOLIMERIZAÇÃO PARA OS DIFERENTES SISTEMAS	147

LISTA DE EQUAÇÕES

EQUAÇÃO 1	$k_{\text{diff}} = 4\pi D r_{AB}$	29
EQUAÇÃO 2	$D = \frac{RT}{6000\pi\eta r_{AB}^2}$	29
EQUAÇÃO 3	$\phi = \frac{\alpha}{\beta}$	30
EQUAÇÃO 4	$\ln\left(\frac{10^A - 1}{10^{A_0} - 1}\right) = -\alpha dI_o \phi t = -k_{PB} t$	31
EQUAÇÃO 5	$DC\% = \left(1 - \frac{A_{815}}{A_{815}^o} \times \frac{A_{1406}^o}{A_{1406}}\right) \times 100\%$	48
EQUAÇÃO 6	$R_p = \frac{DC}{t} \times \frac{\rho}{M}$	48
EQUAÇÃO 7	$C\% = 100 \times \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0^{theory}}$	49
EQUAÇÃO 8	$R_p = \frac{dH / dt}{\Delta H_0^{theory}}$	50
EQUAÇÃO 9	$f(A) = \ln \frac{10^A - 1}{10^{A_0} - 1} = -k_{BP} \times t$	50
EQUAÇÃO 10	$k_{PB} = \varepsilon I_0 \ell \Phi_{PB}$	51
EQUAÇÃO 11	$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2(\mu_E - \mu_G)}{hca_c^3} \omega(\varepsilon, n)$	56
EQUAÇÃO 12	$\Phi_F = \frac{\int I(\lambda) \partial \lambda}{\int I(\lambda)^0 \partial \lambda} \times \frac{D.O^0}{D.O} \times \frac{n^2}{n^{02}} \times \Phi_F^0$	58
EQUAÇÃO 13	$\Phi_T = \frac{k_{isc} k_F}{\Phi_F}$	58

EQUAÇÃO 14	$\Phi_F = \frac{\int I(\lambda) \partial \lambda}{\int I(\lambda)^0 \partial \lambda} \times \frac{D.O^0}{D.O} \times \frac{n^2}{n^{0^2}} \times \Phi_F^0 \dots\dots\dots$	67
EQUAÇÃO 15	$\Phi_F^{77K} = \frac{\int^{77K} I(\lambda) \partial \lambda}{\int^{293} I(\lambda)^0 \partial \lambda} \times \Phi_F^{293K} \times f_c \dots\dots\dots$	67
EQUAÇÃO 16	$\varepsilon_{TT} = \varepsilon_{SS} \times \Delta O D_T / \Delta O D_S \dots\dots\dots$	94
EQUAÇÃO 17	$k_F = \frac{\phi_F}{\tau_F} \dots\dots\dots$	94
EQUAÇÃO 18	$k_{ISC} = \frac{\phi_T}{\tau_F} \dots\dots\dots$	95
EQUAÇÃO 19	$k_d = \tau_F^{-1} - k_F - k_{ISC} \dots\dots\dots$	95

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

SfH ⁺ ou Saf	Safranina Monoprotonada (corante)
SfH ^{+2•}	Safranina semi-oxidada
SfH [•]	Safranina semirreduzida
HEMA	2-Hidroxietil metacrilato (Monômero)
PHEMA	Poli(2-Hidroxietil metacrilato) (Polímero)
2APB	2-aminodiphenilborinato (organoborano)
TPhB	Difenilboronico anidrido (organoborano)
DPIC	Cloreto de difeniliodônio (sal de ônio)
EtOH	Etanol
PrOH	1-Propanol
ButOH	1-Butanol
HexOH	1-Hexanol
ACN	Acetonitrila
DMPO	5,5-dimetil-1-pirrolina-N-oxido (<i>radical spin trapping</i>)
TEA	Trietilamina
TEAOH	Trietanolamina

LISTA DE SÍMBOLOS

c	Velocidade da luz
h	Constante de Plank
a_o	Raio de Onsager
μ_g	Momento de dipolo no estado fundamental
μ_e	Momento de dipolo no estado excitado
ε	Constante dielétrica do solvente
n	Índice de refração do solvente
λ_{exc}	Comprimento de onda de excitação
λ_{em}	Comprimento de onda de emissão
τ	Tempo de vida
η	Viscosidade do solvente
k	Constante de Boltzmann
T	Temperatura absoluta
t	Tempo de um evento
K_{SV}	Constante de Stern-Volmer
$[Q]$	Concentração de supressor
k_q	Constante de supressão
k_{dif}	Constante difusional
k_F	Constante de fluorescência
R_p	Velocidade de polimerização
k_i	Constante de iniciação
k_p	Constante de polimerização

k_t	Constante de terminação
I_{abs}	Intensidade de luz absorvida
Φ_P	Rendimento quântico de polimerização
Φ_i	Rendimento quântico de iniciação
DO ou A	Densidade óptica ou absorção
k_{PB}	Constante de fotodescoloramento
α	Parâmetro de solvatação: Efeito doador de hidrogênio
β	Parâmetro de solvatação: Efeito aceptor de hidrogênio
π^*	Parâmetro de solvatação: polaridade / polarizabilidade
ΔH	Calor absorvido ou eliminado do sistema de polimerização
DC / % DC	Grau de conversão / Porcentagem de conversão

I. INTRODUÇÃO

I.1. Polímeros

Polímeros são macromoléculas formadas pela repetição de unidades de monômeros ou meros. Estes fragmentos da macromolécula são provenientes de moléculas susceptíveis a reações de polimerização caso de diácidos carboxílicos, amidas, ésteres e monômeros vinílicos [1, 2]. As macromoléculas podem apresentar estrutura linear, ramificada e reticulada, dependendo da estrutura de cadeia ou procedimento de síntese [1, 3].

Os polímeros podem ser classificados a partir de uma grande variedade de propriedades. Uma dessas propriedades está relacionada ao comportamento do polímero quando submetido ao tratamento térmico, sendo os polímeros classificados como termoplásticos ou termorrígidos. Os termoplásticos são polímeros que fundem quando aquecidos e solidificam quando resfriados. Enquanto os termorrígidos não fundem quando aquecidos, porém, a temperaturas suficientemente altas, decompõem irreversivelmente. Os termoplásticos são polímeros com cadeias lineares ou ramificados, enquanto os termorrígidos são, essencialmente, reticulados [3, 4].

Outra classificação dos polímeros está relacionada com a natureza da reação química envolvida no processo de polimerização. Assim, os polímeros são classificados como de adição ou de condensação [1-29]. Os polímeros de condensação são produzidos a partir da polimerização de monômeros cuja reação é acompanhada pela eliminação de moléculas pequenas, como água.

O nylon-6,6 é um exemplo típico encontrado na literatura de polimerização por condensação [4]. No processo de polimerização, n moléculas de ácido adípico reage com n moléculas de hexametilenodiamina para formar o polímero nylon-6,6 e $2n$ de moléculas de água.

Os polímeros de adição são geralmente formados a partir de reações em cadeia de monômeros que contêm ligações do tipo C=C, C=O ou C≡C, porém os polímeros formados pela abertura de ligações C=C são os mais usuais [5, 6, 7, 8, 9]. Na polimerização por adição não ocorre eliminação de fragmentos menores. O poli(2-hidroxietilmetacrilato) ou simplesmente PHEMA é um exemplo de polímero obtido por processo de adição entre moléculas de monômero HEMA.

I.1.1. Polimerização de monômeros vinílicos via mecanismo radicalar

A rota sintética usualmente empregada na obtenção de polímero está baseada em processo de polimerização térmica. Esta técnica normalmente utiliza sistemas iniciadores constituídos por compostos que geram radicais livres por degradação térmica, como por exemplo, 2,2'-azobisisobutironitrila (AIBN) [10]. Peróxidos orgânicos também são usados como iniciadores térmicos [1,4,27,29].

Os radicais produzidos são consumidos num processo em cadeia através das reações com os monômeros nas etapas de propagação e terminação da cadeia polimérica. Neste caso, as reações de polimerização ocorrem indiscriminadamente em toda a solução. O mecanismo geral de polimerização radicalar pode ser visualizado nas etapas seguintes:

ETAPA (1): Iniciação

ETAPA (2): Propagação

ETAPA (3): Terminação

ETAPA (4): Transferência de cadeia

ETAPA (5): inibição

A iniciação corresponde à etapa de formação de radicais livres e a transferência desses radicais aos monômeros. Neste caso, a produção de espécies radicalares pode ser feita pela decomposição térmica do iniciador. Estas espécies radicalares reagem com os monômeros, produzindo os primeiros radicais monoméricos, que crescem através das reações de propagação formando os macrorradicais poliméricos. A formação do polímero final se dá no processo de terminação, que ocorre quando os macrorradicais reagem entre si, numa reação de recombinação ou desproporcionamento. Na prática, o modo de terminação não é especificado, sendo representado simplesmente por $k_t = k_{tc} + k_{td}$.

Outros processos que devem ser considerados durante a polimerização em solução são a transferência de cadeia, a inibição e o retardamento da polimerização. Geralmente, a transferência de cadeia ocorre quando o macrorradical ($RM_n^\bullet$) abstrai um hidrogênio de uma outra molécula presente no sistema reacional, como solvente, iniciador ou uma substância adicionada. Este tipo de interação pode cessar o processo de polimerização ou gerar novos radicais ($S^\bullet$) que podem interagir com os monômeros em uma nova reação de formação de radicais (k_r). Esses radicais gerados ($SM^\bullet$) podem dar sequência ao processo de polimerização. O efeito do agente de transferência de cadeia na velocidade de polimerização depende da velocidade de reiniciação a partir do novo radical formado.

Os inibidores (QH) são substâncias que quando presentes no meio reacional reagem com macrorradicais em crescimento, ($M_n^\bullet$), formando um radical pouco reativo. O oxigênio é uma molécula que pode atuar como inibidor, uma vez que ele pode tanto suprimir o estado tripleto do fotoiniciador, como reagir com os radicais livres em solução, que vão competir com a reação de adição. Desse modo, a eficiência do processo é reduzida e passa a ser caracterizado pela presença de um período de indução para o início da polimerização [11, 12, 13, 14].

As reações que retardam a polimerização são semelhantes as que estão envolvidas no processo de inibição, a diferença está no fato que a transferência de cadeia do macrorradical para um composto retardador gera radicais que podem dar sequência à polimerização, porém a velocidade de polimerização é menor que na ausência do mesmo.

I.1.2. Cinética de polimerização

A velocidade de polimerização radicalar (R_p) pode ser estimada a partir dos estágios de iniciação, propagação e terminação, que constituem o modelo cinético geral para a polimerização por adição [1,3,16,20]. Usando a condição de estado estacionário, que implica na igualdade das velocidades de iniciação e terminação se pode obter

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

onde R_p é a velocidade de polimerização, v_i é a velocidade de iniciação, k_p e k_t são as constantes de propagação e terminação, respectivamente. $[M]$ é a concentração do monômero no tempo zero de polimerização.

O estudo dos processos fotoquímicos de iniciação pode ser realizado a partir da seguinte equação.

$$R_p = k_p \left(\frac{\phi_i I_a}{k_t} \right)^{1/2} [M], \text{ para } v_i = \phi_i \times I_a$$

em que ϕ_i é o rendimento quântico de iniciação e I_a é a intensidade de luz absorvida pelo iniciador.

Para processos iniciados fotoquimicamente

$$v_i = \phi_i \times I_a$$

A comparação dos sistemas de iniciação pode ser avaliada pela razão das velocidades de polimerização, como pode ser observado na seguinte equação.

$$\frac{R_{pb}}{R_{pa}} = \left(\frac{v_{ib}}{v_{ia}} \right)^{1/2} = \left(\frac{\phi_{ib}}{\phi_{ia}} \right)^{1/2}$$

onde ϕ_{ia} e ϕ_{ib} são os rendimentos quânticos de iniciação, v_{ia} e v_{ib} são as velocidades de de iniciação. R_{pa} e R_{pb} são as velocidades de polimerização.

I.1.3. Mecanismo de Foto-iniciadores de polimerização

Foto-iniciadores pode ser classificado como do tipo I ou do Tipo II, dependendo do mecanismo pelo qual os radicais são formados. O mecanismo da fotoiniciação de tipo I envolve a excitação fotoquímica do iniciador, seguida pela formação de radicais. A Figura 01 ilustra a formação de radicais.

Figura 1. Formação de fragmentos radicalares após absorção de fóton.

A molécula foto-iniciadora do tipo II, no estado excitado, interage com outra molécula (doadora ou aceptora de elétron) formando radicais. A reação destas duas moléculas ocorre geralmente a partir do estado tripleto, porém, em alguns casos são observadas reações no estado excitado singleto. O mecanismo tipo II de fotoiniciação é representado na Figura 02:

Figura 2. Formação de radicais após reação bimolecular de um foto-iniciador com um co-iniciador.

A utilização de co-iniciadores como agente fotorredutor são comumente observados em processos de polimerização. Exemplos mais usuais são: aminas alifáticas, aminas aromáticas e sais inorgânicos, já que estes podem reagir com os corantes para formar radicais secundários mais reativos que os radicais gerados pelo corante [15].

O co-iniciador deve apresentar algumas propriedades importantes na iniciação de polimerização, alguns exemplos são:

- ✓ Alta reatividade dos radicais na presença de monômero;
- ✓ Não absorver luz na mesma região espectral do corante;
- ✓ Não influenciar o estado fundamental do corante;
- ✓ Não reagir no estado fundamental do monômero.

A irradiação do sistema com dois componentes, baseada na fotorredução ou na foto-oxidação do corante, leva à formação de radicais de co-iniciador, que torna eficiente a iniciação da polimerização de monômeros vinílicos [16]. O mecanismo de polimerização de HEMA, iniciada por radical amino é mostrado na Figura 03.

Figura 3. Mecanismo de polimerização para o sistema: amino radical/monômero.

A eficiência de polimerização depende do iniciador e de sua concentração, da concentração do monômero, da concentração do co-iniciador e da intensidade de luz.

I.2. Corantes como iniciadores de polimerização

De forma geral, os estudos com corante e co-iniciador se referem às reações de fotorredução entre compostos redutores (exemplo: aminas) e corantes oxidantes [17, 18,

19], incluindo estudos de fotorredução de corantes por monômeros vinílicos [16,25]. Encontram-se também alguns estudos que correlacionam os resultados das reações elementares com as velocidades globais de polimerização, como por exemplo, a utilização do sistema iniciador Safranina/trietilamina na polimerização de metacrilato de metila [20] e de metacrilato de 2-hidroxietila [21, 22, 23, 24].

Duas etapas são fundamentais no sistema iniciador, uma etapa é a formação do corante excitado (C^*) a partir da absorção de luz pelas moléculas no estado fundamental (C_o). A outra etapa envolve a reação fotorredox entre corante excitado e outra molécula doadora (D) ou aceptora (A) de elétrons. As etapas 01 e 02 mostram as duas etapas cinéticas de um sistema iniciador.

$C_o + h\nu \rightarrow C^*$	Etapas 01
$C^* + D \rightarrow C^{\bullet-} + D^{\bullet+}$	Etapas 02
$C^* + A \rightarrow C^{\bullet+} + A^{\bullet-}$	

em que $C^{\bullet-}$ e $C^{\bullet+}$ são as espécies semirreduzida e semi-oxidada do corante, respectivamente. Normalmente, estas espécies apresentam características de absorção e tempo de decaimento distinto.

No caso da Safranina monoprotonada (SfH^+), as espécies semioxidada ($SfH^{\bullet 2+}$) e semirreduzida ($SfH^{\bullet}$) apresentam regiões de absorção entre 400 e 450 nm. Entretanto, os tempos de decaimento de cada espécie são diferentes.

A desativação da Safranina excitada pode ocorrer por processos fotofísicos unimoleculares, descrito pelo diagrama da Figura 04, ou bimoleculares através de processos de supressão. Por outro lado, a Safranina pode estar envolvida em reações com outros reagentes em processos de transferência de energia (ET) ou de transferência de elétron (et), como mostrado no esquema da Figura 05.

Figura 4. Diagrama de Jablonski simplificado.

Figura 5. Processos de desativação da Safranina excitada por moléculas de supressor.

Os processos de transferência de energia e de transferência de elétrons são descritos pelos mecanismos de Förster e Dexter, respectivamente. O mecanismo de Förster ocorre entre moléculas doadoras eceptoras de energia, sendo necessário um forte acoplamento entre os momentos de transição da molécula excitada e do supressor. A transferência de energia pode ocorrer a longas distâncias (20-100 Å).

O mecanismo de Dexter ou colisional envolve a formação de um complexo de encontro do par doador/ceptor e formação de um exciplexo, $(SfH^+ \cdots Q)^*$. A transferência de energia ocorre a curta distância (< 20 Å), já que requer a aproximação dos orbitais de cada molécula.

A avaliação da eficiência de um sistema iniciador, composto por um corante (ceptor/doador de elétron) usado como iniciador e outra molécula (doador/ceptor de elétron) como co-iniciador, é feita mediante estudos do seu comportamento químico, o que requer o conhecimento dos processos primários dos estados excitados, os quais levam à formação dos radicais livres. Também é necessário conhecer os outros processos que possam competir com essas reações, ou ainda desativar os estados excitados.

I.2.1. Supressão e constante de difusão

A supressão dos estados excitados corresponde a processos que diminuem o tempo de vida dessas espécies. No caso da supressão estática, o processo de supressão é observado pela diminuição da emissão radiativa.

Um dos processos bimoleculares que pode ocorrer supressão é denominado colisional ou dinâmica. Neste, o supressor se difunde para o fluoróforo durante o tempo

de vida no estado excitado, resultando em uma colisão bimolecular. Após o contato, o fluoróforo retorna ao estado fundamental, sem emissão de fóton.

Outro processo bimolecular é a supressão estática, em que a supressão é caracterizada pela formação de um complexo não fluorescente no estado fundamental.

De acordo com o modelo de Smolouchowski [29, 38], quando não existe energia de ativação, a velocidade é controlada somente pela velocidade de difusão dos reagentes. Uma expressão para a constante de limite difusional é dada pela equação de Debye [29,38, 44].

$$k_{dif} \approx \frac{8RT}{3\eta} \quad \text{Equação de Debye}$$

Em sistemas controlados por difusão ou próximos ao limite difusional, um modelo simples correspondendo a constante de difusão pode ser calculado de acordo com as equações 01 e 02:

$$k_{diff} = 4\pi D r_{AB} \quad \text{Equação 1}$$

$$D = \frac{RT}{6000\pi\eta r_{AB}^2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde r_{AB} é o raio de interação das espécies envolvidas no processo, D é o coeficiente de difusão derivado da equação de Stokes (equação 1). Em água, à temperatura de 20 °C, $\eta \approx 10^{-3} \text{ N s m}^{-2}$, e $k_{dif} \approx 10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$.

A supressão dinâmica envolve duas reações competitivas: a desativação unimolecular do estado excitado da molécula A^* , e sua desativação por moléculas do supressor Q .

A supressão de fluorescência pode ser avaliada quantitativamente pela equação de Stern-Volmer abaixo.

$$\frac{\phi^o}{\phi} = \frac{\tau^o}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q]$$

Equação de Stern-Volmer

Onde ϕ^o e ϕ são rendimentos quânticos de processos radiativos na ausência e presença de supressor, respectivamente. k_q é a constante bimolecular de velocidade de supressão, τ^o e τ são os tempos de vida da espécie radiativa na ausência e presença do supressor, respectivamente. $[Q]$ é a concentração do supressor.

I.2.2. Rendimento quântico de fotodescoloramento

O rendimento quântico de um processo fotoquímico é um parâmetro de eficiência mensurada a partir de fótons absorvidos e produtos obtidos. A letra grega ϕ , normalmente utilizado para expressar o rendimento quântico de um processo, pode ser matematicamente representada em termos da quantidade molar ou em termos cinéticos, como segue a equação 3.

$$\phi = \frac{\alpha}{\beta}$$

Equação 3

em que α representa a quantidade molar das moléculas decompostas ou formadas e β representa a quantidade de fótons absorvidos pelas moléculas.

Também é conhecido que a velocidade da fotorreação é igual à intensidade de luz absorvida multiplicada pela eficiência quântica ϕ de uma determinada fotorreação,

$$\pm \frac{d[C]}{dt} = I_a \phi$$

$d[C]/dt$ é a velocidade de variação da concentração do cromóforo, e I_a é a intensidade absorvida pelo cromóforo.

Usando as relações,

$$I_a = I_o - I_T$$

$$I_T = I_o \exp(-\alpha[C]d),$$

a velocidade de descoloramento pode ser escrita como

$$-\frac{d[C]}{dt} = (I_o - I_T)\phi = I_o\{1 - \exp(-\alpha[C]d)\}\phi$$

A integração da equação fornece uma relação linear entre $\ln\{\exp(\alpha[C]d)-1\}$ e o tempo, indicando desta forma que a fotorreação segue uma cinética de primeira ordem. A equação seguinte mostra a equação linear obtida para a fotorreação.

$$-I_o\phi t = \frac{1}{\alpha d} \ln\{\exp(\alpha[C]d) - 1\} + \text{const.}$$

Assumindo que $[C]=[C]_o$ em $t = 0$, a equação segue a seguinte igualdade,

$$\ln\{\exp(\alpha[C]d) - 1\} = -\alpha d I_o \phi t + \ln\{\exp(\alpha[D]_o d) - 1\}$$

Rearranjando a equação,

$$\ln\{\exp(\alpha[C]d) - 1\} - \ln\{\exp(\alpha[D]_o d) - 1\} = -\alpha d I_o \phi t$$

$$\ln\left\{\frac{\exp(\alpha[C]d) - 1}{\exp(\alpha[D]_o d) - 1}\right\} = -\alpha d I_o \phi t$$

Substituindo $\alpha[C]d$ pela função absorção de Lambert-Beer (A) e mudando a , obtem-se.

$$\ln\left(\frac{10^A - 1}{10^{A_0} - 1}\right) = -\alpha d I_o \phi t = -k_{PB} t \quad \textbf{Equação 4}$$

A partir desta última equação, pode-se calcular a constante de velocidade k_{PB} de uma reação e consequentemente o rendimento quântico de fotodescoloramento.

I.3. Sistemas fotoiniciadores na presença de dois componentes: Corante e Amina

Os sistemas fotoiniciadores comumente utilizados em polimerizações vinílicas são compostos de um corante e de uma amina doadora de elétrons. Reação entre corantes e aminas tem sido largamente investigada e o seu uso como sistema fotoiniciador em polimerizações vinílicas [25, 26, 27].

O controle do processo polimerização não pode ser obtido usando os métodos habituais de polimerização térmica, já que nesses casos os processos ocorrem indiscriminadamente em toda a solução. Por outro lado, a fotopolimerização requer a incidência de luz para a iniciação do processo, o que permite que a velocidade e a localização espacial da reação de polimerização possam ser manipuladas através do controle da intensidade, da energia e da distribuição espacial da luz.

Os sistemas fotoquímicos têm que incluir necessariamente iniciadores que absorvam nessa faixa espectral. Corantes orgânicos e complexos de metais de transição são uma das escolhas adequadas para estas finalidades, devido a seus altos coeficientes de extinção ($>10.000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e propriedades químicas, tais como serem bons redutores e oxidantes em seus estados excitados. Sistemas contendo corantes ou complexos inorgânicos têm sido utilizados para iniciar fotoquimicamente vários tipos de polimerizações, especialmente aquelas envolvendo radicais livres [28, 29].

A tabela 1 mostra alguns exemplos de iniciadores (corantes) e alguns co-iniciadores comumente utilizados nos estudos fotoquímicos de polimerização.

Tabela 1. Alguns corantes e co-iniciadores utilizados em processos fotoiniciados [2,7,8].

Iniciador (Corante)	Absorção máxima	Co-Iniciadores	
		Doadores de elétrons	Aceptores de elétrons
Laranja de acridina	490 nm	Etanolaminas	Sais de arildiazônio
Eosina Y	520 nm	Aminas alifáticas	Sais de diariliodônio
Rodamina B	545 nm	Aminas aromáticas	Sais de fosfônio
Tionina	600 nm	Compostos heterocíclicos	Hidrocarbonetos polihalogenados

Co-iniciadores eficientes devem apresentar uma série de propriedades, tais como: potencial redox elevado, para uma doação eficiente de elétrons com o corante excitado; alta reatividade na adição do radical à dupla ligação; não absorver luz na mesma faixa espectral de absorção do corante; não reagir com o corante ou com o monômero no estado fundamental.

Ultimamente, o estudo e desenvolvimento de um sistema fotoiniciador com três componentes estão sendo estudados como uma forma de melhorar os sistemas fotoinicianores de dois componentes [30, 31]. Neste sentido, sais de ônio estão sendo empregados como agente foto-iniciador em polimerizações catiônicas [32].

I.4. Sistemas foto-iniciadores incluindo Sal de iodônio como terceiro componente

Sais de ônio são os aditivos muito utilizados como foto-inicadores catiônicos. Estes sais contem centros catiônicos nos hetero-átomos. Sais de diariliodônio são obtidos pela reação de compostos aromáticos com iodeto de potássio na presença de ácidos.

A absorvidade molar é normalmente alta ($>10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) e aparece em baixos comprimentos de onda, inferior à 300 nm. O cloreto de difeniliodônio (DPIC) possui absorção com máximo em torno de 270 nm.

A polimerização por sal de ônio que absorvam luz acima de 400 nm não são facilmente encontradas em artigos ou trabalhos científicos. Entretanto, estas moléculas podem receber ou doar elétrons de outras moléculas, para que então reajam com monômeros. A iniciação partindo de uma molécula cromófora e um sal de ônio pode ser explicada através dos seguintes mecanismos:

1. **Transferência de energia** – A energia de excitação eletrônica é transferida de uma molécula sensitizadora excitada para o sal de ônio, produzindo estados excitados no sal.
2. **Formação de radicais por oxidação** – radicais fotolíticamente formados podem ser oxidados por sais de ônio. As espécies radicalares formadas a partir da fotólise são espécies iniciadoras de polimerizações catiônicas.
3. **Transferência eletrônica via exciplexos** – Sensitizadores como antraceno, perileno ou fenotiazona formam exciplexos com sais de ônio. No estado de complexação, a transferência eletrônica para o sal de ônio pode ser observada.
4. **Fragmentação** – O princípio desta classe de reações consiste na reação de um radical com sal de ônio, gerando um produto radicalar intermediário. Esta espécie é então fragmentada, com formação de espécies iniciadoras.

Nos três últimos mecanismos acima, as reações fotofísicas e fotoquímicas não envolvem a excitação eletrônica do sal de ônio. Conseqüentemente, o mecanismo de iniciação é completamente diferente da fotólise direta do sal de ônio.

Recentemente, polimerizações radiculares fotoiniciadas por sistemas de três componentes baseados em corantes (Azul de Metileno ou Eosina Y), aminas e sais de ônio foram investigadas por Scranton [33, 34]. O mecanismo pelo qual este sistema alcança maior eficiência depende do corante, solvente e monômero.

I.5. Química de boranos

I.5.1. Estrutura e configuração eletrônica

Compostos do tipo BR_3 , na qual R são grupos doadores de elétrons, existem como espécies moleculares estáveis à 25 °C e 1 atm [35-38]. A configuração eletrônica do estado fundamental dos elementos do grupo III, $1s^2 2s^2 2p^1$, da tabela periódica permite a formação de compostos trivalentes com uma disposição trigonal dos orbitais atômicos do boro. A hibridização dos orbitais s e p do boro na formação dos orbitais sp^2 e sp^3 ocorre pela promoção de um ou dois elétrons a um orbital p [36, 39, 47, 48].

As estruturas tetraédricas do boro são possíveis pela abstração de um par de elétrons ou formação de uma nova ligação com o átomo de boro. No caso com três grupos ligantes, BR_3 , a distribuição dos orbitais se interpreta mediante a formação de uma ressonância múltipla entre um ligante aromático e o átomo de boro. Neste contexto, a componente π das ligações se deve a deslocalização de um par de elétrons do grupo ligante para o orbital p do boro. Segundo a teoria de valência, as formas canônicas apropriadas podem ser observadas pelas estruturas (a, b c e d).

Chung e colaboradores [35] relatam uma importante participação do orbital p não preenchido do boro em compostos com configuração do tipo trigonal plano. Na qual o composto PP-9-BBN (5-hexenil-9-borabicyclononano) é clivado homoliticamente e o elétron desemparelhado pode ocupar o orbital p_z não preenchido do boro.

Figura 6. Representação do composto PP-9-BBN [35].

O mesmo efeito de deslocalização eletrônica é observado nos estudos de radicais nitróxidos [35]. Na qual o radical é estabilizado pela doação eletrônica do radical no orbital p do nitrogênio para o oxigênio.

Figura 7. Representação de um composto com grupo nitroxido [35].

Radicais boranos e sistemas π deslocalizados podem ser então explicados pelo mecanismo de estabilização reversa, que ocorre através de um mecanismo retroativo de doação de densidade eletrônica para o orbital p_z do boro.

I.5.2. Estudos de boranos em processos de polimerização

Átomos de boro em estado trivalente têm um orbital vazio p_z , que participa na formação dos estados e orbitais moleculares que alteram as características espectrais de luminescência da molécula. Este comportamento tem sido estudado por Godik [36] nos trabalhos com trifenilborano, em que o espectro eletrônico de arilboranos possui intensa banda de absorção eletrônica, sendo esta causada por transferência de carga intramolecular do grupo aromático dos anéis fenílicos para o átomo de boro [37].

Chatterjee e colaboradores [38] pesquisaram reações de transferência de elétron entre pares iônicos de cianinas e grupos boratos. Neste estudo, as cianinas excitadas na presença de sais de trifenilboranos formam um sistema eficiente de iniciação de radicais livres em processos de polimerização.

Polimerização de metil metacrilato (MMA) iniciado por misturas de trietilborano e peróxidos e por trietilborano e 2,2'-azo-bis(isobutironitrila) (AIBN) foram estudadas por Abuin e colaboradores [39]. Neste estudo, um mecanismo de iniciação via radicalar envolve a oxidação de trietilborano na formação de radicais livres.

Juan Pablo Garcia-Merinos e colaboradores [40] relatam a participação de contra-íons e grupos xantenos à base de boro como eficientes agentes de iniciação de radicais.

II. OBJETIVOS

O objetivo principal deste trabalho foi investigar a fotoquímica de fotopolimerização de compostos a base de boro como agentes iniciadores e co-iniciadores de polimerização. Entretanto, este objetivo envolveu o desenvolvimento de objetivos secundários. Dentre estes objetivos, investigou-se:

- ✓ A fotofísica e fotoquímica da Safranina na presença de diferentes solventes.
- ✓ A fotofísica e fotoquímica da Safranina na presença de dois e três componentes de polimerização.
- ✓ O comportamento cinético das espécies radicalares de 2-aminoetilborinato (2APB) e tetrafenildiboroxano (TPhB), na presença e ausência de Safranina (SfH^+), cloreto de difeniliodônio (DPIC) e monômero (HEMA).
- ✓ A cinética de fotopolimerização do monômero HEMA, utilizando a Safranina como agente iniciador, amina alifática como co-iniciador e sal de ônio como terceiro agente de polimerização.
- ✓ A cinética de fotopolimerização de HEMA, utilizando compostos à base de boro como agente de iniciação e como agente co-iniciador. Neste último caso, a Safranina foi utilizada como agente iniciador.

Por fim, as velocidades de polimerização dos sistemas binários (iniciador + co-iniciador) foram comparadas em relação aos sistemas ternários (iniciador + co-iniciador + sal de ônio) de polimerização.

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Reagentes utilizados

A tabela 2 mostra os principais reagentes.

Tabela 2. Propriedades dos principais reagentes utilizados

Reagentes (Símbolo)	Estrutura	MM (g mol ⁻¹)	Procedência	Pureza (%)
Safranina O (SfH ⁺)		350,85	Aldrich	97%
Trietilamina / (TEA)		101,20	Aldrich	≥99%
Cloreto de difeniliodônio (DPIC)		316,57	Fluka	≥98%
Aminoetildifenil Borinato (2APB)		225,09	Aldrich	97%
Tetrafenildiboroxano (TPhB)		346,04	Aldrich	95%
2-Hidroxietilmetacrilato (HEMA)		130,14	Aldrich	97%
5,5-dimetil-1-pirrolina- <i>N</i> - óxido (DMPO)		113,16	Aldrich	≥97%

Outros:

Os solventes orgânicos empregados nas soluções são: etanol (EtOH), 1-propanol (PrOH), 1-butanol (ButOH), 1-hexanol (HexOH), dioxano (diox), acetonitrila (ACN), etilenoglicol (ETG), metilciclohexano (MCH). Todos os solventes empregados são de

pureza espectroscópica ou cromatográfica (Aldrich). Água de pureza ultrapura foi utilizada nos experimentos em meio aquoso.

III.2. Purificação dos reagentes

Trietilamina

A trietilamina foi purificada duas vezes à pressão reduzida, em sistema de microdestilação. A amina destilada foi armazenada em frascos ao abrigo da luz e conservada à -8°C.

Monômero (HEMA)

O monômero 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) possui como inibidor a hidroquinona (MEHQ) e para extração, o mesmo foi destilado em sistema de microdestilação.

O controle da purificação do monômero foi obtido através de uma comparação dos espectros de absorção de soluções aquosas do HEMA antes da destilação e depois da destilação. A Figura 8 mostra a absorção do HEMA na presença e ausência do agente inibidor.

Figura 8. Espectros de absorção das soluções aquosas de HEMA antes e depois da destilação. (—) presença de hidroquinona (MEHQ) antes da destilação, (—) ausência de MEHQ depois da destilação.

O monômero purificado foi armazenado ao abrigo da luz e conservado à -8°C .

Outros reagentes

Os outros reagentes foram utilizados como recebidos pelo fabricante. O corante (SfH^+), os organoboranos (2APB e TPhB) e o sal de difeniliodônio (DPIC) foram armazenados ao abrigo da luz e conservados à -8°C .

III. 3. Equipamentos

Medidas de fotodescoloramento da Safranina foram realizadas em forno de irradiação, termostatizado à 25°C , com oito lâmpadas fluorescentes de 5W da marca Phillips. Cubetas de quartzo foram usadas como suporte de amostra, sendo estas protegidas com filtro de corte (370nm) para impedir o descoloramento da Safranina por absorção no ultravioleta.

As medidas de absorção foram realizadas em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2550.

As medidas de fluorescência estacionária, excitação eletrônica e espalhamento estático foram realizadas em um espectrofluorímetro da marca Hitachi modelo F-4500.

As medidas de fluorescência estacionária foram feitas em cubetas de quartzo. O equipamento utilizado nas medidas de tempo de vida foi o Easy-Life da Optical Building Blocks Corporation. Este aparelho possui resolução temporal de 10 ps, com tratamento de dados usando uma rotina iterativa não-linear de quadrados mínimos baseados no algoritmo de Marquardt.

Transientes dos sistemas foto-iniciadores foram obtidos em um sistema de Fotólise por pulso de laser com excitação por laser de 5 ns a partir de um sistema *Qswitched Nd:YAG oscillator laser* da marca quantel modelo brilliant b. Os harmônicos 2ω (532 nm) e 4ω (266nm) foram utilizados para excitação da amostra de acordo com o sistema químico estudado.

As cinéticas de fotopolimerização, para os sistemas de Saf/TEA e Saf/TEA/DPIC, foram realizadas em um aparelho de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), acoplado a um sistema de refletância total atenuada (ATR). O suporte de amostra foi elaborado com auxílio de fixadores, o-rings e placa de quartzo, para evitar a perda de solvente para o ambiente. A irradiação da amostra foi realizada a partir de uma lâmpada de Hg-Xe acoplado a uma fibra ótica de vidro, usado como filtro de corte ($\lambda \geq 400$ nm), a 0,5 cm de distancia da amostra. A **Figura 9** mostra o aparelho de infravermelho e os acessórios necessários para a fotopolimerização.

Figura 9. Ilustração do sistema de irradiação com o FTIR-ATR.

O suporte de amostra apresentado na **Figura 9** mostra a disposição do o-ring e placa de quartzo como suporte de amostra. Presilhas de fixação foram utilizadas para isolar o sistema do ambiente externo.

As cinéticas de fotopolimerização envolvendo outros sistemas químicos foram realizadas em Foto-DSC Q2000 acoplado a um analisador térmico TA-2000 (ambos da TA Instruments).

III.3.1 Fotólise por pulso de laser

A técnica de fotólise por pulso de laser consiste em submeter a amostra à um pulso de laser de alta intensidade e curta duração, na mesma região espectral de absorção. Deste modo, grande quantidade de espécies excitadas é gerada, possibilitando a formação de transientes.

O método de formação das espécies excitadas triplete e/ou outras espécies transientes acontece por duas etapas. Na primeira etapa, pulsos intensos de curta duração são utilizados para popular o estado excitado singlete da amostra, que por cruzamento intersistemas pode popular o estado triplete da molécula. A segunda etapa consiste em

incidir uma luz branca (luz de análise) na amostra logo após a primeira etapa, para que as espécies no estado excitado tripleto de menor energia (T_1) absorvam luz para então popular o estado tripleto de maior energia (T_2 , T_3 , T_n).

A aquisição do sinal espectroscópico é obtida por um osciloscópio acoplado a uma fotomultiplicadora que funciona como conversor do sinal fotométrico da luz de análise, transmitida pela amostra, para um sinal elétrico que então é observado pelo osciloscópio. A Figura 10 mostra um esquema de um equipamento de fotólise por pulso de laser usualmente utilizado para aquisições de absorção de transientes.

Figura 10. Esquema de um equipamento de fotólise por pulso de laser convencional.

III.3.2. Espectroscopia por ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) é uma técnica que detecta transições de dipolos magnéticos envolvendo elétrons desemparelhados. Por esta razão pode-se estudar, através dela, substâncias paramagnéticas tais como, moléculas e compostos de metais que apresentam número ímpar de elétrons [41, 42].

Através do espectro de EPR pode-se determinar o número de radicais existentes em uma amostra, o que torna possível utilizar esta técnica para a dosimetria e para a

datação geológica [43] A ressonância paramagnética eletrônica se apresenta também como um das técnicas espectroscópicas mais adequadas para identificar a natureza e a estrutura de radicais livres. A técnica de EPR possui várias vantagens, como o uso de pequenas quantidades de amostras (20-100 mg), análises rápidas (alguns segundos) e medidas não destrutivas [41, 42, 43].

Um espectrômetro de EPR consta de várias unidades que realizam funções específicas. A **Figura 11** apresenta um diagrama simplificado do equipamento.

Figura 11. Componentes básicos de um espectrômetro de EPR.

O campo magnético é produzido por eletroímãs capazes de gerar um campo, suficientemente homogêneo sobre toda a amostra, que pode variar entre zero e alguns milhares de Gauss, dependendo da aplicação. As micro-ondas são produzidas numa válvula osciladora, cuja frequência de oscilação está limitada pelas suas dimensões geométricas. As micro-ondas geradas são transmitidas através de uma guia de ondas especial denominado T-mágico, que divide a energia em dois braços: um alimenta a cavidade e a outro o sintonizador. Outro braço adicional, perpendicular ao plano dos outros três, termina em um cristal detector. Quando a amostra dentro da cavidade entra

em ressonância, há um aumento da absorção neste braço, acarretando um envio de potência ao cristal detector.

III.4. Metodologia

III.4.1 Fotopolimerização acompanhada por FTIR-ATR

A cinética de polimerização foto-iniciada foi acompanhada através de um sistema que consiste de uma fonte de irradiação que permite a iluminação do sistema de amostra. A formação do polímero foi acompanhada através do desaparecimento da banda em 815 cm⁻¹, correspondente a vibração do grupo vinila [44, 45].

O grau de conversão percentual (DC%) foi monitorado usando a equação 5 baseada na razão das bandas de intensidade de absorção antes de depois de irradiado.

$$DC\% = \left(1 - \frac{A_{815}}{A_{815}^o} \times \frac{A_{1406}^o}{A_{1406}} \right) \times 100\% \quad \text{Equação 5}$$

em que, A^0 representa a banda de absorção antes da irradiação da amostra, A representa a absorção no tempo t após a irradiação. A banda centrada em 1404 cm⁻¹ foi utilizada como referência de normalização para o cálculo da taxa de conversão do monômero, já que não é modificada pelo processo de polimerização, por se tratar de uma banda de deformação de C-H.

As velocidades de polimerização (R_p) foram obtidas a partir da equação 06 [45].

$$R_p = \frac{DC}{t} \times \frac{\rho}{M} \quad \text{Equação 6}$$

em que DC/t é o valor de conversão pelo incremento de tempo analisado na curva de polimerização, ρ é a densidade do monômero HEMA a 20 °C (1073 g.L⁻¹) e M é o peso molecular do monômero (130,14 g mol⁻¹).

III.4.2 Fotopolimerização acompanhada por Foto-DSC

Os estudos de fotopolimerização foram realizados de acordo com as condições experimentais apresentadas na tabela 3.

Tabela 3. Condições experimentais utilizadas no estudo fotocalorimétrico

Parâmetros	Condição adotada
Vazão de gás N ₂	50,0 mL min ⁻¹
Potência de irradiação	100 mW cm ⁻²
Filtro de corte	< 395 nm
Massa de amostra	30 mg
Suporte da amostra	Barca de alumínio
Suporte da referência	Barca de alumínio

Para todas as medidas de fotopolimerização utilizaram-se barcas vazias de alumínio. A massa do sistema químico estudado foi de $30,0 \pm 2,0$ mg. As medidas foram realizadas em modo isotérmico a diferentes temperaturas (10, 20, 30, 40, 50, 60 e 70 °C).

O calor de reação liberado na polimerização é diretamente proporcional ao número de duplas ligações reagidas. A partir da integração da área sob o pico exotérmico, a extensão da reação foi determinada de acordo com a equação 7.

$$C\% = 100 \times \frac{\Delta H_t}{\Delta H_0^{\text{theory}}} \quad \text{Equação 7}$$

em que ΔH_t é o calor de reação envolvido no tempo t e $\Delta H_0^{\text{theory}}$ é o calor teórico de uma conversão total do sistema. O calor de reação teórico [46, 47, 48], usado nos cálculos de reação de polimerização de HEMA, foi de $\Delta H_0^{\text{theory}} = 60$ kJ/mol.

A velocidade de polimerização (R_p) foi calculado a partir da proporcionalidade desta com o fluxo de calor (dH/dt), como segue a equação 8 [47].

$$R_p = \frac{dH / dt}{\Delta H_0^{theory}} \quad \text{Equação 8}$$

O calculo da velocidade e da conversão em cada tempo possibilitou a diferenciação dos sistemas à diferentes temperaturas e composição de foto-iniciadores.

III.4.3 Cinética de Fotodescoloramento

As amostras de sistemas binários e ternários foram irradiadas em temperatura constante (25°C) por diferentes períodos. As amostras foram inseridas dentro de cubas de vidro, usada como filtro de possíveis irradiações ultravioleta. Após determinados tempos de irradiação, as celas foram analisadas por UV-vis, acompanhando-se a diminuição da banda correspondente a absorção da Safranina ($\lambda = 520 \text{ nm}$).

As absorções obtidas em diferentes tempos de irradiação foram tratadas de acordo com uma cinética de primeira ordem. O tratamento da absorção em função da temperatura foi realizado através da função, $f(A)$, como pode ser observado na equação 9.

$$f(A) = \ln \frac{10^A - 1}{10^{A_0} - 1} = -k_{BP} \times t \quad \text{Equação 9}$$

em que A e A_0 são as absorções da Safranina em 520 nm no tempo t e no tempo zero, respectivamente. k_{PB} é a constante de fotodescoloramento, que é proporcional ao rendimento quântico de fotodescoloramento, como mostra a equação 10 [49].

$$k_{PB} = \varepsilon I_0 \ell \Phi_{PB}$$

Equação 10

em que ε é o coeficiente de absorção molar, I_0 a intensidade de luz incidente, ℓ é o caminho óptico e Φ_{PB} é o rendimento quântico de fotodescoloramento.

IV. RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Fotofísica e fotoquímica dos componentes isolados

IV.1.1. Estudo do corante Safranina

O comportamento espectroscópico de absorção e emissão da Safranina foi investigado em diferentes solventes orgânicos. Dentre os assuntos abordados, parâmetros de solvatação foram relacionados com a fotofísica do corante.

IV.1.1.1 Absorção eletrônica e fluorescência estacionária

As medidas de absorção e fluorescência apresentada nesta parte da pesquisa é uma simples apresentação das características do corante. Neste sentido, a observação das regiões de absorção e fluorescência contribuirá para o entendimento dos estudos posteriores.

Figura 12. Espectro de absorção eletrônica da Safranina, em diferentes solventes: (—)Água; (—) Etanol; (—) 1-propanol; (—) 1-Butanol; (—) 1-Hexanol; (—); Etileno glicol e (—) HEMA.

A **Figura 12** apresenta os espectros de absorção eletrônica da Safranina em diferentes solventes. A região de máxima absorção da Safranina é deslocada para o vermelho em valores decrescentes de constante dielétrica. A tabela 4 apresenta com mais detalhes as propriedades de absorção da Safranina.

Tabela 4. Valores dos coeficientes de extinção molar e dos comprimentos de onda de máxima absorção da Safranina em diferentes solventes

Solvente	ϵ^*	Absortividade molar ζ ($M^{-1} cm^{-1}$)	λ_{max} (nm)	** Absorbância
Água	78	42.500	520	$0,42 \pm 0,01$
Etanol	25	51.200	533	$0,52 \pm 0,02$
1-propanol	20	54.500	536	$0,54 \pm 0,01$
1-butanol	17	52.100	538	$0,53 \pm 0,02$
1-hexanol	13	56.100	540	$0,57 \pm 0,01$
Etilenoglicol	37	47.000	533	$0,47 \pm 0,01$
HEMA	20	54.000	528	$0,54 \pm 0,01$

* Valores teóricos da constante dielétrica a 20 °C.

** Valores estatísticos de três medidas.

Figura 13. Emissão de fluorescência da Safranina em diferentes solventes: (—)Água; (—) Etanol; (—) 1-propanol; (—) 1-Butanol; (—) 1-Hexanol; (—) Etileno glicol. $\lambda_{exc} = 525$ nm.

A **Figura 13** mostra os espectros de fluorescência da Safranina em diferentes solventes. A Safranina na presença de água e ETG determinam o maior deslocamento do espectro de emissão para o vermelho em relação aos demais solventes: etanol, propanol, butanol hexanol. A avaliação das interações entre solvente e corante que cause os deslocamentos espectroscópicos é abordado com mais detalhes no tópico seguinte.

IV.1.1.2 Correlação entre solvatação e os processos fotofísicos

Os máximos das bandas de absorção e fluorescência são mudados de acordo com o solvente. Estes desvios podem ser mensurados a partir da relação de Stokes ($\Delta\nu = \nu_A - \nu_F$), em que ν_A e ν_F são as frequências de máxima absorção e emissão de fluorescência, respectivamente.

A partir do modelo desenvolvido por Lippert Mattaga [50], o deslocamento de Stokes pode ser utilizado para se estimar as mudanças no momento de dipolo ($\mu_E - \mu_G$) da transição de energia eletrônica ($S_0 \rightarrow S_1$), na qual μ_E e μ_G são o momento de dipolo dos estado excitado singlete e fundamental, respectivamente.

Figura 14. Deslocamento de Stokes em função da constante dielétrica e índice de refração dos solventes.

A linearidade da curva da Figura 14 demonstram a dependência da constante dielétrica e índice de refração em relação ao deslocamento de Stokes [50]. A equação mostra a relação matemática que rege o deslocamento para todos os solventes

$$\bar{\nu}_A - \bar{\nu}_F = \frac{2(\mu_E - \mu_G)}{hca_c^3} \omega(\epsilon, n) \quad \text{Equação 11}$$

Em que, h e c são a constante de Planck e a velocidade da luz, respectivamente. a_c é o raio da cavidade na qual o fluoróforo está inserido. ϵ e n são a constante dielétrica e o índice de refração do solvente, respectivamente.

Na equação 11, $\omega(\epsilon_r, n)$ é definido como:

$$\omega(\epsilon_r, n) = \left(\frac{\epsilon_r - 1}{2\epsilon_r + 1} - \frac{n^2 - 1}{2n^2 + 1} \right)$$

A determinação do valor aproximado de μ_E foi realizada por meio da equação 11, onde o valor do coeficiente angular foi obtido por um ajuste linear. Os valores semi-empíricos de $a_c = 550$ pm e $\mu_G = 2,04$ D usados na otimização da estrutura geométrica da Safranina pelo método (AM1) foram os mesmos adotados no trabalho de Maíra et al [49]. O valor de μ_E encontrado para a Safranina excitada é de $7,4 \pm 1$ D.

A Figura 14 mostra ainda um desvio da linearidade para os solventes de alta constante dielétrica: água, ETG, ACN e EtOH. Este desvio não pode ser explicado pela teoria de Lippert Mataga, uma vez que a função matemática que rege o deslocamento é uma equação de primeira ordem. Sabendo isso, o desvio de Stokes analisado em função da polarizabilidade (π^*) e da capacidade de “doar” hidrogênio para o soluto (HBD ou α), pode ser uma vertente que possibilite a explicação dos tipos de interação entre Safranina e solvente [51].

Figura 15. Deslocamento de Stokes em função do parâmetro ET(30).

A Figura 15 mostra a dependência deslocamento de Stokes com o parâmetro ET(30). A correlação linear obtida para esta dependência é obtida por dois parâmetros principais: (1) parâmetro π^* e (2) parâmetro α , uma vez que o fator ET(30) é na verdade uma combinação linear dos fatores HBD (α), HBA (β) e polaridade/polarizabilidade (π^*) [50,51,52].

A interação tipo β se mostrou pouco efetiva nos solventes aqui estudados. Neste sentido, o efeito HBA pode ser descartado nas interações químicas Saf/solvente.

IV.1.1.3 Rendimento quântico de fluorescência

O rendimento quântico de fluorescência das soluções de Safranina em diferentes solventes foi determinado a partir da solução aquosa de Safranina, usada como padrão [56, 53]. Os rendimentos quânticos de fluorescência da Safranina foram calculados a partir da equação 12.

$$\Phi_F = \frac{\int I(\lambda) d\lambda}{\int I(\lambda)^0 d\lambda} \times \frac{D.O^0}{D.O} \times \frac{n^2}{n^{0^2}} \times \Phi_F^0 \quad \text{Equação 12}$$

em que $D.O^0$ e $D.O$ são as densidades ópticas do padrão e do composto, respectivamente. As integrais de emissão de fluorescência no intervalo de emissão do espectro também são da amostra I e do padrão I^0 , n é o índice de refração da substância de interesse e n^0 é o índice de refração do padrão. Φ_F^0 é o rendimento quântico de fluorescência da amostra padrão e Φ_F é o rendimento quântico da substância de interesse.

Tabela 5. Rendimento quântico de fluorescência da Safranina em diferentes solventes

Solvente	E_T^{30}	Absorbância	$\int I(\lambda) d\lambda$	Φ_F
Água	63,1	0,053	$7,2 \times 10^3$	0,058*
ETG	56,3	0,101	$48,6 \times 10^3$	0,242
Etanol	51,9	0,096	$82,6 \times 10^3$	0,371
1-Propanol	50,7	0,111	$99,6 \times 10^3$	0,432
1-Butanol	50,2	0,098	$91,2 \times 10^3$	0,462
1-Hexanol	48,8	0,094	$99,4 \times 10^3$	0,531

*Rendimento quântico utilizado como padrão [53]

A tabela 5 mostra o rendimento quântico de fluorescência em cada solvente. O aumento deste rendimento quântico com a diminuição do parâmetro $E_T(30)$ pode ser de grande ajuda nos estudos de transientes, uma vez que o rendimento quântico de fluorescência é diretamente proporcional ao rendimentos quântico tripleto [56, 53], como pode ser observado na equação 13.

$$\Phi_T = \frac{k_{isc} \Phi_F}{k_F} \quad \text{Equação 13}$$

onde, k_F , k_{ISC} são as constantes de fluorescência e cruzamento intersistemas, respectivamente.

A partir da equação 13 e dos resultados da tabela 5, pode-se dizer que dentre os solventes utilizados, o solvente de menor ET(30) é o melhor meio para os estudos do estado triplete da Safranina.

IV.1.1.4 Identificação e estudo cinético de espécies transientes

Os espectros de transiente da Safranina em solução aquosa, na presença e ausência de HEMA, podem ser observados na Figura 16.

Figura 16. Espectro de absorção de transientes da Safranina na ausência e presença de HEMA, obtidos a 0,8 μs após o pulso de laser. $[\text{SafH}^+] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$. $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$.

O espectro da solução aquosa de Safranina apresenta duas bandas de absorção, uma em 420 e outra em 810 nm. Esta última banda corresponde à absorção T-T da Safranina monoprotionada. A banda na região de 400-420 nm pode apresentar

contribuições de três espécies (semirreduzida, semi-oxidada e uma pequena contribuição da absorção TT) [54, 55].

O espectro da Safranina em solução de HEMA apresenta a predominância de apenas uma espécie (Safranina semirreduzida), com contribuição espectral em aproximadamente 400 e outra em 665 nm.

As regiões espectrais e os respectivos decaimentos obtidos experimentalmente foram agrupados e comparados com outros dados da literatura, como pode ser observado na Tabela 6. A Figura 17 mostra os decaimentos de transiente para cada sistema químico.

Figura 17. Curvas de decaimento das espécies da Safranina observadas em 400 nm e 810nm. As curvas observadas em (c) 400 nm e (d) 650 nm são das espécies de Safranina na presença de HEMA. $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$.

Tabela 6. Valores de decaimento de transiente obtidos experimentalmente em solução aquosa

Sistema	λ (nm)	τ (μ s)	Erro	χ^2
Saf	400-450	40,4	$\pm 0,7$	0,98
	810	31,3	$\pm 0,4$	0,97
Saf + HEMA	400-450	184,8	$\pm 5,3$	0,99
	650	175,2	$\pm 4,0$	0,95
	810	NO	–	–

NO – absorção não observada por efeito da supressão do monômero HEMA.

A classificação das espécies, apresentada na tabela 6 , foi realizada de acordo com a região espectral e o tempo de decaimento. Esta classificação está em acordo com as espécies semi-oxidada e semirreduzida obtidas em meio de Safranina/amina e Safranina/benzofenona, respectivamente [55]. O esquema abaixo mostra mais claramente a fotoreação da Safranina e do corante na presença de HEMA.

Esquema. Fotoreação da ${}^3SfH^+$ com a $(SfH^+)_o$ e monômero.

A espécie semirreduzida da Safranina foi obtida na presença do monômero HEMA. Neste sistema químico, a Safranina no estado tripleto abstrai um elétron do grupo vinílico do monômero que então forma a espécie semirreduzida do corante. A partir desta

reação, a banda T-T do corante é suprimida e a banda de absorção do corante semirreduzido é observada em 400 nm.

A espécie semi-oxidada, apresentada na tabela 6, foi investigada a partir dos tempos de decaimento apresentados no estudo do 2APB.

IV.1.2 Estudo do organoborano 2APB

O 2APB é um composto que apresenta baixa solubilidade em água. Entretanto, a solubilidade deste composto pode ser aumentada em alcoóis e alguns solventes de baixa constante dielétrica, como o caso do dioxano. Neste sentido, os solventes empregados na caracterização fotoquímica do 2APB foram o etanol e dioxano.

A partir de medidas de absorção eletrônica, fluorescência e absorção de transientes, foi realizada a caracterização fotoquímica do 2APB. A técnica de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) foi utilizada para a elucidação do mecanismo fotoquímico, assim como a caracterização dos produtos formados.

IV.1.2.1 Absorção eletrônica, fosforescência e fluorescência estacionária

O comportamento espectral de absorção do 2APB foi estudado em diferentes concentrações (10^{-6} - 10^{-2} mol.L⁻¹), em etanol. Também foram realizados espectros de fluorescência e excitação em função da concentração de 2APB, como pode ser observado nas Figuras 18a, 18b e 18c.

Figura 18. Espectros de (a) absorção, (b) fluorescência e (c) excitação do 2APB em diferentes concentrações. $\lambda_{\text{exc}} = 270$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 310$ nm.

O espectro de absorção do 2APB em etanol apresenta um máximo em 235 nm e outras duas bandas menos intensas em 260 nm e 280 nm. O coeficiente de extinção molar da banda centrada em 235 nm foi calculado a partir do máximo de absorção em 235 nm ($14500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$).

O espectro de fluorescência do 2APB, apresentado na Figura 18b, em concentração de $1 \times 10^{-6} \text{ M}$, tem um máximo de emissão em 295 nm. O aumento da concentração de 2APB desloca o máximo da banda para regiões de maior comprimento de onda, atingindo o máximo de emissão em 310 nm, na concentração de $1 \times 10^{-3} \text{ M}$. Acima desta concentração, o comprimento de onda se mantém constante e a intensidade de emissão é suprimida.

A Figura 19 mostra o espalhamento das partículas e os respectivos máximos de emissão em função do aumento da concentração de 2APB. No intervalo de concentração de $10^{-6} - 10^{-2} \text{ M}$, o espalhamento da solução se mantém constante até $1 \times 10^{-3} \text{ M}$. Acima desta concentração, o espalhamento é aumentado com o aumento da concentração de 2APB.

Figura 19. Intensidade de luz espalhada em função dos máximos de emissão de fluorescência e da concentração de 2APB. $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 310 \text{ nm}$.

A mesma concentração observada na Figura 19, para os desvios de fluorescência e espalhamento, é mais claramente mostrada pelos cruzamentos da linha vermelha com as curvas em preto e azul. Este cruzamento indica que o processo de supressão de fluorescência observado no gráfico de emissão se dá a partir da agregação das moléculas de 2APB. O mesmo comportamento de agregação foi obtido em dioxano, como pode ser observado na Figura 20.

Figura 20. Espalhamento de luz em função da concentração de 2APB em dioxano.

Outro ponto que evidencia a formação de agregados é a observação na Figura 20c de que o aumento da concentração de 2APB é notado pelo desaparecimento das bandas em 235nm e 270 nm e o surgimento de uma nova banda em 280 nm. Esta última banda também é observada no gráfico de absorção, Figura 20a.

Também foram realizadas medidas de emissão de fluorescência e fosforescência a 77K. Os valores de rendimentos quânticos de fluorescência foram calculados em função da temperatura, como mostrado na Figura 21a e na tabela 7.

Figura 21. (a) Espectro de fluorescência (—) e fosforescência (---) do 2APB a 293 K e 77K, em etanol. (b) Decaimento da emissão de fosforescência a 77 K.

A Figura 21b mostra o tempo de decaimento de fosforescência e a curva calculada a partir da função de decaimento exponencial de primeira ordem. O tempo de vida encontrado foi de 2,5 s. Este tempo de decaimento é similar ao tempo de decaimento do trifenilborano (TPB) [36], $\tau = 2,1$ s, que possui estrutura e geometria molecular semelhante ao 2APB.

As energias dos estados eletrônicos excitados S_1 foram calculados com base na intersecção das bandas de absorção e fluorescência à 293 e 77 K. Os valores de energia encontrados foram muito próximos entre os solventes: EtOH, PrOH, ButOH, HexOH, ETG, $E_{S1} = 4,43$ eV e $E_{T1} = 3,60$ eV. Em dioxano, as energias são $E_{S1} = 4,38$ eV e $E_{T1} = 3,58$ eV.

IV.1.2.2 Rendimento quântico de fluorescência

O rendimento quântico de fluorescência do 2APB a 293 K foi calculado, utilizando-se o tolueno como padrão de fluorescência [50]. A escolha do tolueno se deve ao fato de apresentar os máximos de absorção e emissão na mesma região espectral que a solução etanólica de 2APB. O rendimento quântico de fluorescência a 77 K foi calculado, utilizando-se o rendimento quântico a 293 K. As equações 14 e 15 mostram mais claramente o calculo dos rendimentos quânticos.

$$\Phi_F = \frac{\int I(\lambda) \partial \lambda}{\int I(\lambda)^0 \partial \lambda} \times \frac{D.O^0}{D.O} \times \frac{n^2}{n^{02}} \times \Phi_F^0 \quad \text{Equação 14}$$

$$\Phi_F^{77K} = \frac{\int^{77K} I(\lambda) \partial \lambda}{\int^{293} I(\lambda)^0 \partial \lambda} \times \Phi_F^{293K} \times f_c \quad \text{Equação 15}$$

Os valores de Φ_F^{77} e Φ_F^{293} obtidos experimentalmente estão indicados na tabela 7.

O rendimento quântico de fluorescência a 293 K do tolueno utilizado nos cálculos de rendimento quântico foi de 0,14 [56].

Tabela 7. Rendimento quântico de fluorescência do 2APB em diferentes solventes

Solvente	ϕ_F (77K)	ϕ_F (293 K)
Etanol	0,23	0,16
1-Propanol	—	0,17
1-Butanol	—	0,14
1-Hexanol	—	0,61
ETG	—	0,62
ACN	—	0,18
1,4 Dioxano	—	0,43

Os valores de rendimento quântico de fluorescência mostraram que o aumento da viscosidade do solvente aumenta a emissão de fluorescência do 2APB. Este aumento é explicado pela menor perda de energia por processos não radiativos através da diminuição das vibrações e rotações da molécula de 2APB. Neste sentido, os processos não radiativos são dificultados e os processos radiativos se tornam mais efetivos.

Com o objetivo de caracterizar as espécies formadas no estado singlete, foram medidos decaimentos de fluorescência do 2APB em solventes de diferentes constantes dielétrica. A Figura 11 mostra as curvas de decaimento obtidas em etanol e dioxano.

Figura 22. Curva de decaimento de fluorescência do 2APB em (■) etanol e (●) dioxano. (▲) IRF. $\lambda_{\text{exc}} = 280 \text{ nm}$. $T = 293 \text{ K}$.

As curvas de decaimento do 2APB, apresentadas na **Figura 22**, mostra uma dinâmica mono-exponencial com tempo de decaimento de 3,77 ns em etanol e 2,11 ns em dioxano. Os tempos de vida e respectivos ajustes estatísticos são mostrados na tabela 8 e **Figura 23**.

Tabela 8. Tempo de vida de fluorescência do 2APB

Solvente	* τ (ns)	χ^2
EtOH	$3,77 \pm 0,03$	1,123
PrOH	$3,80 \pm 0,02$	1,114
ButOH	$3,99 \pm 0,05$	1,130
HexOH	$4,15 \pm 0,04$	1,099
Dioxano	$4,42 \pm 0,05$	1,088

* Valores experimentais obtidos à 293 K.

Figura 23. Dependência do tempo de vida de fluorescência com a constante dielétrica do solvente.

A presença de um único tempo de vida, assim como a dependência do tempo de decaimento com o solvente, indica que a dinâmica de decaimento é favorecida em dioxano. Uma vez que neste solvente, o tempo de vida de fluorescência se mostra mais longo entre os solventes. Sabendo que existe uma relação inversa entre k_{ISC} e tempo de vida de fluorescência, espera-se que o rendimento quântico triplete seja menor em dioxano e maior em etanol.

IV.1.2.4 Absorção de transientes

As medidas de transientes foram realizadas em atmosfera de nitrogênio e oxigênio. A concentração das soluções de 2APB utilizadas nas medidas correspondem a aproximadamente 1×10^{-6} M.

Figura 24. Espectro de transiente do 2APB em (a) etanol e (b) dioxano. $\lambda_{\text{exc}} = 266$ nm.

A **Figura 24** mostra o espectro de transiente do 2APB em etanol e dioxano. Quando excitado por um pulso de laser de 266 nm, a solução etanólica de 2APB apresenta dois transientes com máximo de absorção em 290 e 350 nm. No caso do dioxano, os transientes aparecem em 300 nm e 330 nm.

Em solução de etanol o transiente em 350 nm é suprimido por oxigênio, enquanto que para o transiente em 300 nm, a presença de oxigênio não interfere significativamente na absorção.

Figura 25. Espectro de absorção T-T do 2APB em diferentes tempos de borbulhamento de N₂. Tempo de aquisição de 1 μs após o pulso de laser. $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$.

A influencia do oxigênio, nos espectros dos transientes de 2APB, foi avaliada a partir da variação do tempo de borbulhamento de nitrogênio na solução, à fluxo de gás constante. Figura 25 mostra os espectros de absorção do 2APB para diferentes tempos de borbulhamento de N₂, correspondentes a diferentes concentrações residuais de oxigênio.

O aumento do tempo de borbulhamento na solução de 2APB permite visualizar o aumento da absorção na região de 350 nm. O transiente em 300 nm não desaparece na presença de oxigênio. Entretanto, a absorção deste transiente é levemente suprimida. Os resultados de tempo de vida confirmam este último argumento, como é observado nas discussões de tempo de decaimento apresentadas no tópico seguinte.

IV.1.2.5 Decaimento de transientes

Figura 26. Decaimento do transiente observado em 300 nm em diferentes solventes, Etilenoglicol (ETG), Acetonitrila (ACN), 1-Hexanol (HexOH), 1-Butanol (BuOH), 1-Propanol (PrOH), Etanol (EtOH).

As cinéticas de decaimentos da Safranina também foram investigadas em diferentes solventes e em atmosfera de N_2 . A Figura 26 mostra o decaimento do transiente observado em 300 nm. Pode-se observar que a absorção após 500 μs não volta ao valor de absorção inicial. Apesar do sistema de fotólise por pulso de laser não permitir acompanhar o final do decaimento, provavelmente a espécie observada deve ser um radical com um tempo de vida longo. Entretanto, algumas medidas preliminares informaram que esta espécie possui tempo de vida maior que 5 ms.

O decaimento do transiente observado em 350 nm foi acompanhado em 380 nm. Esta região foi selecionada para estudo, pois a contribuição da espécie com tempo de vida mais longo em 300 nm possui uma menor contribuição, possibilitando um melhor ajuste da curva de decaimento da espécie mais curta.

Figura 27. Decaimento da espécie observada em 380nm nos diferentes solventes orgânicos. Etilenoglicol (ETG), Acetonitrila (ACN), 1-Hexanol (HeOH), 1-Butanol (BuOH), 1-Propanol (PrOH), Etanol (EtOH).

A **Figura 27** mostra o comportamento do decaimento bi-exponencial, referente à presença de duas espécies na região de 380 nm. Uma com tempo de vida mais longo, que é atribuída à espécie observada em 300 nm e outra com tempo de vida mais curto na ordem de 10 μ s. Os tempos de decaimento da espécie mais longa foram desconsiderados na avaliação do decaimento para se observar mais facilmente o comportamento da espécie mais curta. A tabela 9 mostra os decaimentos da espécie mais curta nos diferentes solventes.

Tabela 9. Tempo de vida da espécie observada em 380nm

Solvente	Constante dielétrica	τ (μ s)
ACN	37,5	$7,20 \pm 0,05$
EtOH	25	$5,72 \pm 0,02$
PrOH	20	$5,71 \pm 0,03$
ButOH	17	$4,70 \pm 0,03$
HexOH	13	$3,90 \pm 0,02$
Dioxano	2,2	$2,11 \pm 0,07$
ETG	37	$2,13 \pm 0,01$

* Valores experimentais obtidos à 293 K.

Os resultados de tempo de vida apresentados na tabela 9 mostram que o aumento do tempo de vida aumenta concomitantemente com o aumento da constante dielétrica do meio, ou seja, os solventes de maior constante dielétrica contribuem para a maior permanência do 2APB no estado triplete T_1 .

Figura 28. Gráfico do tempo de decaimento da espécie em 380 nm em função de solventes de diferentes constante dielétrica.

A **Figura 28** mostra a dependência do tempo de vida com a constante dielétrica. O aumento do tempo de vida do estado triplete apresenta um comportamento contrário ao observado para o decaimento de fluorescência nos mesmos solventes. Indicando desta forma que o solvente pode interagir de maneiras diferentes nos dois estados excitados S_1 e T_1 .

IV.1.2.6 Formação de transientes na presença de oxigênio

A influência do oxigênio na formação do transiente em 300 nm foi avaliada a partir de uma dinâmica mono-exponencial, com medidas adquiridas em curtos períodos de aquisição.

Figura 29. Gráfico de formação de transiente observado para a espécie mais longa, na presença e ausência de oxigênio. $\lambda_{\text{exc}} = 266\text{nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 300\text{ nm}$.

A **Figura 29** mostra a formação da espécie com tempo de vida mais longo. A análise dos crescimentos exponenciais, na presença e ausência de oxigênio, mostrou que a formação da espécie em 300 nm segue uma cinética de primeira ordem. A tabela 10 mostra os valores de tempos obtidos na presença e ausência de oxigênio.

Tabela 10. Tempo de vida de formação de radical na ausência e presença de oxigênio

Solvente	Tempo de vida de formação			
	Ausência de O ₂		Presença de O ₂	
	τ (ns)	χ^2	τ (ns)	χ^2
EtOH	41,4	0,996	35,2	0,997
PrOH	42,7	0,998	36,7	0,998
ButOH	41,1	0,998	38,2	0,997
HexOH	41,5	0,998	38,5	0,998
ACN	40,8	0,996	37,5	0,996
ETG	50,3	0,997	50,1	0,997

Os resultados observados na tabela 10 mostram que a presença de oxigênio não interfere significativamente na formação da espécie em 300 nm. Sendo assim, descartou-se qualquer tipo de reação do oxigênio na espécie radicalar do 2APB.

IV.1.2.8 Mecanismo fotoquímico do 2APB via fotólise.

O mecanismo consistente com os resultados fotofísicos e fotoquímicos do 2APB é mostrado no esquema da Figura 30. $(2APB)_0$, 12APB e 32APB indicam as espécies fundamental, estado excitado singlete e estado tripleto do 2APB.

Figura 30. Esquema para a fotólise do 2APB.

A excitação da molécula de 2APB em 266 nm leva a molécula do estado fundamental ao estado singlete excitado, que por cruzamento intersistema pode passar

para o estado triplete de menor energia. Em este estado, um elétron dos orbitais π do benzeno é transferido para o orbital p vazio do boro. Após a transferência intramolecular de elétron, há uma quebra homolítica para formar duas espécies radicalares. Estes radicais podem iniciar o processo de polimerização de monômeros vinílicos.

IV.1.3 Estudo do organoborano TPhB

O TPhB é uma molécula que possui algumas características estruturais semelhantes ao 2APB, como por exemplo estrutura trigonal entre as ligações do átomo de boro, e grupos fenila ligado ao átomo de boro. A estrutura deste composto pode ser observada na **Figura 31**.

Figura 31. Estrutura molecular do organoborano TPhB.

IV.1.3.1 Absorção eletrônica e fluorescência estacionária

A caracterização fotofísica do TPhB em solução etanólica foi avaliada a partir dos espectros de absorção e fluorescência estacionária, como pode ser observado na Figura 19.

Figura 32. Espectros de (a) absorção e (b) emissão de fluorescência em função da concentração de TPhB. $\lambda_{\text{exc}} = 260$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 295$ nm, em etanol.

Nesta mesma linha de estudo, a intensidade de fluorescência do TPhB mostrou o mesmo comportamento observado para a fluorescência, em que a intensidade é suprimida a partir de uma determinada concentração, como pode ser percebido na Figura 32b. Esta supressão em uma determinada concentração também foi encontrada no processo de

agregação das moléculas de 2APB, onde o aparecimento de agregado ocorre em uma determinada concentração de 2APB.

A absorção eletrônica de TPhB em diferentes concentrações foram realizadas para a determinação do coeficiente de extinção molar. O valor do coeficiente em 270 nm apresentou o valor de $4700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. No comprimento de onda de estudo de transientes, $\lambda = 266 \text{ nm}$, o coeficiente de extinção foi de $3600 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Figura 33. Espectro de fluorescência e fosforescência obtidos em (a) etanol e (b) Metilciclohexano e os respectivos decaimentos de fosforescência em (c) etanol e (d) MCH.

Também foram realizadas medidas de emissão de fluorescência e fosforescência a 77 K. As **Figura 33a** e **33b** mostram os espectros de fluorescência e fosforescência nos solventes etanol e metilciclohexano (MCH), respectivamente. O MCH foi utilizado por apresentar baixa constante dielétrica, ser aprótico e não apresentar precipitados do TPhB em baixas temperaturas.

As Figura 33c e 33d apresentam as curvas de decaimento do TPhB nos dois solventes utilizados. Os tempos de decaimento do TPHB em etanol e MCH foram de 3,6 s e 2,4 s, respectivamente.

IV.1.3.2 Decaimentos de fluorescência

Os decaimentos de fluorescência do TPhB apresentaram um comportamento mono-exponencial nos solventes etanol e dioxano.

Figura 34. Curva de decaimento de fluorescência do TPhB em (a) etanol e (b) dioxano. (■) decaimento, (●) IRF. $\lambda_{exc}=280$ nm. $T = 293$ K.

A curva de decaimento do TPhB, apresentada pela **Figura 34**, mostra uma dinâmica mono-exponencial com tempo de decaimento de 2,33 ns em etanol e 2,11 ns em dioxano. Os tempos de vida e seus respectivos ajustes estatísticos são apresentados na tabela 11.

Tabela 11. Tempo de vida do TPhB em diferentes solventes

Solvente	* τ (ns)	χ^2
EtOH	$2,33 \pm 0,02$	1,051
PrOH	$2,28 \pm 0,03$	1,134
ButOH	$2,24 \pm 0,02$	1,245
HexOH	$2,20 \pm 0,02$	1,014
ACN	$2,45 \pm 0,05$	0,98
MCH	$2,14 \pm 0,05$	1,111
Dioxano	$2,11 \pm 0,02$	1,012

* Valores experimentais obtidos à 293 K.

Figura 35. Gráfico do tempo de decaimento de fluorescência em função da constante dielétrica para diferentes solventes.

A **Figura 35** mostra que o tempo de decaimento do TPhB aumenta concomitantemente com o aumento da constante dielétrica. Este fato se mostra diferente ao observado para os tempos de vida de fluorescência do 2APB. Sabendo que existe uma relação inversa entre k_{ISC} e tempo de vida de fluorescência, espera-se que o rendimento quântico triplete para o TPhB seja menor em etanol em relação ao dioxano.

IV.1.3.3 Estudo cinético e identificação de transientes

Quando excitado por um pulso de laser de 266 nm, a solução etanólica de TPhB apresenta dois transientes com máximo de absorção em 310 e 360 nm. No caso do solvente dioxano, o TPhB apresenta os máximos de absorção em 300 e 330 nm. Os espectros podem ser observados nas **Figura 36a** e **36b**.

Figura 36. Espectro de absorção de transientes em (a) etanol e (b) dioxano adquiridos em diferentes tempos após o pulso de laser. $\lambda_{\text{exc}} = 266 \text{ nm}$.

Os decaimentos observados, nas Figura 37 e 38, nos comprimentos de 300 nm e 285 nm, mostram a presença de uma espécie com tempo de vida longo e outra mais curta. O tratamento do decaimento da espécie mais longa não foi possível por motivos experimentais que dificultaram a obtenção do final do decaimento.

A curva de decaimento da espécie triplete foi analisada, sugerindo um decaimento mono-exponencial com tempo de vida de 12,85 μs em etanol e 8,85 μs em dioxano.

Figura 37. Decaimento dos transientes de TPhB em etanol. O gráfico inserto descreve a espécie triplete em 360nm.

Figura 38. Decaimento dos transientes em dioxano. O gráfico inserto discrimina a espécie triplete em 330 nm.

Analisando os espectros em ambos os solventes, a espécie que aparece no maior comprimento de onda é atribuída a uma espécie triplete. A outra espécie que aparece em menor comprimento de onda é atribuída a uma espécie radicalar. Em que o decaimento desta espécie mostra que o tempo de desativação é superior a 5 ms. Sendo este tempo semelhante ao obtido pelo radical de 2APB, na mesma região espectral.

Pode-se observar nas Figuras 37 e 38 que existe uma dependência do comprimento de onda máximo de cada espécie em relação ao solvente utilizado. A espécie triplete observada em etanol, na região de 360 nm, é deslocada para regiões de maior energia (330 nm) em dioxano. No caso da espécie observada em 310 nm em etanol, o mesmo comportamento de deslocamento espectral é observado em dioxano.

IV.1.3.4 Mecanismo fotoquímico do TPhB via fotólise.

O mecanismo consistente com os resultados fotofísicos e fotoquímicos do TPhB é mostrado no esquema da **Figura 39**. $(\text{TPhB})_0$, $^1(\text{TPhB})$ e $^3(\text{TPhB})$ indicam as espécies fundamental, estado excitado singlete e estado triplete do TPhB.

Figura 39. Esquema para a fotólise do TPhB.

A excitação da molécula de TPhB em 266 nm leva a molécula do estado fundamental ao estado singlete excitado, que por cruzamento intersistema pode passar para o estado triplete de menor energia. No estado excitado, um elétron dos orbitais π do benzeno é transferido para o orbital p vazio do boro. Após a transferência intramolecular de elétron, há uma quebra homolítica para formar duas espécies radicalares. Estes radicais podem iniciar o processo de polimerização de monômeros vinílicos.

IV.1.4. Estudo do sal de difeniliodônio (DPIC)

O mecanismo fotorreacional do cloreto de difeniliodônio (DPIC) na presença de Safranina e de aminas é conhecido e sua aplicação em processos de polimerização é de grande interesse [57, 58, 59, 60]. Entretanto, o estudo do DPIC na presença de compostos a base de boro ainda é desconhecido. Neste sentido, antes de se estudar as espécies de DPIC na presença de compostos a base de boro, achamos conveniente confirmar as características fotofísicas e fotoquímicas do DPIC. Para isto, foram utilizadas as técnicas de absorção eletrônica, fluorescência e fotólise por pulso de laser na elucidação das características espectroscópicas do DPIC.

IV.1.4.1 Absorção eletrônica, fosforescência e fluorescência estacionária

Figura 40. Espectro de (a) absorção e (b) fluorescência do DPIC em etanol. $\lambda_{exc} = 260$ nm, $T = 293$ K.

A **Figura 40a** apresenta o espectro de absorção do DPIC em etanol. Neste espectro, pode-se perceber duas bandas de absorção nas regiões de 222 e 260 nm. O espectro de fluorescência mostrado na **Figura 40b** apresenta um máximo de emissão em 307 nm.

Também foram realizadas medidas de emissão de fluorescência e fosforescência a 77K para a solução de DPIC em etanol, como podem ser observados na **Figura 41a**.

Figura 41 (a) Espectro de emissão (—) e emissão de fosforescência (—) do DPIC a 293 K e 77K, em etanol. (b) Decaimento da emissão de fosforescência a 77 K.

O tempo de decaimento encontrado para um ajuste mono-exponencial é de 1,5 s. Também foi avaliada a energia do primeiro estado triplete do DPIC, a partir do espectro de fosforescência da **Figura 41a**, correspondendo a 3,54 eV ou 350 nm.

IV.1.4.2 Identificação e estudo cinético de transientes

Os espectros de transientes, da solução etanólica de DPIC, foram realizadas pela excitação da amostra em 266 nm, em atmosfera livre de oxigênio. A **Figura 42** mostra os espectros de DPIC em diferentes tempos de aquisição, após o pulso do laser.

Figura 42. Espectro de transiente de DPIC obtidos em diferentes tempos após o pulso de laser. $\lambda_{exc} = 266$ nm.

A **Figura 42** mostra uma banda de absorção centrada em 355 nm atribuída a espécie triplete do DPIC. A dinâmica de decaimento da banda em 355 nm foi avaliada em diferentes escalas de tempo, como pode ser observada na **Figura 43**.

Figura 43. Decaimento de transiente observado em (a) 10 $\mu\text{s}/\text{div}$ e (b) 50 $\mu\text{s}/\text{div}$. $\lambda_{\text{obs}} = 355\text{nm}$, $\lambda_{\text{exc}} = 266\text{ nm}$.

A Figura 28a mostra a curva de decaimento de uma espécie, com tempo de 9,72 μs , atribuída a espécie triplete de vida curta. Também se pode observar na Figura 28b,

uma outra espécie que não volta ao estado inicial após 500 μ s. Resultados preliminares mostraram que o tempo de vida desta última espécie não volta ao estado de absorção inicial após 5 ms, sendo este decaimento semelhante ao observado para o 2APB.

IV.1.5 Determinação das constantes fotoquímicas do 2APB e TPhB

Os coeficientes de absorção molar de triplete foram obtidos em etanol de acordo com a equação 16.

$$\varepsilon_{TT} = \frac{\varepsilon_{SS} \times \Delta OD_T}{\Delta OD_S} \quad \text{Equação 16}$$

Os valores de ϕ_T foram obtidos pela comparação da densidade óptica (ΔOD) da solução de organoborano (2APB; TPhB) em relação à densidade óptica do padrão Fluoreno, no mesmo comprimento de onda de excitação (266 nm). A tabela 11 mostra os valores de rendimento quântico triplete do 2APB e TPhB.

Tabela 11. Valores experimentais utilizados no cálculo do rendimento quântico triplete.

Composto	$\varepsilon_{(SS)} / M^{-1} cm^{-1}$	$\varepsilon_{(TT)} / M^{-1} cm^{-1}$	$\Delta OD_{Fluorene}$	$\Delta OD_{Composto}$	ϕ_T
2APB	14500	17700	0,030	0,011	0,15
TPhB	3600	6600	0,037	0,010	0,30

* Valores obtidos à 293 K.

As constantes de velocidade para os processos radiativos e não radiativos foram calculados a partir dos valores experimentais de ϕ_F , ϕ_T , τ_F , usando as equações 17-19.

$$k_F = \frac{\phi_F}{\tau_F} \quad \text{Equação 17}$$

$$k_{ISC} = \frac{\phi_T}{\tau_F} \quad \text{Equação 18}$$

$$k_d = \tau_F^{-1} - k_F - k_{ISC} \quad \text{Equação 19}$$

A tabela 12 mostra todos os valores de constantes e energia obtidos para os dois organoboranos.

Tabela 12. Constantes obtidas a partir dos estudos fotofísicos de organoboranos.

Parâmetro	* Composto estudado	
	2APB	TPhB
$\lambda_{(abs)}$	235, <u>260</u> , 280 nm	220, <u>270</u> nm
$\lambda_{m\acute{a}x} (em)$	310 nm	295 nm
ϵ_S	14.500 M ⁻¹ cm ⁻¹	3.600 M ⁻¹ cm ⁻¹
ϕ_F	0,16 (293 K); 0,23 (77K)	0,22 (293 K); 0,45 (77K)
τ_F	3,8 ns (293 K)	2,3 ns (293 K)
$\lambda_{m\acute{a}x} (T-T)$	360 nm	360 nm
ϵ_T	17.700 M ⁻¹ cm ⁻¹	6600 M ⁻¹ cm ⁻¹
ϕ_T	0,15 (293 K)	0,30 (293K)
τ_T	5,7 μ s	12,6 μ s
$\lambda_{m\acute{a}x} (Radical)$	300 nm	310 nm
$\tau (Radical)$	> 5 ms	> 5 ms
k_F	4,24×10 ⁷ s ⁻¹ (293 K)	9,44×10 ⁷ s ⁻¹ (293 K)
k_{ISC}	4,00×10 ⁷ s ⁻¹ (293 K)	1,29×10 ⁸ s ⁻¹ (293 K)
k_d	1,83×10 ⁸ s ⁻¹ (293 K)	3,00×10 ⁸ s ⁻¹ (293 K)
E_{S1}	4,43 (eV)	4,47 (eV)
E_{T1}	3,60 (eV)	3,64 (eV)

* Resultados obtidos à 293 K em etanol.

Os valores de $\lambda_{(abs)}$ sublinhados representam as bandas utilizadas nos estudos dos estados singlete e triplete excitados.

Safranina e cloreto de difeniliodônio

Os valores das constantes fotofísicas do corante (SfH^+) e do sal de difeniliodônio (DPIC) são mostrados na tabela 13.

Tabela 13. Constantes obtidas a partir dos estudos fotofísicos do corante e sal.

Parâmetro	* Composto estudado	
	SfH^+	DPIC
$\lambda_{(\text{abs})}$	520 nm	280 nm
$\lambda_{\text{máx (em)}}$	560 nm	310 nm
ϵ_{S}	$42500 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	-
ϕ_{F}	0,317 (293 K)	-
τ_{F}	1,05 ns (293 K)	0,6 ns
$\lambda_{\text{máx (T-T)}}$	360 nm	355 nm
τ_{T}	24,80 μs	9,72 μs
$\lambda_{\text{máx (Radical)}}$	400-450 nm (semi-oxidado) 420 nm (semirreduzido)	-
k_{F}	$3,17 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ (293 K)	-
E_{S1}	2,30	4,59 eV
E_{T1}	-	3,60 eV

* Resultados obtidos à 293 K em etanol.

IV.2. Sistemas binários (corante/co-iniciador) e ternários (corante/co-iniciador/sal)

Foram estudadas a fotoquímica e fotofísica dos sistemas de fotopolimerização binários (Saf/TEA; Saf/2APB; Saf/TPhB) e terciários (Saf/TEA/DPIC; Saf/2APB/DPIC; Saf/TPhB/DPIC).

IV.2.1 Estudo dos sistemas químicos: Saf/TEA e Saf/TEA/DPIC

O comportamento fotoreacional dos sistemas Saf/TEA e Saf/TEA/DPIC foram avaliados a partir das medidas de absorção eletrônica, fluorescência e absorção de transientes. Supressões dos estados excitados e estudos de fotodescoloramento da Safranina foram utilizados na elucidação do mecanismo de fotorreação.

IV.2.1.1 Fluorescência estacionária da Safranina na presença de TEA

Os mecanismos fotoquímicos de desativação do estado excitado singlete da Safranina são fundamentais no entendimento da atuação da amina na geração de radicais e consequentemente nos processos de polimerização. Assim, estudos de emissão de fluorescência da Safranina foram realizados em diferentes concentrações de TEA. O espectro de fluorescência da Safranina em função da concentração de TEA é mostrado na **Figura 44**.

Figura 44. (a) Espectro de fluorescência da Safranina O em diferentes concentrações de trietilamina. (b) Curva de Stern-Volmer para o sistema Safranina/TEA. [SfH⁺] = 1 × 10⁻⁵ M, λ_{exc} = 510 nm.

A constante de supressão bimolecular foi determinada pelo gráfico de Stern-Volmer (Figura 44b), de acordo com a equação de Stern-Volmer [50]

$$\frac{I_0}{I} = 1 + {}^1k_q \tau_0 [\text{TEA}]$$

Em que I e I_0 são as intensidades de fluorescência na presença e na ausência de amina, respectivamente. 1k_q é a constante de velocidade de supressão bimolecular do estado singlete, τ_0 é o tempo de velocidade de fluorescência na ausência do supressor (τ_0

$\tau_{\text{Saf}} = 1,28 \text{ ns}$). A determinação da constante bimolecular de supressão foi de $2,6 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A proximidade da constante bimolecular do sistema Safranina/TEA com a constante de difusão da água ($10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mostra que o principal processo para desativação do estado excitado singlete do corante está perto do limite difusional.

IV.2.1.2 Influência da força iônica na fluorescência estacionária da Safranina

Com a finalidade de se investigar a influência da força iônica nos processos fotofísicos da Safranina, medidas de fluorescência foram realizadas na presença de diferentes concentrações de NaCl e Na_2SO_4 .

Figura 45. Espectro de fluorescência da Safranina-O (10^{-5} M) na presença de diferentes concentrações de (a) NaCl e (b) Na_2SO_4 . Gráfico de Stern Volmer para o sistema de supressão da Safranina na presença de (c) NaCl e (d) Na_2SO_4 . $\lambda_{\text{exc}} = 525 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 570 \text{ nm}$.

Pode-se observar nos gráficos das Figuras 45a e 45b que a emissão de Safranina é suprimida na presença de sal na solução. O espectro de emissão de fluorescência da Safranina não apresenta mudança significativa em concentrações de sais próximas a 10^{-2} M. Portanto, o sal de difeniliodônio, que contribui à força iônica como o NaCl, não vai interferir nos estudos até concentrações de 10^{-2} M. Os valores de k_q encontrados para os sistemas Saf/NaCl e Saf/Na₂SO₄ foram de $3,4 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ e $2,2 \times 10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$, respectivamente.

IV.2.1.3 Fotodescoloramento da Safranina na presença de TEA e DPIC

Com a intenção de se investigar o mecanismo pela qual o DPIC contribui na formação de radicais durante o processo de reação entre o corante e a TEA, foi necessário estudar o comportamento de fotodescoloramento da Safranina nos seguintes sistemas químicos:

- a)** Safranina (Saf);
- b)** Safranina + trietilamina (Saf + TEA);
- c)** Safranina + cloreto de difeniliodônio (Saf + DPIC);
- d)** Safranina + trietilamina + cloreto de difeniliodônio (Saf + TEA + DPIC).

O comportamento espectral do corante na presença e ausência de DPIC e TEA é mostrado na Figura 31.

Figura 46. Espectro de absorção eletrônica da Safranina em função do tempo de irradiação e dos diferentes sistemas químicos: **(a)** Saf; **(b)** Saf + DPIC; **(c)** Saf + TEA; **(d)** Saf + TEA + DPIC; $\lambda_{irr} > 400$ nm.

O sistema composto por Saf/DPIC (Figura 46b) mostra que durante a irradiação, a banda da Safranina segue um comportamento de descoloramento semelhante ao da solução contendo apenas o corante (Figura 46a). Entretanto, é observada uma pequena participação do sal na degradação do corante.

No caso do sistema Safranina/TEA (Figura 46c), há uma intensa descoloração da Safranina em função do tempo de irradiação no visível. Neste sentido, pode-se observar que o aumento da concentração de TEA na solução de corante é diretamente proporcional ao processo de fotodescoloramento.

A Figura 46d mostra a evolução do descoloramento com o aumento do tempo de irradiação, na presença de DPIC. A comparação deste sistema com o descoloramento da Figura 46b mostra que o DPIC é um agente mais efetivo no descoloramento da Safranina quando TEA está presente na solução. Assim, a presença de DPIC no sistema Saf/TEA indica uma maior participação do sal no processo de formação de espécie semi-oxidada e semirreduzida do corante. Desta forma, o sistema ternário corante/co-iniciador/DPIC pode apresentar uma participação mais efetiva, que o sistema Corante/co-iniciador, na formação de espécies que iniciam a polimerização.

IV.2.1.4 Fotodescoloramento dos sistemas na presença de monômero

Figura 47. Razão de absorção de safranina em função do tempo de irradiação no visível e em diferentes meios de TEA, DPIC e HEMA. $\lambda_{(abs)} = 570$ nm

A presença do monômero HEMA no meio fotorreacional diminui o descoloramento do corante nos diferentes sistemas.

A Formação da Safranina semirreduzida ou semi-oxidada é um processo irreversível a qual o corante perde sua característica cromófora.

A formação da espécie semirreduzida do corante e do radical amino é mostrada no seguinte esquema abaixo.

Esquema. Mecanismo fotoquímico de formação do radical amina ($\text{A}^\bullet$) e corante semirreduzido (${}^3\text{SfH}^\bullet$).

na qual, SfH^+ é a estrutura da Safranina monoprotonada, A é a amina (triethylamina), ($\text{SfH}^\bullet$) é a espécie semirreduzida da Safranina, Y é a Safranina leuco ou espécie não cromófora, $\text{A}^\bullet$ é a espécie radicalar após desprotonação da amina semi-oxidada $\text{A}^{\bullet+}$.

Em princípio, todas as espécies radicalares são capazes de iniciar o processo de polimerização. Entretanto, o radical amino $\text{A}^\bullet$ é a espécie mais eficiente na iniciação de polimerização de monômeros acrílicos e vinílicos [16,20,44,61, 62, 63].

O mecanismo fotoquímico que mostra a participação do difeniliodônio (DPIC), na presença de Safranina e TEA, é mostrado no seguinte esquema.

Esquema. Fotorreações da Safranina na presença de TEA e DPIC.

IV.2.2 Estudo dos sistemas: Saf/2APB e Saf/2APB/DPIC

Para se identificar o mecanismo de foto-iniciação da Safranina, na presença de 2APB e DPIC, é necessário avaliar todas as reações elementares. Foram realizadas medidas de absorção, fluorescência, fosforescência, absorção de transiente, e espectroscopia de EPR, no acompanhamento de processos fotoquímicos entre os diferentes componentes.

IV.2.2.1 Influência do 2APB no Comportamento Fotoquímico da Safranina

Soluções de Safranina $1 \times 10^{-5} \text{ M}^{-1}$ em etanol foram analisadas por absorção, fluorescência e excitação eletrônica, na presença de diferentes concentrações de 2APB. Os resultados obtidos podem ser observados na **Figura 48** (a, b e c).

Figura 48. Gráficos (a) absorção, (b) emissão de fluorescência ($\lambda_{\text{exc}} = 525 \text{ nm}$) e (c) excitação de Safranina ($\lambda_{\text{em}} = 580 \text{ nm}$) para diferentes concentrações de 2APB em etanol.

A presença de 2APB na solução de Safranina não apresentou nenhum tipo de deslocamento ou mudança nas intensidades das bandas. Neste sentido, interações do 2APB com o estado fundamental do corante foram descartados.

A **Figura 49** mostra os espectros de absorção e fluorescência da Safranina em presença de diferentes concentrações de 2APB em dioxano.

Figura 49. Espectros de (a) absorção e (b) emissão de fluorescência ($\lambda_{\text{exc}} = 525$ nm) de Safranina em dioxano, em diferentes concentrações de 2APB.

A Figura 49 mostra os espectros de absorção (a) e emissão de fluorescência (b) da Safranina em Dioxano, com o aumento da concentração de 2APB. Os máximos de absorção e emissão de fluorescência são observados em 520 nm e 580 nm, respectivamente.

Pode-se observar na Figura 49b que o aumento da concentração de 2APB não influencia na emissão de fluorescência da Safranina até a concentração de $3,6 \times 10^{-4}$ M, após esta concentração a emissão da Safranina aumenta em função do aumento da concentração de 2APB. O gráfico inserto da Figura 49b, observa-se intensidade de fluorescência da Safranina em função da concentração do organoborano. O desvio observado na Figura 49b se dá a partir da agregação do 2APB que ocasiona formação de agregados de Safranina, mudando as características espectrais no visível.

As diferenças nas medidas em etanol, Figura 48, e em dioxano, Figura 49, provavelmente se devem à quantidade de agregados de 2APB em cada solvente. Neste sentido, a menor quantidade de agregado em etanol não muda significativamente os espectros.

IV.2.2.2 Espectro de transiente da Safranina na presença e ausência de 2APB

Os transientes da Safranina, como radicais, espécies semirreduzidas, espécies semi-oxidadas e estados triplete, podem ser observados em fotólise por pulso de laser, a partir da excitação em 532 nm. Espécies de DPIC e 2APB podem ser observadas com excitação em 266 nm.

As solubilidades do DPIC e 2APB limitam a escolha de possíveis solventes, como o caso da água, na qual a solubilidade do 2APB é muito baixa. Por isso, neste trabalho foram usados etanol e dioxano que possibilitam uma solubilidade de 2APB até concentrações próximas a 0,2 M.

A Figura 50 apresenta os espectros dos transientes da Safranina na ausência e presença de 2APB, nas concentrações de 2APB de 1×10^{-4} , 1×10^{-3} e 1×10^{-2} mol.L⁻¹ (b, c e d). A concentração de Safranina utilizada foi de 1×10^{-5} mol.L⁻¹.

Figura 50. Espectros de Absorção T-T de (a) Safranina em dioxano e na presença de (b) 1×10^{-4} M, (c) 1×10^{-3} M e (d) 1×10^{-2} M de 2APB. $\lambda_{(exc)} = 532$ nm.

A Figura 50a mostra o espectro de absorção da Safranina na ausência do 2APB. As bandas centradas em 830, 750 e 425 nm são referente a absorção T-T. As Figura 50b, 50c e 50d mostram a diminuição da absorção T-T da Safranina em 830 nm, com o aumento da concentração de 2APB.

Figura 51. Espectro de Transientes da Safranina, na presença (1×10^{-4} M) e ausência de 2APB. $\lambda_{\text{(exc)}} = 532$ nm. Tempo de aquisição de 1 μ s.

A **Figura 51** mostra o espectro de transientes da Safranina em escala mais aproximada, na região de 350 à 460 nm. Os transientes da Safranina, obtidos na ausência e presença de 2APB indicam as diferentes espécies formadas após o pulso de laser.

A banda observada em 310 nm (**Figura 50b**), na solução à qual se adicionou 2APB, é a mesma observada na **Figura 24b**, com um tempo de vida mais longo. O transiente em 400 nm (**Figura 51**) corresponde à espécie semi-oxidada da Safranina.

A constante de velocidade bimolecular k_q da reação entre o estado excitado triplete da Safranina e o 2APB foi determinada usando a equação de Stern-Volmer,

$$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + K_{SV} [DPB]$$

em que K_{SV} é a constante de Stern-Volmer,

Figura 52. Supressão do triplete da Safranina por diferentes concentrações de 2APB. (a) decaimentos medidos a 810 nm, (b) gráfico de supressão da Safranina.

O valor de k_q é obtido a partir da constante de Stern-Volmer, usando

$$K_{SV} = k_q \times \tau_0$$

em que τ_0 corresponde ao tempos de vida do triplete na ausência do 2APB. O valor de k_q obtido da Figura 52b foi de $9,72 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$. O valor de τ_0 para o decaimento do transiente da Safranina é de $24,8 \mu\text{s}$.

Figura 53. Decaimento a 400 nm da (—) Safranina em dioxano e (—) na presença de 2APB em diferentes escalas de tempo: (a) 50 μs/div, (b) 5 μs/div. [Sf] = $1 \times 10^{-5} \text{ M}$; [2APB] = 10^{-4} M . $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{obs}} = 400 \text{ nm}$. Solvente: Dioxano.

Pode-se notar diferença no perfil de decaimento das soluções sem e com 2APB.

Na solução de Safranina pura o decaimento é mono-exponencial com tempo de vida de $152 \mu\text{s}$, correspondente à espécie semirreduzida da Safranina. Quando se adiciona 2APB,

o decaimento é bi-exponencial com tempos de vida de 172 e 29 μ s, correspondentes às espécies semirreduzida e semi-oxidada da Safranina, respectivamente. Entretanto a contribuição da espécie semirreduzida é muito inferior à da espécie semi-oxidada.

A Figura 53b apresenta as curvas de formação da espécie semi-oxidada, em vermelho e da semirreduzida, em preto. Pode-se observar que as cinéticas de formação das espécies são completamente diferentes pelo qual podem ser facilmente diferenciadas.

IV.2.2.3 Fotoquímica da Safranina na presença de 2APB

Com base nos resultados aqui apresentados, a fotoquímica da Safranina em presença do 2APB envolve as seguintes etapas.

O mecanismo apresentado nas etapas a-g ilustram a formação e possíveis radicais capazes de iniciar um processo de polimerização. Neste sentido, as espécies radiculares dos compostos a base de boro se tornam uma vertente interessante nos estudos de iniciação de polimerização.

IV.2.2.4 Influência do monômero HEMA na Fotoquímica do 2APB

A Figura 38a apresenta a curva de decaimento do transiente de 2APB observada em 300 nm, em função da concentração de HEMA.

Figura 54. (a) Absorção em 300 nm do 2APB excitado em diferentes concentrações de HEMA. (b) Absorbância do 2APB em função da concentração de HEMA.

A Figura 54 mostra a diminuição da absorção da espécie excitada de 2APB com o aumento da concentração de HEMA. A diminuição da absorção do 2APB indica que a espécie com tempo de vida longo (em 300 nm) está sendo consumida pelo monômero. A determinação das cinéticas de decaimento não foi possível, pois as cinéticas de decaimento se apresentaram muito longas.

IV.2.2.5 Influência do DPIC na fotoquímica do 2APB

Foram determinados espectros transientes de 2APB em presença e ausência de DPIC. O comprimento de onda de excitação foi de 266 nm, mesma região de absorção do 2APB. Os resultados obtidos são apresentados nas **Figura 55a** e **55b**.

Figura 55. (a) Espectro do transiente de 2APB excitado em etanol na presença e ausência de DPIC. (b) Absorção do transiente de 2APB em $\lambda = 300$ nm, em função da concentração de DPIC.

A Figura 55a mostra que o aumento da concentração de DPIC na solução de 2APB ocasiona a diminuição do transiente do 2APB, observado em 300 nm e um aumento do transiente do DPIC em 350 nm. A evolução do consumo da banda de absorção em 300 nm pode ser visualizada mais claramente na Figura 55b.

A solução de DPIC, quando excitada em 266 nm, apresenta uma absorção em 350 nm, como pode ser observada na **Figura 55a**, em azul escuro. Pode-se notar também que a solução de DPIC (1×10^{-2} M) possui absorção inferior ao observado quando o DPIC está na presença de 2APB.

IV.2.2.6 Fotodescoloramento da Safranina na presença de 2APB

Soluções de Safranina 1×10^{-5} mol.L⁻¹, na presença de 2APB, foram preparadas em etanol, propanol e butanol. As soluções foram irradiadas por diferentes tempos com luz visível, $\lambda_{irr} > 360$ nm. As Figuras 56, 57 e 58 mostram a diminuição da absorção do corante em função do tempo de irradiação, nos diferentes solventes orgânicos.

Figura 56. Espectros de absorção das soluções de Safranina na (a) ausência e presença de 2APB, (b) $[2APB] = 1 \times 10^{-3}$ M, (c) $[2APB] = 5 \times 10^{-3}$ M, (d) $[2APB] = 1 \times 10^{-2}$ M, em diferentes tempos de irradiação, em meio de etanol. $[SfH^+] = 1 \times 10^{-5}$ M.

Figura 57. Espectros de absorção das soluções de Safranina na (a) ausência e presença de 2APB, (b) $[2APB] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, (c) $[2APB] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, (d) $[2APB] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, em diferentes tempos de irradiação, em meio de propanol. $[SfH^+] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$.

Figura 58. Espectros de absorção das soluções de Safranina na (a) ausência e presença de 2APB, (b) $[2APB] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, (c) $[2APB] = 5 \times 10^{-3} \text{ M}$, (d) $[2APB] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$, em diferentes tempos de irradiação, em meio butanol. $[SfH^+] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$.

A diminuição da banda de absorção do corante em função da concentração de 2APB mostra claramente a participação do 2APB na fotoquímica de descoloramento da Safranina.

A participação de aminas no processo de descoloramento da Safranina, em meio aquoso, é bem conhecido [16, 31, 49, 53, 55, 50, 64]. Entretanto, o descoloramento do corante por aminas alifáticas é quase nulo, em solventes orgânicos. A Figura 59 mostra o comportamento de descoloramento da Safranina na presença de trietilamina em etanol.

Figura 59. Espectros de absorção de corante e trietilamina irradiada por diferentes tempos por luz visível, em etanol. $[SfH^+] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[TEA] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Comparando os resultados de fotodescoloramento obtidos em TEA com o 2APB, pode-se observar que a participação do grupo amina da molécula 2APB não deve ser o agente principal para o descoloramento do corante. Em geral, aminas primárias não são consideradas boas co-iniciadoras de polimerização, uma vez que a transferência de prótons e/ou elétrons não é efetiva para estes compostos [15, 16, 20, 29, 49, 50]. Neste sentido, a presença de aminas alifáticas em meio alcoólico de Safranina não forma a leuco Safranina.

No caso do 2APB, a parte estrutural da molécula responsável pelo descoloramento do corante é o difenilbore. A cinética de desaparecimento da coloração da Safranina em diferentes sistemas foi acompanhada através da absorbância $f(A)$, exemplificada na equação 4.

em que A e A_0 são as absorções da Safranina em 530 nm no tempo t e no tempo zero, respectivamente. ϵ é o coeficiente de absorção molar, I_0 a intensidade de luz incidente, l é o caminho óptico e Φ_{PB} é o rendimento quântico de fotodescoloramento. A Figura 60

mostra as cinéticas de descoloramento da Safranina em função das concentrações de 2APB.

Figura 60. Descololamento da Safranina, na presença de 2APB, para diferentes tempos de irradiação em (a) etanol; (b) propanol; (c) butanol. $\lambda_{\text{irr}} > 370$ nm. $\lambda_{\text{obs}} = 520$ nm. $[\text{SfH}^+] = 1 \times 10^{-5}$ M.

Tabela 14. Constante de descoloramento da Safranina para os diferentes sistemas

Sistema químico	$k_{(\text{EtOH})} \times 10^4$	$k_{(\text{PrOH})} \times 10^4$	$k_{(\text{BuOH})} \times 10^4$
	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)	(s ⁻¹)
SafH ⁺ (1×10 ⁻⁵ M)	~ 0	~ 0	~ 0
SafH ⁺ + 2APB (1×10 ⁻³ M)	68,7	24,2	25,8
SafH ⁺ + 2APB (5×10 ⁻³ M)	100,1	57,8	56,1
SafH ⁺ + 2APB (1×10 ⁻² M)	124,1	71,9	78,0

Resultados obtidos à 298 K

Pode-se observar nas Figuras 60 (a, b, c) uma cinética de primeira ordem para a degradação da Safranina. A tabela 14 mostra as constantes de velocidade obtida para o processo de fotodescoloramento da Safranina em diferentes solventes. Pode-se ainda observar que o fotodescoloramento aumenta concomitantemente com a concentração de 2APB, sendo o etanol o solvente com maior propensão de formar a Safranina leuco.

IV.2.2.7 Fotodescoloramento da Safranina na presença de 2APB e DPIC

Soluções de Safranina (1×10^{-5} mol.L⁻¹), na presença de 2APB (1×10^{-2} mol.L⁻¹) e em diferentes concentrações de DPIC foram preparadas em etanol e irradiadas por diferentes tempos com luz visível, $\lambda_{\text{irr}} > 370$ nm. As Figuras 61 (a, b,c e d), mostram a diminuição da absorção do corante em função do tempo de irradiação.

Figura 61. Espectros de absorção das soluções de (a) Saf + 2APB e Saf + 2APB na presença de (b) 1×10^{-4} M de DPIC, (c) 1×10^{-3} M de DPIC e (d) 1×10^{-4} M de DPIC. $[SfH^+] = 10^{-5}$ M, $[2APB] = 1 \times 10^{-2}$ M. Solvente: etanol.

As Figuras 61 (b, c e d) mostram a diminuição do descoloramento da Safranina com o aumento da concentração de DPIC. A Figura 62 mostra o descoloramento da Safranina seguindo uma cinética de primeira ordem.

Figura 62. Cinética de fotodescoloramento de Safranina, na presença de 2APB e diferentes concentrações de DPIC. $\lambda_{irr} > 360$ nm. $[SfH^+] = 10^{-5}$ M, $[2APB] = 1 \times 10^{-2}$ M.

Provavelmente, o mecanismo que rege a cinética de descoloramento da Figura 62 é a mesma observada na Figura 55, em que o aumento da concentração de DPIC consome a espécie radicalar do 2APB, impedindo desta forma que os radicais de 2APB reajam com Safranina.

IV.2.2.8 Caracterização dos radicais formados por sensitização e fotólise do 2APB

O método de *EPR spin trapping* envolve o aprisionamento de radicais livres, de longa duração, por um composto diamagnético. A adição do composto radicalar ao composto diamagnético pode ser realizada através de uma dupla ligação, que possui a característica de formar um produto de maior tempo de vida.

O produto paramagnético gerado pela reação de um composto diamagnético com o radical de vida curta pode facilmente ser detectado pela técnica de EPR. O esquema abaixo mostra a reação de um agente aprisionador de radicais (DMPO) com a espécie

radicalar formada pela fotólise direta do 2APB. O DMPO é um bom aprisionador de radicais livres.

Esquema. Esquema reacional do DMPO com o 2APB radical.

A Figura 63 mostra a evolução do sinal de EPR monitorada sob irradiação ultravioleta constante (254 nm) de 2APB, na presença de DMPO.

Figura 63. Espectro de EPR do 2APB em diferentes tempos de irradiação.

A foto-excitação da amostra de 2APB, na presença de DMPO, no intervalo de 2 minutos, permitiu identificar quatro bandas no espectro de EPR. Este sinal é atribuído ao aduto ($\bullet$ DMPO-2APB) formado pela reação do DMPO com o 2APB $\bullet$. Também pode ser observado, na Figura 47, que após 20 minutos de irradiação, o radical $\bullet$ DMPO-2APB praticamente desaparece e se forma majoritariamente um novo aduto ($\bullet$ DMPO-Ph), formado pela reação do DMPO com o radical fenila. O esquema abaixo mostra o aduto formado com o radical fenila.

Esquema 05. Reação do radical fenila com DMPO, na formação do aduto $\bullet$ DMPO- ϕ .

A irradiação da solução de Safranina, com o led verde (530 nm), na presença de DMPO, não gerou espécies paramagnéticas que pudessem ser observados no espectro. No entanto, a irradiação de Safranina na presença de 2APB e DMPO (Figura 64) gerou espécies radicalares de DMPO-2APB.

Figura 64. Espectro de EPR para o aduto $\bullet$ DMPO-2APB formado por sensitização.

As Figuras 63 e 64 apresentam o sinal de EPR de 2APB na presença e ausência de Safranina, respectivamente. Comparando os espectros em cada figura, pode-se observar o mesmo espectro após 5 min de irradiação, sendo este espectro atribuído ao aduto $\bullet$ DMPO-2APB.

A baixa intensidade do sinal observado na Figura 64 se deve à baixa quantidade de radicais de 2APB, uma vez que a transferência de elétrons da Safranina para o 2APB é menor ao obtido pela transferência de elétron intramolecular na fotólise direta.

IV.2.2.9 Mecanismo Fotoquímico do 2APB em sistema ternário

O comportamento fotoquímico da Safranina na presença dos diferentes componentes de iniciação (2APB, DPIC e HEMA) é mostrado no esquema da Figura 65.

Figura 65. Esquema reacional para polimerização foto-iniciada de um sistema contendo Safranina (SfH^+), Difenilaminoborano (2APB) e cloreto de difeniliodônio (DPIC).

No esquema da Figura 65 estão indicadas as diferentes etapas elementares que fazem parte do processo de foto-iniciação de polimerização. Após a absorção de luz que leva a Safranina a estados de maior energia, esta pode seguir dois caminhos para o processo de iniciação, um via singlete e outro via tripleto. O caminho (a) corresponde a uma supressão do estado singlete da Safranina pelo monômero, já o caminho (b) corresponde a uma supressão do estado tripleto da Safranina pelas moléculas de 2APB. Nas reações envolvidas nas etapas (c) e (d), as únicas que levam à iniciação eficiente é a (d), que origina do radical de 2APB. Nos sistemas onde o DPIC está presente, a etapa eficiente no processo de polimerização parte de (e), que forma no final das etapas o

radical fenila. A etapa (f) forma a espécie semirreduzida da Safranina através de um novo processo de transferência de elétron.

Os experimentos de polimerização mostraram que a presença de DPIC no meio de Safranina+2APB tornou o sistema iniciador mais eficiente do que o sistema Safranina+Amina+DPIC ou os sistemas de dois componentes (Saf+2APB; Saf+TEA; Saf+DPIC). Pode-se dizer que de todas as etapas descritas no esquema, a etapa mais eficiente é a (e).

IV.2.3 Estudo do sistema: Saf/TPhB

IV.2.3.1 Estudo do estado triplete da Safranina na presença e ausência de TPhB.

A Figura 66 apresenta os espectros dos transientes da Safranina em dioxano, na presença e ausência de TPhB. A concentração de Safranina foi mantida constante em 1×10^{-5} M para todas as medidas realizadas.

Figura 66. Espectros de transientes de (a) Safranina em dioxano e na presença de (b) 5×10^{-4} M e (c) 1×10^{-2} M de TPhB. (d) Supressão da banda T-T da Safranina em 830 nm, em função da concentração de TPhB. $\lambda_{exc} = 532$ nm.

A Figura 66a mostra o espectro de absorção da Safranina na ausência de TPhB. Os espectros mostrados nas Figuras 66b e 66c apresentam as bandas de absorção T-T da Safranina, assim como uma nova banda em 420 nm, atribuída à espécie semirreduzida da Safranina, com contribuição em 650 nm. A espécie semirreduzida da Safranina, formada a partir da transferência de elétron da molécula de TPhB para o tripleto da Safranina, já foi observada nestas mesmas regiões espectrais (400 nm e 650 nm).[53, 54, 55, 65, 66]

A partir da curva de Stern-Volmer da Figura 66d, foi determinada a constante de supressão do tripleto da Safranina por TPhB. A constante de supressão bimolecular para o sistema Saf/TPhB é de $1,72 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

A constante difusional para o dioxano, calculada pela equação de Debye, foi de $4,95 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. A maior ordem de grandeza encontrada para a constante de difusão, comparada com a constante de supressão está de acordo com a teoria transferência de elétron. Uma vez que o processo de transferência de elétron ocorre por difusão [67, 68, 69, 70].

Figura 67. Curva de decaimento da espécie transiente da Safranina em (a) 650 nm e (b) 420 nm, na ausência e presença de TPhB. $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$.

Os gráficos apresentados nas Figuras 67a e 67b mostram o perfil de decaimento da da Safranina e da Safranina com TPhB. Para Safranina pura, pode-se observar a absorção do tripleto em 650 e 420 nm, com tempo de vida próximo a 40 μs . Quando se agrega TPhB, a absorção nos dois comprimentos de onda aumenta, e o decaimento aumenta para aproximadamente 160 μs . Por isso os transientes responsáveis pela absorção podem ser atribuídos à espécie semirreduzida da Safranina. Nestas condições o tripleto da Safranina é completamente suprimido pelo borano.

IV.2.3.2 Mecanismo fotoquímico da Safranina na presença de TPhB

Com base nos resultados apresentados da Safranina na presença de TPhB, a fotoquímica envolve a seguinte proposta de mecanismo.

Os produtos radicalares de fotorreação são o radical semirreduzido da Safranina e um radical semi-oxidado do TPhB.

IV.3 Fotopolimerização do monômero HEMA

IV.3.1 Estudo de fotopolimerização dos sistemas: Saf/TEA e Saf/TEA/DPIC

A polimerização foto-iniciada pelos sistemas Saf/TEA e Saf/TEA/DPIC foram estudados por FTIR-ATR a 20 °C. A diminuição da banda vibracional C=C alifática do monômero (HEMA) em 815 cm^{-1} indica que as duplas ligações do grupo vinílico desaparecem na medida em que o polímero é formado, como pode ser observado na Figura 68.

Figura 68. Variação do espectro de infravermelho com o tempo de irradiação da solução. Solução de HEMA na presença de Safranina O, TEA, DPIC. $\lambda_{\text{irr}} > 350\text{ nm}$. Tempo de irradiação: 128 minutos.

A variação de absorção de infravermelho observada na Figura 68 mostra o consumo de alguns grupos vibracionais do monômero (HEMA) em função do tempo da irradiação.

A região de 1404 cm^{-1} corresponde a deformações C-H. A absorção nesta região não é modificada com o processo de polimerização do monômero. Assim, a banda em 1404 cm^{-1} pode ser usada como referência de normalização para o cálculo do grau de conversão do monômero. A conversão percentual foi calculada usando

$$DC\% = \left(1 - \frac{A_{815}}{A_{815}^o} \times \frac{A_{1406}^o}{A_{1406}} \right) \times 100\%$$

em que A^0 e A são as respectivas absorções máximas obtidas no tempo zero e t de irradiação.

Em todos os sistemas estudados por FTIR-ATR, a intensidade de luz incidente sobre a amostra foi mantida constante. Como sistema fotosensitizador foi utilizada uma concentração de Safranina constante (1×10^{-5} M) na presença de TEA e presença e ausência de DPIC. Os valores de R_p obtidos para cada sistema iniciador foram avaliados em diferentes solventes, como mostrado na tabela 15 e Figura 69.

Figura 69. Porcentagem de monômero convertido em função do tempo de irradiação e em diferentes solventes. $\lambda_{\text{irr}} > 370 \text{ nm}$, $\nu_{\text{obs}} = 815 \text{ cm}^{-1}$.

Como se observa na Figura 69, a porcentagem de conversão de cada sistema depende do solvente. Nos gráficos de conversão apresentados, os sistemas composto por Saf/TEA/DPIC e Saf/TEA em água apresentam a menor taxa de conversão, enquanto que em etanol as taxas são as maiores.

Foi realizado um estudo da velocidade de polimerização em diferentes solventes orgânicos e água. As velocidades de polimerização (R_p) foram calculadas usando

$$R_p = \frac{DC}{t} \times \frac{\rho}{M}$$

em que DC/t é a taxa de conversão determinada da curva de polimerização, ρ é a densidade do monômero a 20 °C (1073 g.L⁻¹) e M é o peso molecular do monômero (130,14 g.mol⁻¹). Os graus de conversão percentual (DC%) utilizados nos cálculos foram menores que 7% da conversão total. Os resultados obtidos de R_p para os diferentes sistemas de monômero, DPIC, TEA, Safranina e solvente estão mostrados na tabela 15.

Tabela 15. Efeito do solvente e foto-iniciadores na velocidade de polimerização de HEMA

Sistema (S – n)	[DPIC] (mol.L ⁻¹)	Solvente	^(a) ϵ	^(b) η (cP)	DC %	$R_p \times 10^4$ (M ⁻¹ s ⁻¹)	Φ_p mol.Einstein ⁻¹
S-1	–	HEMA	–	–	50	12,5	774
S-2	1×10 ⁻²	HEMA	–	–	54	20,2	1251
S-3	–	H ₂ O	78,4	1,0	31	2,3	141
S-4	1×10 ⁻²	H ₂ O	78,4	1,0	25	9,7	598
S-5	–	EtOH	25,3	1,2	89	5,5	356
S-6	1×10 ⁻²	EtOH	25,3	1,2	89	13,5	838
S-7	–	1-PrOH	20,0	2,3	55	8,0	499
S-8	1×10 ⁻²	1-PrOH	20,0	2,3	61	16,3	1010
S-9	–	1-ButOH	17,8	2,9	78	21,3	1320
S-10	1×10 ⁻²	1-ButOH	17,8	2,9	77	25,5	1582
S-11	–	1-HexOH	13,0	4,0	67	23,2	1438
S-12	1×10 ⁻²	1-HexOH	13,0	4,0	70	29,3	1817
S-13	–	ETG	37,0	36	73	22,7	1404
S-14	1×10 ⁻²	ETG	37,0	36	67	82,2	5088
S-15	–	ACN	37,5	0,34	85	31,3	1938
S-16	1×10 ⁻²	ACN	37,5	0,34	85	38,1	2361

(a) constante dielétrica à 293 K;

(b) viscosidade à 293 K.

Analisando os sistemas da tabela 15, nota-se que a água não é o solvente mais apropriado para obter sistemas com alto grau de conversão. Da tabela se observa que a velocidade de polimerização aumenta com a constante dielétrica do solvente. Entretanto, o DPIC torna a polimerização mais rápida e com mesma conversão dos sistemas sem o DPIC.

A participação do solvente nas velocidades de polimerização foi avaliada em função do parâmetro ET(30) para sistemas com e sem DPIC (Figura 70).

Figura 70. Dependência da velocidade de polimerização (R_p) e da razão dos rendimentos quânticos polimerização, em relação ao parâmetro $ET(30)$, na (a) ausência e (b) presença de DPIC. $[SfH^+] = 1 \times 10^{-5} \text{ M}$; $[TEA] = 1 \times 10^{-2} \text{ M}$; razão solvente/monômero: 1/5 (v:v).

A Figura 70 mostra a razão do rendimento quântico de iniciação ($\phi_{i(b)} / \phi_{i(a)}$) em função dos valores de $ET(30)$, em que $\phi_{i(b)}$ e $\phi_{i(a)}$ são o rendimentos quânticos de polimerização na presença de DPIC e ausência de DPIC, respectivamente. No início do processo de polimerização, O R_p pode ser relacionado com o rendimento quântico de iniciação e o rendimento quântico de polimerização através de

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] (\phi_i I_{abs})^{1/2} = \phi_p I_{abs}$$

A diferença entre os rendimentos quânticos (presença de DPIC/ausência de DPIC) indica que a participação de DPIC no processo de polimerização é mais efetiva para solventes com alto valor de $ET(30)$.

A comparação entre os sistemas com ACN com outros solventes próticos mostra que o efeito HBD em solvente prótico aumenta a velocidade de polimerização quando DPIC está presente na solução. Para o caso do sistema ACN que não possui hidrogênio

hábil, a velocidade de polimerização na ausência e presença de DPIC são próximos, como pode ser observado na razão do rendimento quântico de polimerização $\phi_{(b)}/\phi_{(a)} = 1,15$.

O valor máximo de polimerização com DPIC, nos diferentes solventes, foi 18 vezes mais rápido em relação ao sistema na ausência de DPIC.

IV.3.2 Fotopolimerização de HEMA na presença de 2APB

As cinéticas de fotopolimerização foram determinadas por Foto-DSC e em atmosfera de nitrogênio, em diferentes temperaturas e diferentes concentrações de 2APB. Os cálculos de conversão foram realizados considerando a área sob cada pico exotérmico das curvas DSC obtidas. Os processos de conversão foram determinados a partir da razão percentual da área experimental e a área teórica, de acordo com a equação 7.

A velocidade de polimerização foi calculada usando os valores calculados de conversão pela equação 8.

A partir do conjunto de resultados obtidos para cada sistema, foi estudado o efeito da temperatura e o efeito da presença do DPIC na velocidade de polimerização.

IV.3.2.1 Efeito da temperatura

De acordo com o mecanismo de transferência de elétron entre a $^3\text{SfH}^+$ e a molécula de 2APB, ocorre uma fragmentação da molécula de 2APB para a formação do radical fenila. Este radical inicia o processo de polimerização, que é regido por difusão. Sabendo que a temperatura influencia a viscosidade do meio e consequentemente a difusão das moléculas, a constante de difusão se torna uma ferramenta importante no acompanhamento dos processos de polimerização.

A Figura 71 mostra as curvas de Foto-DSC obtidas para cada sistema estudado.

Figura 71. Curvas DSC mostrando os picos exotérmicos referentes à polimerização obtidas em diferentes temperaturas. $[SfH^+] = 5 \times 10^{-5} M$, $[2APB] = 1 \times 10^{-3} M$.

As curvas de conversão e a velocidade de polimerização do sistema Saf ($5 \times 10^{-5} M$) / 2APB ($1 \times 10^{-3} M$), são mostrados na Figura 72.

Figura 72. Efeito da temperatura na (a) conversão de HEMA, (b) velocidade de polimerização e (c) tempo de indução. (d) constante de difusão em função do tempo de inibição. $[SfH^+] = 5 \times 10^{-5} M$, $[2-ADP] = 1 \times 10^{-3} M$, $T(^{\circ}C) = 0; 10; 20; 30; 40; 50; 60$ e 70 . Potência da lâmpada = 100 mW cm^{-2} .

A Figura 72a apresenta as curvas de conversão em função do tempo. A partir da conversão, a velocidade de polimerização foi calculada nos diferentes tempos de irradiação. A Figura 72d mostra a dependência da temperatura com a velocidade de polimerização, na qual o evento de polimerização é observado mais rapidamente em temperaturas mais altas.

Na ausência de luz, o experimento de polimerização à 70°C não mostrou a presença de polímero em 2 horas de acompanhamento. Indicando desta forma que o processo não ocorre por via térmica. A dependência da temperatura com o tempo de indução também foi acompanhada, como pode ser observada na Figura 72c e 72d.

A Figura 72d mostra a curva do tempo de indução para diferentes valores de constante de difusão. As constantes de difusão foram calculadas a partir dos valores experimentais de viscosidades do monômero, em diferentes temperaturas, de acordo com a equação 1.

IV.3.2.2 Efeito da concentração de 2APB na velocidade de polimerização

As curvas de polimerização obtidas por Foto-DSC (Figura 73a) para os diferentes sistemas demonstram os mesmos picos exotérmicos observados na Figura 71. Os gráficos de velocidade e de conversão apresentam um máximos a tempos que dependem da concentração de 2APB, (Figura 73a).

Figura 73. Efeito da concentração de 2APB na (a) velocidade e (b) conversão de polimerização. $P = 100 \text{ mW cm}^{-2}$. $[\text{SfH}^+] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$.

A tabela 16 mostra o aumento da velocidade de polimerização com adição de 2APB. Também mostra que o período de indução não é alterado para diferentes concentrações de 2APB.

IV.3.2.3 Efeito do terceiro componente de polimerização (DPIC)

As Figuras 74a e 74b mostram respectivamente o comportamento da velocidade de polimerização e a curva de conversão para o sistema ternário Saf/2APB/DPIC. Os sistemas com diferentes concentrações de DPIC foram polimerizados em atmosfera de N_2 e à 30 °C.

Figura 74. (a) Velocidade de polimerização e (b) conversão de HEMA em função da concentração de DPIC. $[SfH^+] = 5 \times 10^{-5} M$, $[2-ADP] = 1 \times 10^{-3} M$, $P_{(l\grave{a}mpada)} = 100 \text{ mW cm}^{-2}$.

A adição do sal de difeniliodônio ao sistema Saf/2APB torna a velocidade de polimerização muito mais rápida do que na ausência do sal. A tabela 16 mostra os valores das velocidades de polimerização para os diferentes sistemas fotoiniciadores.

Tabela 16. Parâmetros de fotopolimerização nas diferentes etapas de conversão.

Sistema químico (conc.)	^(a) $k_{PB} \times 10^2$ (s ⁻¹)	^(b) $R_{Po} \times 10^2$ (s ⁻¹)	^(b) $R_{P(max)} \times 10^2$ (s ⁻¹)	Conversão %	Tempo de indução (min)
Saf (5×10 ⁻⁵ M)	NO	NO	NO	NO	NO
Saf (5×10 ⁻⁵ M) + 2APB (1×10 ⁻⁴ M)	-	0,2	1,3	60,1	3,4
Saf (5×10 ⁻⁵ M) + 2APB (5×10 ⁻⁴ M)	-	0,3	1,5	62,9	12,8
Saf (5×10 ⁻⁵ M) + 2APB (1×10 ⁻³ M)	0,68	0,3	1,5	59,8	9,2
Saf (5×10 ⁻⁵ M) + 2APB (5×10 ⁻³ M)	1,00	0,4	1,9	50,3	6,6
Saf (5×10 ⁻⁵ M) + 2APB (1×10 ⁻² M)	1,24	0,6	2,4	51,1	4,9
Saf (5×10 ⁻⁵ M) + 2APB (1×10 ⁻³ M) + DPIC (5×10 ⁻⁵ M)	-	0,3	1,4	51,6	22,6
Saf (5×10 ⁻⁵ M) + 2APB (1×10 ⁻³ M) + DPIC (1×10 ⁻⁴ M)	0,57	0,4	1,5	46,6	16,4
Saf (5×10 ⁻⁵ M) + 2APB (1×10 ⁻³ M) + DPIC (5×10 ⁻⁴ M)	-	1,4	4,7	43,4	3,4
Saf (5×10 ⁻⁵ M) + 2APB (1×10 ⁻³ M) + DPIC (1×10 ⁻³ M)	0,28	2,5	9,5	44,5	2,5
Saf (5×10 ⁻⁵ M) + 2APB (1×10 ⁻³ M) + DPIC (1×10 ⁻² M)	0,24	3,3	11,3	47,5	2,0

(a) Processos de fotodescoloramento obtidos em etanol à 298 K.

(b) Resultados de fotopolimerização obtidos à 303 K.

Não Observado (NO), k_{PB} ou $R_P < 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Comparando os valores da constante de descoloramento com as velocidades de polimerização para cada sistema, na ausência de DPIC, pode-se notar que a cinética no início da polimerização e a cinética de descoloramento são de mesma ordem.

Ao contrário do sistema binário, a presença de DPIC no sistema mostra um comportamento da velocidade de polimerização oposto ao do processo de descoloramento. Isto se deve ao fato do DPIC reagir preferencialmente com o 2APB*, impedindo que a molécula da Safranina, que ainda não reagiu, forme produtos secundários de reação.

IV.3.2.4 Rendimento quântico de iniciação

Nos processos fotoquímicos de polimerização, a velocidade de polimerização depende do número de fótons absorvidos pelo cromóforo. A eficiência da luz absorvida na geração de radicais que iniciam a polimerização pode ser calculada usando

$$R_p = \frac{k_p}{k_t^{1/2}} [M] (\phi_i I_{abs})^{1/2}$$

em que R_p é a velocidade de polimerização, k_p e k_t são as constantes de propagação e terminação, respectivamente. $[M]$ é a concentração do monômero, ϕ_i é o rendimento quântico de iniciação e I_{abs} é a intensidade de luz absorvida pelo cromóforo.

Pode-se observar, na equação que o rendimento quântico de iniciação é diretamente proporcional ao quadrado da velocidade de polimerização. Supondo que as constantes em presença e ausência de DPIC são iguais, o rendimento quântico de iniciação pode ser escrito de acordo com

$$\left(\frac{R_p}{R_p^*}\right)^2 = \frac{\phi_i}{\phi_i^*}$$

em que R_p^* e R_p são as velocidades de polimerização na ausência e presença de DPIC, respectivamente. ϕ_i^* e ϕ_i são os rendimentos de iniciação na ausência e presença de DPIC, respectivamente. A eficiência na formação de radicais na presença de DPIC pode ser medida pela razão entre ϕ_i e ϕ_i^* , (Figura 58).

Figura 75. Gráfico de ϕ_i / ϕ_i^* em função da concentração de DPIC.

A Figura 75 mostra que o sistema ternário, com DPIC ($10^{-2}M$) é 103 vezes mais eficiente do que o sistema binário, como pode ser observado pela razão dos rendimentos quânticos de iniciação.

Para o sistema Saf/TEA/DPIC em etanol, o valor de ϕ_i / ϕ_i^* é 5, enquanto que em água o valor da razão é aproximadamente 18. Os estudos de Gómes et al. mostram que a eficiência na formação de radicais, para o sistema Resazurina/ trietanolamina é duas vezes mais rápido na presença de DPIC.

A comparação dos sistemas químicos ternários, Saf/2APB/DPIC; Saf/TEA/DPIC e Rz/TEOHA/DPIC, mostrou que o 2APB é o melhor agente iniciador de polimerização que os sistemas composto só pelos co-iniciadores TEA ou TEOHA.

IV.3.3 Fotopolimerização de HEMA na presença de TPhB

O comportamento cinético de fotopolimerização dos sistemas com dois componentes Saf/TPhB e três componentes Saf/TPhB/DPIC foi estudado para diferentes concentrações de TPhB e DPIC.

IV.3.3.1 Efeito da concentração de TPhB na fotopolimerização de HEMA

A polimerização do monômero HEMA em sistema de dois componentes é mostrada nas Figuras 76a e 76b.

Figura 76. (a) Grau de conversão e (b) velocidade de polimerização em função da concentração de TPhB. $[SfH^+] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $P_{\text{(lâmpada)}} = 100 \text{ mW cm}^{-2}$.

A Figura 76a mostra a cinética de conversão do monômero HEMA em polímero PHEMA. Pode-se observar que o período de indução não é alterado para as diferentes concentrações de TPhB. O aumento da concentração de TPhB resulta no aumento da velocidade de polimerização do sistema, como se observa na Figura 76b.

A cinética para o sistema de três componentes foi estudada em concentração fixa de Safranina e TPhB. As Figuras 77a e 77b mostram respectivamente a velocidade e o grau de conversão de polimerização para o sistema de três componentes.

Figura 77. (a) Grau de conversão e (b) velocidade de polimerização de HEMA em função da concentração de DPIC. $[SfH^+] = 5 \times 10^{-5} \text{ M}$, $[TPhB] = 1 \times 10^{-3} \text{ M}$, $P_{\text{(lâmpada)}} = 100 \text{ mW cm}^{-2}$.

A presença do sal de difeniliodônio no sistema composto por Safranina e TPhB torna a velocidade de polimerização mais rápida para os sistemas com elevada quantidade de DPIC. Entretanto, o mesmo comportamento da velocidade de polimerização não é observado nas concentrações mais baixas de DPIC, em que a velocidade é menor que no sistema de dois componentes Saf/TPhB. A tabela 17 mostra a velocidade de polimerização no início da polimerização R_{P0} , e quando a velocidade atinge seu valor máximo $R_{P(max)}$, para os diferentes sistemas estudados.

Tabela 17. Parâmetros de fotopolimerização para os diferentes sistemas

Sistema químico (concentração)	$*R_{P0} \times 10^2$ (s ⁻¹)	$*R_{P(max)} \times 10^2$ (s ⁻¹)	Conversão %
Saf	NO	NO	NO
Saf + TPhB (1×10 ⁻⁴ M)	1,8	9,6	63,3
Saf + TPhB (5×10 ⁻⁴ M)	4,2	15,8	49,3
Saf + TPhB (1×10 ⁻³ M)	6,7	22,6	47,7
Saf + TPhB (5×10 ⁻³ M)	7,9	24,60	44,2
Saf + TPhB (1×10 ⁻² M)	10,4	26,0	43,4
Saf + TPhB (1×10 ⁻³ M) + DPIC (5×10 ⁻⁴ M)	2,3	6,5	37,2
Saf + TPhB (1×10 ⁻³ M) + DPIC (1×10 ⁻³ M)	4,6	10,3	37,2
Saf + TPhB (1×10 ⁻³ M) + DPIC (5×10 ⁻³ M)	7,5	21,6	40,9
Saf + TPhB (1×10 ⁻³ M) + DPIC (1×10 ⁻² M)	10,5	28,1	42,8

* Resultados de fotopolimerização obtidos à 303K
Não Observado (NO), $R_P < 10^{-5} \text{ s}^{-1}$.

É possível observar que o aumento da concentração de TPhB diminui o valor da conversão total de polimerização. Entretanto, também é evidenciado o aumento da velocidade de polimerização com o aumento da concentração do TPhB.

No caso do sistema com três componentes, o aumento da concentração de DPIC aumenta a conversão total de polimerização. A velocidade inicial de polimerização se torna mais eficiente quando a concentração de DPIC é superior a 5×10^{-3} M. Abaixo desta concentração, a velocidade de polimerização é inferior à do sistema de dois componentes. Provavelmente a eficiência do sistema de três componentes, para as diferentes concentrações de DPIC, se deve aos processos competitivos entre os radicais de DPIC e os radicais de TPhB. Acima da concentração de 5×10^{-3} M, não é possível observar os processos competitivos e os processos no qual o DPIC participa se tornam mais eficiente.

IV.3.3.2 Rendimento quântico de polimerização

A eficiência da luz absorvida na formação do polímero pode ser calculada com

$$R_p = \phi_p I_a$$

em que R_p é a velocidade de polimerização, ϕ_m é o rendimento quântico de polimerização e I_a é a intensidade de luz absorvida no processo de polimerização.

Pode-se observar na equação xx que o rendimento quântico de polimerização é diretamente proporcional à velocidade de polimerização. Baseado nesta igualdade, o rendimento quântico de polimerização pode ser escrita como

$$\frac{R_p}{R_p^*} = \frac{\phi_p}{\phi_p^*}$$

em que R_p^* e R_p são as velocidades de polimerização em duas concentrações distintas de TPhB. ϕ_p^* e ϕ_p são os rendimentos de polimerização nessas duas concentrações, respectivamente.

A Figura 78 mostra a influência do TPhB nos rendimentos quânticos de polimerização.

Figura 78. Gráfico de ϕ_p / ϕ_p^* em função da concentração de TPhB.

Os valores de ϕ_p^* e ϕ_p são os rendimentos quânticos de polimerização na concentração de 1×10^{-4} M de TPhB e na concentração mais elevada de TPhB, respectivamente.

A Figura 78 mostra uma quebra da reta e para concentrações maiores de 1×10^{-3} M, a dependência com a concentração de TPhB é menor. Uma sugestão para tal comportamento das retas pode estar relacionada com processo de agregação do TPhB.

No caso do sistema com três componentes, o aumento da concentração de DPIC aumenta a conversão total de polimerização e a velocidade de polimerização, como mostrado na tabela 17 e Figura 79.

Figura 79. Gráfico de ϕ_p / ϕ_p^* em função da concentração de DPIC. $[SfH^+] = 5 \times 10^{-5}$ M; $[TPhB] = 1 \times 10^{-3}$ M.

Os valores de ϕ_p^* e ϕ_p são os rendimentos quânticos de polimerização na ausência e presença de DPIC, respectivamente. Em concentrações menores que 5×10^{-5} M de DPIC, uma diminuição da velocidade de polimerização é observada para o sistema ternário. Entretanto, acima desta concentração, pode-se observar que o sistema ternário se torna mais eficiente que o sistema binário.

V. CONCLUSÕES

V.1 Influência do solvente no processo de polimerização de dois e três componentes.

Os espectros de absorção e emissão de fluorescência da Safranina, em diferentes solventes, mostraram que parâmetros de solvatação como o efeito α , π^* e viscosidade interferem na formação de transientes do corante, que iniciam a polimerização. Sabendo disso, o efeito do solvente na polimerização de HEMA foi avaliado a partir dos rendimentos quânticos de polimerização. Nesta parte dos experimentos, observou-se que os solventes com maior valor de ET(30) aumentam o rendimento quântico de polimerização de um sistema binário (Saf/TEA) e de um sistema ternário (Saf/TEA/DPIC). De acordo com o solvente, constatou-se que a polimerização de um sistema ternário pode se tornar mais eficiente em relação ao sistema binário.

V.2 Fotoquímica e fotofísica do 2APB como agente de iniciação de polimerização.

A velocidade de polimerização de HEMA apresenta uma dependência em relação à concentração de 2APB. Desta forma, o 2APB se mostra um agente promissor em processos de polimerização por fotólise direta. Medidas de EPR mostraram que o produto de fotorreação entre o corante e o organoborano é formado por radicais fenilas e radical de organoborano que iniciam eficientemente a polimerização. O máximo valor de R_p , para as diferentes concentrações de 2APB estudadas, foi de 10^{-2} M. Entretanto, a porcentagem de conversão foi obtida para os menores valores de concentração.

Em sistemas de sensibilização por Safranina, o 2APB se mostra um bom co-iniciador de polimerização. As medidas de EPR mostraram que a sensibilização do 2APB pelo corante produz uma espécie radicalar de 2APB que inicia a polimerização

eficientemente. A razão dos rendimentos quânticos de iniciação mostrou que a formação de radicais aumenta concomitantemente com a concentração de 2APB.

A incorporação de DPIC no sistema binário aumenta a velocidade de polimerização. Neste sistema ternário, o sal de difeniliodônio reage preferencialmente com a espécie radicalar do 2APB que então forma radical em maior quantidade, iniciando a polimerização mais eficientemente do que o sistema de dois componentes.

O mecanismo fotoquímico do 2APB com Safranina e Sal de difeniliodônio foi elaborado em função dos espectros de EPR e de transientes, pois o processo de transferência de elétrons ocasiona na formação de novos transientes. A Figura 65 mostra o mecanismo fotoquímico para três componentes de iniciação.

V.3 Fotoquímica e fotofísica do TPhB como agente de iniciação de polimerização.

A participação do TPhB na fotopolimerização de HEMA pode ser via fotólise ou sensitização. Assim como no caso do 2APB, o aumento da concentração de TPhB aumenta significativamente a velocidade de polimerização. Entretanto, quando o DPIC está presente na solução, a velocidade de polimerização só é maior que o sistema binário em elevadas concentrações de sal.

O mecanismo aqui sugerido para o TPhB é semelhante ao 2APB. Uma vez que o espectro de transiente do 2APB apresenta bandas e tempos de vida que coincidem com os do 2APB.

A presença de um fotossensibilizador, Safranina, na presença do TPhB e HEMA, mostra que este sistema binário é um bom sistema de fotopolimerização. As velocidades de polimerização mostram que a velocidade é aumentada com a

concentração de TPhB. Entretanto, a porcentagem de conversão d um sistema binário diminui em função do aumento da concentração de TPhB.

O sistema ternário, composto por Saf/TPhB/DPIC, mostra que a adição de sal ao sistema binário aumenta a porcentagem de conversão. Fato este contrário ao observado para o sistema Saf/2APB/DPIC.

VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Mano, E.B. Introdução a polímeros. 3.ed. São Paulo, Editora Edgard Blucher Ltda, **1985**.
- [2] Kanazawa, H. Investigation of the solid-state polymerization of N-carboxy α -amino acid anhydrides with reference to their crystal structures, *Polymer*, v.33, I12, p.2557-2566, **1992**.
- [3] Odian, G. Principles of Polymerization. 3.ed. New York, Wiley-Interscience Publication, **1991**.
- [4] Watson, D.J.; Lorimer, J.P. Polymer. New York, Oxford University Press Inc., **2000**.
- [5] Ding, L.; Li, Y.; Li, Y.; Liang, Y.; Huang, J. Polymerization of vinylene carbonate as well as aminolysis and hydrolysis of poly(vinylene carbonate), *European Polymer Journal*, v.37, I.12, p.2453-2459, **2001**.
- [6] Peres, L.O.; Varela, H.; Garcia, J.R.; Fernandes, M.R.; Torresi, R.M.; Nart, F.C.; Gruber, J. On the electrochemical polymerization of poly(p-phenylene vinylene) and poly(o-phenylene vinylene), *Synthetic Metals*, v.118, I.1–3, p.65-70, **2001**.
- [7] Hontis, L.; Borght, M.V.D.; Vanderzande, D.; Gelan, J. Radical as well as anionic polymerisation mechanisms in the synthesis of poly(p-arylene vinylene) precursors, *Polymer*, v.40, I.23, p.6615-6617, **1999**.
- [8] Liénafa, L.; Monge, S.; Robin, J.J.; A versatile synthesis of poly(lauryl acrylate) using N-(n-octyl)-2-pyridylmethanimine in copper mediated living radical polymerization, *European Polymer Journal*, v.45, I. 6, p.1845-1850, **2009**.
- [9] Yan, R.; Zhang, Y.; Wang, X.; Xu, J.; Wang, D.; Zhang, W. Synthesis of porous poly(styrene-co-acrylic acid) microspheres through one-step soap-free emulsion polymerization: Whys and wherefores, *Journal of Colloid and Interface Science*, v.368, I1, p.220-225, **2012**.
- [10] Chen, G.; Zhu, x.; Cheng, z.; Xu, w.; Lu, L. Controlled/"living" radical polymerization of methyl methacrylate using AIBN as the initiator under microwave irradiation. *Radiation Physics and Chemistry*, vol.69, I.2, p.129, 2004.
- [11] Zhang, X.; Giani, O.; Monge, S.; Robin, J.J. RAFT polymerization of N,N-diethylacrylamide: Influence of chain transfer agent and solvent on kinetics and induction period, *Polymer*, v.51, I.14, p.2947-2953, **2010**.
- [12] Kim, I.; Anas, K.; Lee, S.; Ha, C.S.; Park, D.W. Tuning of the activity and induction period of double metal cyanide catalyzed ring-opening polymerizations of propylene oxide by using ionic liquids, *Catalysis Today*, v.131, I.1–4, p.541-547, **2008**.

[13] Scherzer, T.; Langguth, H. The effect of temperature on the induction period in the photoinitiated polymerization of tripropylene glycol diacrylate, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v.185, I.1–4, p.276-282, **2001**.

[14] Bulut, U.; Kolay, M.; Tarkuc, S.; Udum, Y.A.; Toppare, L.; Quinoxaline derivatives as long wavelength photosensitizers in photoinitiated cationic polymerization of diaryliodonium salts, *Progress in Organic Coatings*, v.73, I. 2–3, p.215-218, **2012**.

[15] Encinas, M.V.; Lissi, E.A.; Majmud, C.; Cosa, J.J. Photopolymerization in aqueous solutions initiated by the interaction of excited pyrene derivatives with aliphatic amines. *Macromolecules*, v.26, p. 6284-8, **1993**.

[16] Encinas, M.V.; Rufs, A.M.; Neumann, M.G.; Previtali, C.M. Photoinitiated vinyl polymerization by Safranin T/triethylamine in aqueous solution. *Polymer*, v.37, n.8, p.1395-8, **1996**.

[17] Suzuki, S.; Emilie, P.; Urano, T.; Takahara, S.; Yamaoka, T. Three-component photo radical initiating system—the effect of 2-mercaptobenzothiazole as a co-initiator in polymer matrix, *Polymer*, v.46, I.7, p. 2238-2243, **2005**.

[18] Grotzinger, D.; Burget, P.; Jacques, J.P. F. Visible light induced photopolymerization: speeding up the rate of polymerization by using co-initiators in dye/amine photoinitiating systems, *Polymer*, v.44, I.13, p.3671-3677, **2003**.

[19] María, L. G.; Diana, P. F.; Roberto, J.J.W.; Rosa, E.B.; Fatema, M.K.; Nonami, H. Silsesquioxane functionalized with methacrylate and amine groups as a crosslinker / co-initiator for the synthesis of hydrogels by visible-light photopolymerization, *Polymer*, v.49, I.17, p.3648-3653, **2008**.

[20] Rodrigues, M.R.; Catalina F.; Neumann, M.G. MMA photopolymerization initiated by thionine/triethylamine. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.127, p.17-52, **1999**.

[21] Bostan, L.; Trunfio A.M.; Verestiuc, L.; Popa, M.I.; Munteanu, F.; Rieu, J.P.; Berthier, Y. Mechanical and tribological properties of poly(hydroxyethyl methacrylate) hydrogels as articular cartilage substitutes, *Tribology International*, v.46, I.1, p.215-224, **2012**.

[22] Çimen, D.; Denizli, A.; Immobilized metal affinity monolithic cryogels for cytochrome c purification, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, In Press, Corrected Proof, Available online **2012**.

[23] Sui, Y.; Gao, X.; Wang, Z.; Gao, C. Antifouling and antibacterial improvement of surface-functionalized poly(vinylidene fluoride) membrane prepared via dihydroxyphenylalanine-initiated atom transfer radical graft polymerizations, *Journal of Membrane Science*, In Press, Corrected Proof, Available online **2012**.

-
- [24] Sava, N.D.; Jovanka, M. F.; Simonida, L. T.; Synthesis and characterization of poly(2-hydroxyethyl methacrylate/itaconic acid/poly(ethylene glycol) dimethacrylate) hydrogels, *Chemical Engineering Journal*, v.179, p.372-380, **2012**.
- [25] Bamford, C.H.; Radical Polymerization; *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering 2nd ed.*, J. Wiley & Sons: New York, vol. 13, p.708, **1989**.
- [26] Reiser, A. *Photoreactive Polymers: The Science and Technology of Resists*; J. Wiley & Sons: New York, p.209, **1989**.
- [27] Fouassier, J.P.; Loughnot, D.J. *Radiation Curing of Polymeric Materials*, ACS Symp. Ser. 417, vol. 5, **1990**.
- [28] Dietliker, R.K. *Chemistry and Technology of UV and EB Formulation for Coatings, Inks, and Paints*, SITA Technology Ltd.: London, vol. 3, **1991**.
- [29] Fouassier, J.P.; Rabek, J.F. *Lasers in Polymer Science and Technology: Applications*, CRC Press: Boca Raton, **1989**.
- [30] Neckers, D.C. Architecture with photopolymerization. *Polymer Engineering and Science*, V.32, I20, p.1481-1489, **1992**.
- [31] Gómez, M.L.; Previtali, C.M.; Montejano, H. A. Phenylonium salts as third component of the photoinitiator system safranin O/triethanolamine: A comparative study in aqueous media. *Polymer*, v.48, p.2355-2360, **2007**.
- [32] Orellama, B.; Ruff, A.M.; Encinas, M.V.; Previtali, C.M.; Bertolotti, S.G. *Macromolecules*. The Photoinitiation Mechanism of Vinyl Polymerization by Riboflavin/Triethanolamine in Aqueous Medium. vol. 32, p. 6570-6573, **1999**.
- [33] Crivello, J.V.; Lam, J.H.W. Dye-sensitized photoinitiated cationic polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol 16, p. 2441-2451, **1978**.
- [34] Bi, Y.; Neckers, D.C. A Visible Light Initiating System for Free Radical Promoted Cationic Polymerization. *Macromolecules*. Vol. 27, p. 3683-3693, **1994**.
- [35] Chung, T.C.; Janikul, W. Borane-containing polyolefins: synthesis and applications. *Journal of Organometallic Chemistry*. v. 581, p.176–187, **1999**.
- [36] Godik, V.A.; Rodionov, A.N.; Shigorin, D.N. Electronic Structure and Luminescence-Spectroscopy Properties of Triphenylboron; *L. Ya. Karpov Scientific-Research Institute of Physical Chemistry, Moscow. Translated form Teoreticheskaya i Éksperimental'naya Khimiya*, vol. 21, N.4, p. 468-472, **1985**.
- [37] Ramsey, B.C. Charge-transfer states in boranes and carbonium ions. Their ultraviolet spectra, *Journal of Physical Chemistry*. v.3, p.611-618, **1966**.

-
- [38] Chatterjee, S.; Gottschalk, P.; Davis, P.D.; Schuster, G.B. Electron-Transfer reactions in Cyanine Borate Ion Pairs: Photopolymerization Initiators Sensitive to Visible Light. *Journal of the American Chemical Society*. 110, p.2326-2328, **1988**.
- [39] Abuin, E.; Cornejo, J.; Lissi, A. Free Radical Polymerization in the Presence of Triethylborane. *European Polymer Journal*. Vol. 11, p. 779-782. **1975**.
- [40] Garcia-Merinos, J. P; Hernández-Pérez, J.P.; Martinez-Garcia, L.; Rojas-Lima, S.; López-Ruiz, H. *Journal Of Mexico Chemical Society*. Vol 51, p. 209-212. **2007**.
- [41] SEVILLA, D.M. Electron Spin Resonance of Radiation Produced Free Radicals. *Journal of Chemical Education*., v.52, n.2, p. 106-110, **1981**.
- [42] CARRINGTON, A.; McLACHLAN, A.D. Introduction to Magnetic Resonance - with applications to chemistry and chemical physics, 1.ed. Tokyo, Harper & Row, Cap.I, p. I-12: Principles of Magnetic Resonance, **1967**.
- [43] IKEYA, M. Dating and radiation dosimetry with electron spin resonance. *Magnetic Research Review*, v. 13, p.91-134, **1988**.
- [44] Neumann, M. G.; Rodrigues, M.R. Fotopolimerização: Princípios e métodos, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 13, n.4, p. 276-286, **2003**.
- [45] Peinaldo, C.; Alonso, A.; Catalina, F.; Schnabel, W. Using linear and branched polysilanes for the photoinitiated polymerization of a commercial silicone-acrylate resin. A real time FTIR study. *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 141, p. 85-91, **2001**.
- [46] Bayou, S.; Mouzali, M.; Abadie, M. J. M. Étude de La photoréticulation par DPC de deux systèmes TEGAA/photoamorceur ET Bis-GAA/photoamorceur. *Chimie*, v.8, p. 903-910, **2005**.
- [47] Jędrzejewska, B.; Pietrzak, M.; Pączkowski, J. Tetramethylammonium phenyltrialkylborates as co-initiators with novel two-cationic styrylbenzimidazolium dyes in highly efficient, visible light polymerization of acrylate, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.214, p.276-283, **2010**.
- [48] Jędrzejewska, B.; Pietrzak, M.; Rafiński, Z.. Phenyltrialkylborates as co-initiator with cyanine dyes in visible light polymerization of acrylates, *Polymer*, v.52, p.2110-2119, **2011**.
- [49] Gómez, M.L; Avila, V.; Montejano, H.A.; Previtali, C.M. A mechanistic and laser flash photolysis investigation of acrylamide polymerization photoinitiated by the three component system Safranin-T/triethanolamide/diphenyliodonium chloride, *Polymer*, v.44, p.2875-2881, **2003**.
- [50] Turro, N.J.; Ramamurthy, V.; Scaiano, J.C. Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules. University Science Book, Sausalito, California. p.101, **2010**.

-
- [51] Marcus, Y. The properties of Organic Liquids that are relevant to their use as solvating solvents, *Chemical Society Reviews*, p.409-416, **1993**.
- [52] Ley, C.; Savary, F.M.; Fouassier, J.P.; Jacques, P. The spectral shape dependence of xanthone triplet-triplet absorption on solvent polarity, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.137, p. 87-92, **2000**.
- [53] Claudio, B.D.; Bertolotti, S.G.; Previtali, C.M. Thermodynamic changes in the photoinduced proton-transfer reaction of the triplet state of Safranina-T, *Photochemistry and Photobiology Science*, v.1, p. 574-580, **2002**.
- [54] Baumgartner, C.E.; Richtol, H.H.; Aikens, D.A. Transient Photochemistry of Safranin-O, *Photochemistry and Photobiology Science*, v. 34, p. 17-22, **1981**.
- [55] Bertolotti, S.G.; Previtali, C.M. The excited states quenching of safranin T by *p*-benzoquinones in polar solvents, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.103, I.1-2, p.115-119, **1997**.
- [57] Broglia, M.F.; Bertolotti, S.G.; Previtali, C.M. Excited states quenching of phenosafranin dye by electron donors, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, v.170, p. 261-265, **2005**.
- [58] Neumann, M.G.; Pastre, I.A.; Previtali, C.M. Comparison of photoinduced electron transfer to singlet and triplet states of Safranin T, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.61, p.91-98, **1991**.
- [59] Gómes, M.L.; Previtali, C.M.; Montejano, H.A. Phenylonium salts as third component of the photoinitiator system Safranin O/triethanolamine: A comparative study in aqueous media, *Polymer*, v.48, p.2355-2361, **2007**.
- [60] Gómez, M.L.; Previtali, C.M.; Montejano, H.A.; Bertolotti, S.G. Photoreaction and photopolymerization studies on phenoxazin dye/diphenyliodonium chloride salt, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.188, p.83-89, **2007**.
- [61] Xu, H.; Wu, G.; Nie, J. Synthesis and photopolymerization characteristics of amine coinitiator, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.193, I 2-3, p. 254-259, **2008**.
- [62] Wang, Y.; Jiang, X.; Yin, J. Novel polymeric photoinitiators comprising of side-chain benzophenone and coinitiator amine: Photochemical and photopolymerization behaviors, *European Polymer Journal*, v. 45, I 2, p.437-447, **2009**.
- [63] Jiang, X.; Luo, X.; Yin, J. Polymeric photoinitiators containing in-chain benzophenone and coinitiators amine: Effect of the structure of coinitiator amine on photopolymerization, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.174, I 2, p.165-170, **2005**.

-
- [64] Kundu, S.; Panigrahi, S.; Pal, A.; Ghosh, S.K.; Nath, S.; Praharaj, S.; Basu, S.; Pal, T. Dye–micelle aggregate formation for effective photobleaching, *Dyes and Pigments*, v. 69, I 3, p. 177-184, **2006**.
- [65] Gabriela, V. P.; Ernesto, M.A.; Dalila, E.O.; Sonia, G. B.; Carlos, M.P. Photophysics of safranin-O and phenosafranin in reverse micelles of BHDC, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v. 226, I 1, p.51-56, **2011**.
- [66] Khatua, P.K.; Ghosh, S.K.; Bera, S.C.; Bhattacharya, S.C. Triplet state interaction of Safranin T with inorganic cations in different solvents, *Journal of Molecular Structure*, v.737, I1, p. 43-48, **2005**.
- [67] Zakerhamidi, M.S.; Moghadam, M.; Ghanadzadeh, A.; Hosseini, S. Anisotropic and isotropic solvent effects on the dipole moment and photophysical properties of rhodamine dyes, *Journal of Luminescence*, v. 132, I 4, p.931-937, **2012**.
- [68] Sharma, V.K. Kinetics and mechanism of formation and destruction of N-nitrosodimethylamine in water, *Separation and Purification Technology*, v.88, Pages 1-10, **2012**.
- [69] Tahara, H.; Yonemura, H.; Harada, S.; Nakashima, A.; Yamada, S. Photoinduced electron-transfer reactions and magnetic field effects on the decay rates of a photogenerated biradical from zinc porphyrin–viologen linked compounds in an ionic liquid Original *Chemical Physics Letters*, v. 524, p. 42-48, **2012**.
- [70] Hadeif, S.K.; Khodja, A.A.; Halladja, S.; Richard, C. Influence of humic substances on the riboflavin photosensitized transformation of 2,4,6-trimethylphenol, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.229, I.1, p. 33-38, **2012**.