Loren Nieto Trujillo

**Estudo da transferência de energia tipo Förster em
sistemas hóspede-hospedeiro a partir de corantes
encapsulados em Zeólita L**

Dissertação apresentada ao Instituto de
Química de São Carlos da Universidade de
São Paulo como parte dos requisitos para a
obtenção do título de mestre em ciências.

Área de concentração: Química Analítica e
Inorgânica.

**Orientador: Prof. Dr. Rodrigo Queiroz de
Albuquerque.**

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

São Carlos – SP
2015

Dedico este trabalho aos meus pais,
me irmão e meu sobrinho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, o Prof. Dr. Rodrigo Queiroz de Albuquerque, por me permitir trabalhar em seu grupo de investigação, pela sua constante supervisão, e pelo incentivo na busca de meu ideal de formação científica.

À Profa. Dra. Andrea S. S. de Camargo da Universidade de São Paulo, Instituto de Física de São Carlos pela disponibilização de seu laboratório para a execução das medidas de tempos de vida de fluorescência.

A Dr. Mohammad Reza Dousti por estar sempre presente me ajudando durante a coleção das medidas de decaimento de fluorescência.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, CNPq, pela bolsa de pesquisa fornecida.

Aos colegas do Laboratório de Química Supramolecular pelo seu companheirismo e os gratos momentos compartilhados.

Ao meu companheiro de laboratório e amigo Renan Camurça pelas discussões científicas no decorrer destes dois anos e finalmente pelas valiosas sugestões e correções da língua portuguesa neste documento.

Aos meus admiráveis pais e meu irmão por seu amor e apoio ao longo da minha vida e nestes dois anos longe de casa.

Ao meu namorado, Gustavo, por seu amor, compreensão e constante motivação nesta etapa de formação pessoal e profissional.

A Deus, porque dele tudo deriva.

“There's plenty of room at the bottom”

Richard Feynman.

RESUMO

Trujillo, N. L. **Estudo da transferência de energia tipo Förster em sistemas hóspede-hospedeiro a partir de corantes encapsulados em Zeólita L**. 2015. 89f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

A coleta eficiente da radiação através de processos de transferência de energia de ressonância Förster (FRET, por sua sigla em inglês) constitui uma forma atraente de melhorar aplicações nanotecnológicas que envolvam o uso da radiação solar como fonte de energia. Sistemas constituídos de zeólita L funcionalizada em sua superfície com ftalocianina (PC) foram estudados visando a inativação de patógenos mediante o uso de luz solar natural. No entanto, na velocidade de fotoinativação observou-se uma dependência com a intensidade da radiação que foi relacionada com a absorção ineficiente de PC na região transversal de 400-650 nm da irradiância solar. Visando uma aplicação nesses sistemas, neste trabalho estudou-se a transferência de energia tipo Förster utilizando os corantes catiônicos Pironina Y(PyY) e Tionina (Th) encapsulados na zeólita L que se caracterizam por absorver na região espectral visível onde a absorção de PC é limitada. Os corantes foram inseridos no interior dos canais da zeólita L por um processo de troca iônica e a distância de separação entre estes foi variada com o carregamento das amostras (% de moléculas inseridas em relação ao espaço disponível na zeólita). Foram preparadas amostras com a inserção de PyY e Th nos canais da zeólita L, individualmente, bem como, amostras dos dois corantes misturados aleatoriamente na razão doador:receptor 1,0:1,4. A transferência de energia foi estudada mediante a detecção da emissão sensibilizada do receptor Th quando o doador PyY foi seletivamente excitado nas amostras de PyY-Th-zeólita L e, através da comparação dos tempos de vida de fluorescência do doador na presença e na ausência do receptor. O conjunto de resultados a diferentes carregamentos sugere a FRET nas amostras testadas, no entanto, devido à baixa emissão de Th detectada, o material preparado não seria adequado para a transferência de energia ao PC.

Palavras-chave: Sensibilização do receptor. Supressão da emissão do doador. Tionina. Pironina Y. Agregados de corantes.

ABSTRACT

Trujillo, N. L. **Förster-type energy transfer study in host-guest systems of dyes encapsulated in Zeolite L**. 2015. 89f. Dissertation (Master degree in Chemistry) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

The efficient harvesting of solar energy through Förster Resonance Energy Transfer processes (FRET) is an attractive way to improve nanotechnology applications involving the use of solar radiation as energy source. Systems based on zeolite L functionalized on its surface with phthalocyanine (PC) have been studied to inactivate pathogens by natural sunlight. However, there was observed a dependency between the photoinactivation rate and the radiation intensity which was related to the inefficient absorption of PC in the vertical cross-section of 400-650 nm of the solar spectral irradiance. Aimed at applying in these systems, we studied the Förster type energy transfer between the cationic dyes Pyronin Y (PyY) and Thionin (Th) encapsulated into the zeolite L which are characterized by absorbing in the visible spectral region where the absorption of PC is limited. The dyes were inserted inside the zeolite L channels through ion exchange process, and the separation distance between them was tuned with the sample loading (% of inserted molecules in relation to the available space in the zeolite). Different samples were prepared with one and two randomly mixed dyes keeping the donor:acceptor ratio in 1.0:1.4. The energy transfer was studied by detection of the acceptor sensitized emission when the donor PyY was selectively excited in PyY-Th-zeolite L samples, and by comparison of the donor fluorescence lifetimes in the presence and absence of the acceptor. The set of results in different loadings suggests FRET in the samples tested, however, due to the low detected emission of Th the prepared material would not be appropriate for energy transfer to PC.

Keywords: Acceptor sensitization. Donor quenching. Thionin. Pyronin Y. Dye aggregates.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Sistema de captura de luz solar em plantas superiores e algas. (A) Organização dos corantes fotossintéticos no complexo pigmento-proteína. (B) Espectros de absorção dos corantes fotossintéticos.....	15
Figura 2 - Espectro de absorção da ftalocianina PC (em vermelho) sobreposto com a irradiância solar ao nível do mar (em cinza).....	16
Figura 3 - Representação esquemática da morfologia e estrutura da zeólita L.	18
Figura 4 - Representação das posições A, B, C e D dos cátions extraestruturais na zeólita L.	19
Figura 5 - Canal da zeólita L.	21
Figura 6 - Representação das modalidades de inserção de hóspedes (simultânea e sucessiva) nos canais da zeólita L.	24
Figura 7 - Representação esquemática da distribuição radial da orientação dos momentos dipolares de transição de moléculas hóspede na zeólita L.	25
Figura 8 - Estrutura e dimensão (van der Waals) do corante Pironina Y (PyY).	25
Figura 9 - Estrutura e dimensão (van der Waals) do corante Tionina (Th).	26
Figura 10 - Representação esquemática da transferência de energia (ET) do D para o R pelo mecanismo (A) não trivial ou não radiativo e (B) trivial ou radiativo.	27
Figura 11 - Dependência da integral de justaposição J na FRET.....	29
Figura 12 - Dependência da distância r_{DR} na eficiência da FRET.....	31
Figura 13 - Orientação dos dipolos de transição do D e R. (A) Parâmetros da equação da orientação dos dipolos de transição do D e o R, (B) valores de κ^2 com a orientação dos dipolos de transição eletrônica.....	32
Figura 14 - Análise de espectroscopia EDX dos cristais de zeólita L.	40
Figura 15 - Espectros de absorção e emissão normalizados (linhas sólidas e tracejadas, respectivamente) dos corantes PyY, Th e PC comparados com o espectro solar.	42
Figura 16 - Representação qualitativa da sobreposição J dos espectros de emissão do doador e absorção do receptor normalizados dos pares D-R (A) PyY-Th e (B) Th-PC.....	43
Figura 17 - Disposições dos corantes na zeólita L e as transferências de energia associadas.....	46
Figura 18 - Curva de calibração dos corantes PyY (A) e Th (B) em solução de HF utilizadas para a determinação do carregamento pelo método de HF.....	49

Figura 19 - Comparação dos espectros de absorção do corante PyY dissolvido em água (linha preta), em etanol (linha cinza) e inserido na zeólita L (linha verde).	52
Figura 20 - Representação esquemática dos agregados do tipo H e J.	52
Figura 21 - Comparação dos espectros de absorção do corante Th dissolvido em água (linha preta), em etanol (linha cinza) e inserido na zeólita L (linha amarela)....	53
Figura 22 - Comparação dos espectros de absorção por refletância difusa do pó do corante PyY e amostras de PyY inserida na zeólita L a diferentes carregamentos. .	55
Figura 23 - Espectros de absorção por refletância difusa de amostras de PyY-nZL de carregamento 2,2% (em vermelho) e 6,3% (em azul). Antes (linhas sólidas) e depois de aquecer as amostras por 1 h a 70°C* (linhas tracejadas).....	58
Figura 24 - Comparação dos espectros de absorção por refletância difusa do pó do corante Th e amostras da Th inserida na zeólita L a diferentes carregamentos.	59
Figura 25 - Espectros de absorção por refletância difusa da amostra de Th-nZL de carregamento 1,3% antes (linhas sólidas) e depois de aquecer as amostras por 1 h a 70°C* (linhas tracejadas).	60
Figura 26 - Desvio para o vermelho dos espectros de excitação (superior) e emissão (inferior) da PyY como resultado do encapsulação na zeólita L.	62
Figura 27 - Desvio para o vermelho dos espectros de excitação (superior) e emissão (inferior) da Th como resultado do encapsulação na zeólita L.....	63
Figura 28 - Decaimentos de fluorescências das amostras de PyY-nZL (superior) e Th-nZL (inferior).	64
Figura 29 - Espectros de absorção da PyY e a Th normalizados ao respectivo coeficiente de absorvidade. Variáveis usadas no tratamento matemático para a determinação da concentração dos corantes.	67
Figura 30 - Emissão sensibilizada do corante receptor Th em amostras de PyY-Th-nZL.	69
Figura 31 - Espectros de emissão das amostras PyY-Th-nZL em diferentes carregamentos com a análise do ajuste Gaussiano de multiplex picos.	71
Figura 32 - Espectros de absorção por refletância difusa do pó das amostras da PyY-Th-nZL a diferentes carregamentos.....	74
Figura 33 - Decaimento de fluorescência de amostras selecionadas de PyY-Th-nZL e PyY-nZL.....	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Corantes que foram inseridos nos canais da zeólita L.	22
Tabela 2 - Conteúdo relativo de elementos detectados por EDX mostrados na Fig. 14.....	41
Tabela 3 - Composição teórica relativa de elementos da célula unitária (<i>CU</i>) da zeólita L $M_9(AlO_2)_9(SiO_2)_{27} \cdot nH_2O$ com $M = K^+$	41
Tabela 4 - Raio Förster R_0 e os parâmetros relevantes para o seu cálculo.	44
Tabela 5 - Carregamento teórico para atingir a distância média doador-receptor r_{DR} igual ao raio Förster e a metade deste.....	48
Tabela 6 - Amostras de Py-zeólita L e Th-zeólita L preparadas.	49
Tabela 7 - Resultados do ajuste exponencial do decaimento das amostras de PyY-nZL e Th-nZL; tempos de vida e as respectivas componentes.....	65
Tabela 8 - Amostras de PyY-Th-nano zeólita L preparadas.	67
Tabela 9 - Comparação dos resultados da constante de velocidade da transferência de energia das amostras de PyY-Th-nZL calculados com os dados dos espectros de fluorescência e com a Eq. 2 (constante teórica de Förster).....	73
Tabela 10 - Resultados do ajuste exponencial do decaimento das amostras de PyY-Th-nZL, tempos de vida e as respectivas componentes.....	77

LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS

$^1\text{O}_2$	Oxigênio singleto
12R	Anéis de 12 membros
Abs	Absorção
CAN	Cancrinita
cm	Centímetro
c_R	Concentração do receptor na zeólita L
CU	Célula unitária cristalográfica
D6R	Anel duplo de 6 membros
D	Doador
D*	Doador excitado
d_Z	Diâmetro da zeólita L
Em	Emissão
Ex	Excitação
eV	Elétron Volts
ε	Absortividade molar
FRET	Transferência de Energia de Ressonância Förster (<i>Förster Resonance Energy Transfer</i>)
ϕ_F	Rendimento quântico de fluorescência
ϕ^0	Rendimento quântico natural da emissão
h	Hora
HF	Ácido fluorídrico
I	Intensidade da fluorescência
J	Integral de justaposição
j_{abs}	Fótons absorvidos por unidade de tempo
κ^2	Parâmetro da orientação dipolo-dipolo
k_d	Constante de velocidade de desativação
k_F	Constante de velocidade da fluorescência
k_t	Constante de velocidade da transferência de energia
L	Litro
LHCII	<i>Ligth Harvesting Complex II</i>
λ	Comprimento de onda
M	Concentração molar

M	Metal monovalente
m	Metro
min	Minuto
mL	Mililitro
Mon	Monitoramento
μZL	Micro zeólita L
$\mu_{S_0 \leftarrow S_1}$	Dipolo de transição eletrônica do nível de energia S_1 ao estado fundamental S_0
N_A	Número de Avogadro
nm	Nanômetro
n_c	Número de canais
N_s	Número de sítios na zeólita L
η	Índice de refração do meio
nZL	Nano zeólita L
p	Carregamento da zeólita L
Q	<i>Quencher</i>
PC	Ftalocianina
Py	Pironina
PyY	Pironina Y
R	Receptor
R^*	Receptor excitado
R_0	Raio Förster
r_{DR}	Distância entre o par doador-receptor
S_0	Estado fundamental de energia
S_1	Estado excitado singleto de menor energia
T_1	Estado tripleto mais baixo
Th	Tionina
τ	Tempo de vida de fluorescência
τ^0	Tempo de vida de fluorescência natural
u.a.	Unidades de absorbância
W	Watts
χ^2	Parâmetro <i>Chi-square</i>

SUMÁRIO

AGRADECIMENTOS	3
RESUMO	5
ABSTRACT	6
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	7
LISTA DE TABELAS	9
LISTA DE SIGLAS E SÍMBOLOS	10
1 INTRODUÇÃO	14
1.1 Zeólita L	17
1.2 Inserção e orientação dos corantes nos canais da zeólita L.....	23
1.3 Corantes utilizados.....	25
1.3.1 Pironina Y (PyY).....	25
1.3.2 Tionina (Th).....	26
1.4 Transferência de energia de ressonância Förster (FRET).....	27
1.4.1 Dependência da integral de justaposição J	28
1.4.2 Dependência da distancia r_{DR}	30
1.4.3 Dependência da orientação κ^2	30
2 OBJETIVOS	33
2.1 Objetivo geral	33
2.2 Objetivos específicos	33
3 METODOLOGIA	34
3.1 Materiais	34
3.2 Instrumentação	34
3.3 Descrições dos procedimentos	36
3.3.1 Troca iônica da zeólita L com potássio.....	36
3.3.2 Inserção de corantes catiônicos na zeólita L por procedimento de troca iônica	36
3.3.3 Caracterização dos materiais.....	38
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1 Troca iônica de K^+ na zeólita L.....	40
4.2 Cálculo do raio Förster; sobreposições espectrais.	42
4.3 Amostras de PyY-zeólita L e Th-zeólita L.....	47

4.3.1	Concentrações de corantes testadas	47
4.3.2	Determinação da concentração ou carregamento de corante inserido	48
4.3.3	Rendimento da inserção	50
4.3.4	Consequências gerais da encapsulação	50
4.3.5	Espectros refletância difusa das amostras de Py e Th em nano zeólita L	54
4.3.6	Espectros de excitação e emissão das amostras de PyY-nZL e Th-nZL	60
4.3.7	Decaimentos de fluorescências das amostras de PyY-nZL e Th-nZL.....	61
4.4	Amostras de dois corantes na zeólita L (PyY-Th-zeólita L)	66
4.4.1	Determinação da concentração ou carregamento dos corantes inseridos nas amostras de PyY-Th-nZL	66
4.4.2	Análise dos espectros de emissão das amostras de PyY-Th-nZL em diferentes carregamentos. Emissão sensibilizada da Th.	68
4.4.3	Análise dos decaimentos de fluorescência das amostras de PyY-Th-nZL e PyY-nZL em diferentes carregamentos. Diminuição do tempo de vida do D na presença do R.....	75
5	CONCLUSÕES	79
6	SUGESTÕES.....	81
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, na área de nanotecnologia, vem sendo observado um crescente interesse no desenvolvimento de materiais de alto desempenho inspirados nos mecanismos e arranjos moleculares de processos naturais como a fotossíntese¹⁻⁵. Por exemplo, diferentes sistemas vêm sendo investigados tendo como princípio a ideia da coleta e canalização eficiente de fótons através de transferência de energia.^{3,6-8} Nos arranjos moleculares sintetizados, além de satisfazer propriedades fundamentais como a distância entre as moléculas, a orientação dos dipolos e a justaposição dos respectivos espectros de emissão e absorção das moléculas doadoras e receptoras de energia, estes sistemas também devem eliminar a supressão da emissão por concentração através da adequada disposição dos corantes³.

Em plantas, algas e cianobactérias, organismos que realizam a fotossíntese, os corantes responsáveis pela captura e o transporte de energia estão organizados em armações protéicas que previnem a agregação dos corantes ao mesmo tempo em que contribuem na eficiência da transferência da energia; tanto através da maximização da concentração como também pelo aperfeiçoamento da orientação e da distância de separação dos corantes que se caracterizam por absorver em uma ampla região do espectro visível^{5,9} (**Fig. 1**)¹⁰. Devido às características estruturais únicas e as propriedades hospedeiras associadas, zeólitas do tipo L resultam em um material adequado para este propósito e por tal motivo têm sido utilizadas como um suporte capaz de acomodar hóspedes emissivos no interior de seus canais unidimensionais¹¹.

Até agora, há exemplos de materiais baseados em zeólita L com corantes incorporados em seus canais em diferentes arranjos, sendo estes utilizados para a exploração de processos de transferência de energia^{11,12}. Porém, mais detalhes relativos ao potencial de aplicação de tais sistemas ainda não foram atingidos. Por exemplo, o acoplamento destes processos de transferência de energia de um corante a outro dentro da zeólita L, para melhorar a eficiência de materiais que envolvem o uso de luz como fonte de energia, é um tópico em desenvolvimento e os trabalhos associados a este tópico ainda são limitados^{13,14}. Portanto, projetar uma estratégia de captação de energia eficaz e melhorar a capacidade de criar tais sistemas continua sendo um dos principais objetivos de pesquisa neste campo.

Figura 1 - Sistema de captura de luz solar em plantas superiores e algas. (A) Organização dos corantes fotossintéticos no complexo pigmento-proteína. (B) Espectros de absorção dos corantes fotossintéticos.

A.

B.

Fonte: A. Adaptação de Nieto (2015) a partir de PASCAL, A. A. *et al.*, 2005, p. 134.¹⁰ B. Autoria própria; dados dos espectros de <http://omlc.org/spectra/>.

Sistemas constituídos de zeólita L funcionalizada em sua superfície com ftalocianinas foram investigados para a geração de oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) e aplicados à inativação de bactérias (resistentes a antibióticos) após a excitação do material com luz artificial vermelha para aplicação em terapia fotodinâmica^{15,16}. Adicionalmente, trabalhos recentemente realizados no Laboratório de Química Supramolecular do Instituto de Química de São Carlos, IQSC/USP¹⁷ mostraram que, via ativação por luz solar natural, tal sistema possui eficiência para a fotoinativação de células de camundongo (BALB/c) -que são amplamente estudadas em estudos de citotoxicidade- e bactérias *E. coli*, frequentemente mortais¹⁸ e constantemente encontradas em água contaminada. Apesar dos resultados positivos obtidos, observou-se uma dependência da velocidade de fotoinativação com a intensidade da radiação, mas este efeito não foi explicitamente investigado¹⁷.

Ao comparar o espectro de referência do sol ao nível do mar¹⁹ com o espectro de absorção da ftalocianina empregada no trabalho acima citado (**Fig. 2**) evidencia-se que a ftalocianina (PC) tem absorção limitada na região transversal de 400-650 nm; região do visível onde a irradiância do sol atinge o seu máximo.

Figura 2 - Espectro de absorção da ftalocianina PC (em vermelho) sobreposto com a irradiância solar ao nível do mar (em cinza).

Fonte: Autoria Própria

É provável que devido à absorção ineficiente de PC na região espectral visível indicada, para casos de baixa luminosidade seja necessária a otimização da função de captura de luz no sistema zeólita L-PC; uma melhoria relacionada a este respeito representaria uma forma de aperfeiçoar a eficiência deste material cuja eficácia na emissão do PC está diretamente relacionada à eficiência da geração do $^1\text{O}_2$, forma excitada do oxigênio molecular utilizada para diversas aplicações, por exemplo, inativação de patógenos.

Como proposta para aumentar a eficiência do sistema híbrido (zeólita L-PC) supracitado, no presente trabalho apresenta-se a preparação, a caracterização e o estudo da transferência de energia de excitação de sistemas de zeólita L com dois corantes catiônicos inseridos no interior de seus canais; a pironina Y (PyY) e a tionina (Th), uma vez que estes têm energias de absorção e emissão na região de 450-650 nm (onde PC tem absorção limitada) e podem interagir como agente doador e receptor de energia, respectivamente. Como evidência de transferência de energia utilizou-se os espectros de fluorescência dos sistemas preparados após a excitação específica do agente doador e os tempos de vida de fluorescência da molécula doadora na presença e ausência da molécula receptora.

1.1 Zeólita L

A zeólita L é um material cristalino nanoporoso de simetria hexagonal com canais unidimensionais ao longo do eixo c ²⁰. Para cátions monovalentes (M) a composição típica da célula unitária cristalográfica da zeólita L é $\text{M}_9(\text{AlO}_2)_9(\text{SiO}_2)_{27} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ onde n é o número de moléculas de água (21 para o cristal totalmente hidratado)²¹. A formação e o padrão de conectividade da estrutura tridimensional da zeólita L, assim como o arranjo dos canais e a simetria dos cristais deste tipo de material são ilustrados na **Fig. 3**. De acordo com a Associação Internacional de Zeólitas (IZA), a formação da zeólita L pode ser vista como um compêndio de unidades primárias de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ e $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (**A**), subunidades estruturais poliédricas (**B**) ou subunidades estruturais periódicas (**C** e **D**)²⁰. Embora a sequência (**A**)-(**D**) na **Fig. 3** não seja uma descrição da formação dos precursores estruturais a partir dos quais cresce este material, permite a visualização da simetria hexagonal da zeólita L, visível na imagem de microscopia eletrônica deste material (**E**).

Figura 3 - Representação esquemática da morfologia e estrutura da zeólita L.

(A) Ligação de Unidades primárias tetraédricas SiO_4 e AlO_4 através de átomos de oxigênio compartilhados para a formação de subunidades estruturais (poliedro) do tipo gaiola cancrinita (CAN). (B) Empilhamento de gaiolas CAN ao longo do eixo c ; a coluna gerada representa-se progressivamente como a sobreposição periódica e alternada de subunidades do anel duplo hexagonal (D6R) e CAN (em cinza), onde só as posições dos átomos Si e Al são mostradas; cada linha reta representa pontes Si-O-Si ou Si-O-Al²⁰. (C) Conexão das colunas CAN-D6R no plano a, b para formar as subunidades periódicas superiores que contém o canal principal da zeólita L cuja abertura é um anel de 12 membros (12R). (D) Formação da estrutura hexagonal da zeólita L e os canais paralelos na direção c da zeólita L. (E) Imagem de microscopia eletrônica de varredura dos cristais.

A presença de $[\text{AlO}_4]^{5-}$ na estrutura da zeólita L induz uma carga negativa que é compensada por átomos (extraestruturais) carregados positivamente os quais ocupam posições específicas na estrutura da zeólita; três fora do canal principal (posições A, B e C) e uma no canal principal na parte mais ampla (posição D) (Ver **Fig. 4**)²¹. Uma posição adicional (D') tem sido reportada na zeólita L desidratada e corresponde à migração dos cátions D fora do canal para a região adjacente, perto da posição C²².

Figura 4 - Representação das posições A, B, C e D dos cátions extraestruturais na zeólita L.

As posições **A** e **B** dos cátions estão localizadas nas colunas CAN-DR6 da zeólita, **A** no centro dos poliedros DR6 e **B** no centro das gaiolas CAN. A posição **C** situa-se entre a união das colunas CAN-DR6 (no plano *a, b*) num ponto intermediário entre gaiolas CAN adjacentes. A posição **D** está próxima das paredes no canal principal.

Fonte: Autoria própria.

Dos contra-íons anteriormente descritos, apenas C e D podem ser facilmente trocados por outros cátions através de um processo de troca iônica, as outras posições (A e B) estão estreitamente coordenadas a átomos de oxigênio que bloqueiam a sua troca²¹. Dependendo da composição da zeólita L, especialmente destes cátions (C e D), o pH no interior varia e sua variação está correlacionada com

restringidos (pela natureza aniônica da estrutura da zeólita) principalmente a entidades catiônicas e neutras^{11,12}.

A inserção de moléculas catiônicas surge da presença de íons carregados positivamente nos canais principais da zeólita L que podem ser permutados; este mecanismo de inserção é conhecido como troca iônica, seu desempenho depende da temperatura e do solvente utilizado na troca. No caso das moléculas neutras, o passo fundamental consiste na sublimação ao vácuo das moléculas a serem inseridas na presença da zeólita seca, também no vácuo¹².

Figura 5 - Canal da zeólita L.

Entrada do canal da zeólita L; anel de 12 membros. A dimensão do poro é determinada a partir do centro dos átomos de oxigênio opostos menos o diâmetro van der Waals de um átomo de oxigênio (0,27 nm). Esferas verdes = silício ou alumínio, esferas vermelhas = oxigênio.

Fonte: Autoria própria.

Entre as principais aplicações da zeólita L, a organização de moléculas luminescentes dentro dos canais tem sido amplamente investigada e uma extensa variedade de corantes neutros e catiônicos já foram inseridos^{11,12,32}. Alguns exemplos de moléculas inseridas em zeólita L são apresentados na **Tabela 1**¹¹

Tabela 1 - Corantes que foram inseridos nos canais da zeólita L.

Nome/ abreviatura	$\lambda_{\max}$ Abs	Estrutura	Ref.
Proflavina+	445 nm		33
Pironina (Py)	496 nm		34
Pironina Y (PyY)	547 nm		35, 36
Metilviologeno (MV ²⁺)	257 nm		34
Tionina (Th)	597 nm		24
Bifenilo (BP)	247 nm		34
<i>p</i> -terfenilo (<i>p</i> TP)	275 nm		34
Difenil hexatrieno (DPH)	350 nm		34
Fluorenona	249 nm		37
Naftaleno	270 nm		38
<i>Trans</i> -azobenceno	320 nm		39
Resorufin (Res)	560 nm		34

Como consequência da elevada acidez verificada dentro dos canais da zeólita L parcialmente trocada com prótons (H^+)²⁴, as propriedades fotofísicas dos corantes inseridos neste material podem ser afetadas. A fim de evitar a degradação do corante ou a perda da luminescência através da formação de corantes protonados não fluorescentes⁴⁰, tanto a seleção da zeólita L como a realização da troca iônica com cátions metálicos no processo de preparação de materiais *corante-zeólita L* torna-se essencial^{23,40}; a forma H^+ -zeólita L (considerada superácida²³, com $M = H^+$ na célula unitária cristalográfica), por exemplo, não é uma opção interessante pois podem ser trocados no máximo 3,6 cátions por célula unitária⁴¹ e até mesmo fazendo o processo de troca iônica com outros íons metálicos a elevada acidez no interior dos canais da zeólita L é mantida. Entretanto, a forma de zeólita L contendo K^+ bem como outros cátions de metais alcalinos como contra-íons tem sido amplamente usada na preparação de estruturas hóspede-hospedeiro¹¹ a fim de obter as ideais propriedades fotofísicas dos corantes inseridos²³, além disso, devido ao fato de que os metais alcalinos são usualmente usados como agentes que dirigem a estrutura na rota sintética geral de zeólitas⁴² esta é a forma sintetizada mais frequente de zeólita L²⁵⁻³¹.

Neste trabalho foram usados dois tipos de cristais de zeólita L; para os estudos de transferência de energia empregou-se nano zeólita L comercial com geometria cilíndrica e para a comparação da absorção dos corantes em solução e suspensões de *corante-zeólita L* utilizou-se micro zeólita L; ambas as zeólitas foram caracterizadas e trocadas com íons K^+ para garantir e homogeneizar a composição da forma K^+ -zeólita L.

1.2 Inserção e orientação dos corantes nos canais da zeólita L

Independentemente do mecanismo de inserção de corantes utilizado (troca iônica em solução ou inserção em fase gasosa) a organização (ou disposição) dos hóspedes no interior dos canais pode ser variado mediante alterações no modo de preparação das amostras. Entre as formas de inserção estão: (i) a inserção simultânea de dois ou mais hóspedes e (ii) a inserção consecutiva de diferentes moléculas, **Fig. 6**. Devido às restrições do espaço no interior dos canais e

dependendo do tamanho das moléculas, estas não podem deslizar-se umas sobre as outras dentro dos canais, por isso, para a forma de inserção (ii), através da execução de distintas etapas de inserção, podem ser gerados os sistemas do tipo sanduíche ilustrados na **Fig. 6** (lado direito) para duas moléculas hóspedes diferentes¹².

Figura 6 - Representação das modalidades de inserção de hóspedes (simultânea e sucessiva) nos canais da zeólita L.

Fonte: Autoria própria.

A distribuição da orientação dos momentos dipolares de transição dos corantes no interior da zeólita L foi explorada por microscopia de fluorescência, imagem com a representação de um único cristal e argumentos do preenchimento do espaço dos canais com as moléculas hospede⁴³⁻⁴⁵. Foi descrito que a orientação dos momentos dipolares de transição $S_1 \leftarrow S_0$ π, π^* das moléculas de corante inseridas estão inclinados do eixo c do cristal um ângulo β numa forma radial formando uma distribuição de duplo cone (**Fig. 7**). Para a maioria das moléculas que até agora foram inseridas nos canais da zeólita L estão reportados os valores do ângulo β ¹¹.

Figura 7 - Representação esquemática da distribuição radial da orientação dos momentos dipolares de transição de moléculas hóspede na zeólita L.

Fonte: Autoria própria.

1.3 Corantes utilizados

1.3.1 Pironina Y (PyY)

A pironina Y é um corante catiônico derivado do xanteno com a carga positiva (ressonante) localizada principalmente no nitrogênio dos grupos N,N-dimetilamino substituintes na estrutura heterocíclica da molécula (**Fig. 8**)³⁶, estes substituintes formam parte integral do cromóforo e sua conjugação com a estrutura planar da molécula é a responsável pela absorção e emissão característica da PyY na região verde-amarela do espectro visível ($\lambda_{\text{max}}\text{Abs} = 547 \text{ nm}$, **Tabela 1**; $\lambda_{\text{max}}\text{Em} = 564 \text{ nm}$)^{36,46}.

Figura 8 - Estrutura e dimensão (van der Waals) do corante Pironina Y (PyY).

Fonte: Autoria própria.

Pela natureza catiônica e as dimensões da PyY, assim como pelas suas propriedades fotofísicas, este corante foi introduzido por troca iônica nos canais da zeólita L com o intuito de estudar a transferência de energia de ressonância Förster nos limites da zeólita L, *i.e.*, a PyY (disposta no interior zeólita L) foi utilizada como unidade receptora da energia proveniente de complexos de Irídio (III) (doadores) parcialmente inseridos nas entradas dos canais da zeólita L (*stopper complexes*, também conhecidos como moléculas *stopcocks*)³⁷.

1.3.2 Tionina (Th)

A Tionina é uma molécula de corante com estrutura planar heterocíclica que suporta uma carga positiva no átomo de enxofre (**Fig. 9**) sendo que é uma das moléculas hóspedes que também tem sido inserida com sucesso dentro dos canais da zeólita L (**Tabela 1**). Devido à dimensão molecular deste corante (0,72 x 1,4 nm) e as limitações de espaço impostas pela geometria dos cristais da zeólita L hospedeira, foi demonstrado que estas moléculas existem dentro dos canais exclusivamente como monômeros^{24,47,48}.

Figura 9 - Estrutura e dimensão (van der Waals) do corante Tionina (Th).

Fonte: Autoria própria.

Devido ao fato da Th absorver na região verde-amarela do espectro visível ($\lambda_{\text{max}}^{\text{Abs}} = 597 \text{ nm}$) e a PyY emitir nesta mesma região, estes dois corantes foram utilizados para o estudo da transferência de energia do tipo Förster no interior da zeólita L.

1.4 Transferência de energia de ressonância Förster (FRET)

A explicação teórica do tipo de transferência de energia que ocorre na fase inicial da fotossíntese foi desenvolvida por Theodor Förster^{49,50} e o mecanismo é conhecido como Transferência de Energia de Ressonância Förster (FRET, por sua sigla em inglês)⁵¹⁻⁵⁵.

O princípio da FRET baseia-se no fenômeno fotofísico através do qual *via* interações Coulômbicas muito fracas uma molécula doadora (D) energeticamente excitada transfere sua energia de excitação a uma molécula receptora (R, no seu estado fundamental) que finalmente pode perder a energia adquirida através de diferentes vias de desexcitação⁵². Este tipo de transferência de energia é conhecido como transferência não radiativa ou não trivial, pois a transferência da energia de excitação se origina mediante um acoplamento dos momentos dipolares (de emissão) do D e (de excitação) do R (*i.e.* a transferência ocorre eletrodinamicamente através do espaço; troca “virtual” de fótons) e não através de eventos separados de emissão e absorção de fótons do D e do R, respectivamente (**Fig. 10**)⁵¹⁻⁵³.

Figura 10 - Representação esquemática da transferência de energia (ET) do D para o R pelo mecanismo (A) não trivial ou não radiativo e (B) trivial ou radiativo.

O * denota estados excitados, k_t representa a constante da transferência de energia pelo mecanismo não radiativo (no qual as moléculas podem transferir energia sem emissão e absorção de fótons ao contrário do mecanismo de transferência de energia trivial).

Fonte: autoria própria.

Theodor Förster derivou a seguinte fórmula para a velocidade de transferência (k_t) entre um par D excitado e R no estado fundamental (**Eq. 2**) a uma distância de separação centro-a-centro r_{DR} (entre ~ 1 nm e 10 nm[†])^{49,50,56}.

$$k_t = \frac{1}{\tau_D^0} \left(\frac{R_0}{r_{DR}} \right)^6 \quad (\text{Eq. 2})$$

Esta expressão associa o tempo de vida de fluorescência natural do D (τ_D^0 , medido na ausência do R) e o parâmetro R_0 conhecido como raio Förster (**Eq. 3**)⁵⁷:

$$R_0[\text{nm}] = 0,02108 \left(\frac{\kappa^2 \phi_D^0 J [M^{-1} \text{cm}^{-1} \text{nm}^4]}{\eta^4} \right)^{1/6} \quad (\text{Eq. 3})$$

onde, κ^2 é o fator que depende das orientações relativas do D e o R, ϕ_D^0 é o rendimento quântico natural da emissão do D (na ausência do R), η é o índice de refração do meio e J é a integral de justaposição entre a emissão do D e a absorção do R.

Como pode observar-se com as equações acima descritas, a velocidade da transferência de energia pelo mecanismo Förster depende de uma série de fatores, onde os mais importantes estão citados a seguir^{51,52}:

- (i) A integral de justaposição J ,
- (ii) A distância r_{DR} entre o par doador-receptor e
- (iii) A orientação dipolo-dipolo κ^2 .

1.4.1 Dependência da integral de justaposição J

Na derivação teórica do mecanismo de transferência de energia Förster, o parâmetro J incluído na equação de velocidade surge para satisfazer a condição de

[†] r_{DR} Não deve ser < 1 nm, pois como consequência da forte interação entre os estados fundamentais do D e o R nestas distâncias pode ocorrer transferência de energia por transferência de elétrons entre as nuvens eletrônicas (mecanismo Dexter)⁵⁶ e portanto, o mecanismo Förster pode não ser válido. Entretanto, em distâncias superiores a 10 nm a interação dos dipolos é muito fraca.

ressonância da energia dos dipolos, *i.e.*, garantir a conservação de energia durante a transferência^{49,50,52}. Como a probabilidade por unidade de tempo das transições espectroscópicas de uma molécula depende da distribuição de seus níveis eletrônicos de energia nos estados fundamental e excitado, os quais são refletidos nos espectros de emissão e excitação (ou absorção) medidos, para que a probabilidade de que a energia da emissão do D coincida exatamente com a energia de transição da absorção do R, os espectros de emissão e excitação do par D-R devem se sobrepor (**Fig. 11**)⁵².

Figura 11 - Dependência da integral de justaposição J na FRET.

O espectro de emissão do D deve sobrepor-se com o espectro de excitação (ou absorção) do R.

Fonte: Autoria própria.

A **Eq. 4** representa o cálculo da probabilidade de que a frequência do D corresponda com a frequência do R e faz referência à sobreposição do espectro de emissão do D f_D (normalizado na área $\dot{f}_D$, **Eq. 4'**) e o espectro de absorção do R expresso em termos de sua absortividade molar ε_R ; ambos os espectros medidos experimentalmente⁵⁴.

$$J[M^{-1}cm^{-1}nm^4] = \int_0^{\infty} \varepsilon_R(\lambda) \lambda^4 \dot{f}_D(\lambda) d\lambda \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\int_0^{\infty} \dot{f}_D(\lambda) d\lambda = \int_0^{\infty} \frac{f_D(\lambda)}{\int_0^{\infty} f_D(\lambda) d\lambda} d\lambda = 1 \quad (\text{Eq. 4'})$$

1.4.2 Dependência da distancia r_{DR}

O raio Förster R_0 é um parâmetro característico de cada par D-R e corresponde à distância de separação D-R na qual a velocidade da transferência da energia do D ao R (k_t) é igual à velocidade de decaimento do D na ausência do R (**Eq. 5**), isso inclui todas as outras vias de desativação do estado excitado do D, *e.g.*, velocidade de conversão interna, *intersystem crossing* e efeitos dinâmicos de extinção ou supressão da emissão⁵².

$$k_t = \frac{1}{\tau_D^0}, \text{ quando } r_{DR} = R_0 \quad (\text{Eq. 5})$$

O mecanismo de transferência FRET compete cineticamente com os outros mecanismos de desexcitação do D e tanto a sua velocidade (k_t , **Eq. 2**) como a eficiência da transferência (E_t , **Eq. 6**) depende fortemente da potência seis da distância r_{DR} .

$$E_t = \frac{1}{1 + \left(r_{DR}/R_0\right)^6} \quad (\text{Eq. 6})$$

Esta dependência pode ser apreciada melhor no gráfico da eficiência FRET em função do raio Förster R_0 (**Fig. 12**). Para um par D-R a uma distância de separação $r_{DR} = 0,5 R_0$ a eficiência da transferência é 0,98 (ou 98%) enquanto que se $r_{DR} = 2R_0$, a eficiência da transferência é 0,015 (ou 1,5%).

1.4.3 Dependência da orientação κ^2

Como a transferência do tipo Förster baseia-se no acoplamento dos dipolos de transição da emissão do D e a excitação do R, para ter transferência de energia os dipolos devem estar em uma orientação favorável, um em relação ao outro, bem como com o eixo que une as moléculas. O termo da orientação dos dipolos (κ^2) aparece na expressão matemática do raio Förster (**Eq. 3**) e seu valor está representado pela **Eq. 7**⁵⁸,

Figura 12 - Dependência da distância r_{DR} na eficiência da FRET.

Fonte: Autoria própria.

$$\kappa = \cos\theta_{DR} - 3\cos\theta_D\cos\theta_R = \sin\theta_R\cos\varphi - 2\cos\theta_D\cos\theta_R \quad (\text{Eq. 7})$$

os ângulos θ_{DR} , θ_D , θ_R e φ estão definidos na **Fig. 13**. A constante da orientação κ^2 pode tomar valores entre 0 e 4; as condições são^{51,52}:

- (i) $\kappa^2 = 0$, quando os dois dipolos estão orientados perpendicularmente a constante de orientação é 0, nesta configuração não há transferência de energia pelo mecanismo FRET; os dipolos cancelam-se mutuamente,
- (ii) $\kappa^2 = 1$, quando os dipolos estão em posição paralela um em relação ao outro e perpendiculares ao vetor de ligação,
- (iii) $\kappa^2 = 4$, quando os dipolos estão alinhados (*i.e.*, os seus momentos dipolares estão em posição paralela um em relação ao outro e ao vetor de separação).
- (iv) Quando os dipolos têm orientações aleatórias, porém fixas no tempo é utilizado o valor de $\kappa^2 = 0,476$.
- (v) No caso dos dipolos terem orientações aleatórias (girando livremente) a constante de orientação é assumida como o valor médio das orientações, *i.e.*, $\kappa^2 = 2/3$.

Figura 13 - Orientação dos dipolos de transição do D e R. (A) Parâmetros da equação da orientação dos dipolos de transição do D e o R, (B) valores de κ^2 com a orientação dos dipolos de transição eletrônica.

A.

B.

Fonte: Autoria própria.

De uma maneira geral, a FRET leva a mudanças na fluorescência do D e a emissão do R e estas alterações são usadas como métodos de detecção e medição deste tipo de transferência de energia. Após a transferência de energia do tipo Förster, a intensidade e o tempo de vida de fluorescência do D são reduzidos enquanto a intensidade da emissão do R aumenta (caso R apresente fluorescência), *i.e.*, há emissão sensibilizada do R. Assim, entre os métodos de detecção estão^{52,53}:

- (i) O monitoramento da intensidade da fluorescência do R quando apenas o D é excitado,
- (ii) O monitoramento da fluorescência do D (intensidade, tempo de vida) na presença e na ausência do R e
- (iii) O monitoramento da fluorescência do D (intensidade, tempo de vida) antes e depois da destruição seletiva do R (*bleaching*). Este método é análogo ao monitoramento da fluorescência do D na presença e na ausência do R; se há transferência de energia o *bleaching* do R resulta em um aumento da fluorescência do D porque uma das vias de desexcitação (FRET) bloqueia-se após a destruição do R.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Estudar a transferência de energia do tipo Förster entre os corantes pironina Y (molécula doadora) e tionina (molécula receptora) no interior dos canais da zeólita L.

2.2 Objetivos específicos

- (i) Preparar e caracterizar materiais de zeólita L carregada com um e dois corantes em diferentes concentrações.
- (ii) Medir o espectro de excitação e de emissão das amostras de PyY-zeólita L, Th-zeólita L e PyY-Th-zeólita L e verificar a transferência de energia nos sistemas doador-receptor-zeólita L.
- (iii) Medir o tempo de vida de fluorescência das amostras, verificar a transferência de energia nos sistemas doador-receptor-zeólita L e determinar a constante de velocidade da transferência de energia pelo mecanismo Förster.

3 METODOLOGIA

3.1 Materiais

Como material hospedeiro, utilizou-se nano zeólita L (Clariant) disponível comercialmente com tamanho de partículas primárias de 30-60 nm e micro zeólita L de diâmetro e comprimento médio de 2,0 μm e 5,25 μm , respectivamente. As soluções estoque dos corantes trabalhados foram preparadas a partir dos reagentes Pironina Y (Sigma-Aldrich, 50%) e Sal de acetato de tionina (Sigma, $\geq 85\%$). Dihidróxido de silício 2,9,16,23-tetra-*tert*-butil-29H,31H-ftalocianina (Sigma-Aldrich 80%) dissolvido em Clorobenzeno (reagente ACS, $\geq 99.5\%$) foi utilizado para gerar os espectros de absorção e emissão da ftalocianina necessários na abordagem do problema deste trabalho. Cloreto de potássio (Synth, 99,0-100,5%) foi utilizado para a troca iônica da zeólita com K^+ . Etanol (Synth, 99,5%) e solução surfactante de Genapol® X-080 (Sigma) foram usadas nas lavagens das amostras de corante. Para a caracterização dos materiais de *corante*-zeólita L usou-se Ácido fluorídrico (Éxodo científica, 48-50%). Todas as soluções foram preparadas com água deionizada e todos os reagentes foram usados tal como fornecidos.

3.2 Instrumentação

As determinações de absorção foram feitas em um espectrofotômetro de absorção molecular UV-2600, Shimadzu (*Software UVProbe* versão 2,42) em cubetas de quartzo para soluções aquosas e cubetas de poliestireno descartáveis para soluções contendo ácido fluorídrico, ambas cubetas com 1 cm de caminho óptico. Os espectros de reflectância difusa foram medidos no mesmo equipamento acoplando a esfera de integração ISR-2600 revestida com BaSO_4 (Comprimento de onda mensurável 220 a 850 nm). A referência das medidas foi uma placa preenchida com BaSO_4 e as amostras foram medidas num suporte de amostras em pó equipado com uma janela de quartzo.

No caso das medições de fluorescência foi utilizado um espectrofotômetro de fluorescência F-4500, Hitachi (*Software FL Solutions*) disponível na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (IQSC). Tanto as soluções dos corantes como as suspensões de amostras foram medidas em cubetas de quartzo de 1 cm de caminho óptico.

As medidas de tempo de vida de fluorescência foram feitas no Grupo de Ressonância Magnética do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) sob supervisão da Profa. Dra. Andrea S. S. de Camargo, utilizando um equipamento de fluorescência resolvida no tempo baseado no método de contagem de um único fóton correlacionado no tempo (TCSPC, *Time Correlated Single Photon Counting*) em um sistema FluoroLog (Horiba Scientific Jobin Yvon) equipado com um monocromador de emissão. Como fonte de excitação empregou-se um laser pulsado (DeltaDiodeTM modelo DD-370 com comprimento de onda de 372 nm $\pm$ 10 nm, frequência de repetição 20 MHz e largura máxima de pulso 1,2 ns). A função de resposta do instrumento (IRF, *Instrument Response Function*) foi obtida para uma solução padrão em 370 nm (comprimento de onda do feixe de excitação). Os decaimentos de fluorescência foram analisados com um software da empresa fornecedora do instrumento (Horiba Scientific). A qualidade dos ajustes foi verificada com o parâmetro χ^2 e os resíduos do ajuste. Valores ideais de χ^2 estão entre 0,8-1,3⁵⁹.

A análise elementar da zeólita L utilizada foi conduzida na Central de Análises Químicas Instrumentais do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) com um detector EDX LINK ANALYTICAL (modelo QX 2000, Oxford) acoplado a um microscópio eletrônico de varredura (Zeiss LEO 440). O equipamento foi operado a 20 kV. As amostras foram prensadas e fixadas ao suporte (porta amostra) com uma fita de carbono de dupla face e as medidas foram coletadas em três áreas diferentes da amostra.

O banho de ultrassom da zeólita L para desagregar os cristais antes das inserções de corante, nas lavagens dos materiais prontos e na preparação de suspensões foi realizado em um equipamento Unique USC3300A com 40 kHz de frequência.

A centrifugação para lavagem e recuperação do material foi feita em uma centrífuga, Hettich Mikro 220R a 14000 RPM.

3.3 Descrições dos procedimentos

3.3.1 Troca iônica da zeólita L com potássio

Foram suspensas 65 mg de zeólita L em 2 mL de água sobre os quais 14 mL de solução $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de cloreto de potássio foram adicionados. O sistema resultante foi levado a banho de ultrassom por 1 h. Os cristais de zeólita L trocados foram coletados por centrifugação e lavados consecutivamente com 5 alíquotas de 2 mL de água. Finalmente a zeólita trocada foi deixada no forno durante a noite a 70°C .

3.3.2 Inserção de corantes catiônicos na zeólita L por procedimento de troca iônica

3.3.2.1 Cálculo do carregamento

A **Eq. 8** descreve a expressão empregada para determinar a concentração dos corantes na zeólita L com base no espaço disponível para as moléculas hóspede nos seus canais. O carregamento p (ou probabilidade de ocupação) mostra em que medida os canais são preenchidos com moléculas hóspede, sendo que um *sítio* é definido pelo número de células unitárias cristalográficas da zeólita que o corante ocupa quando inserido dentro do canal¹¹. Tal carregamento poderia variar entre 0 a 100% de ocupação dos canais.

$$\text{Carregamento}, p [\%] = \frac{\text{Número de sítios ocupados}}{\text{Número total de sítios disponíveis}} \times 100 \quad (\text{Eq. 8})$$

O número de células unitárias cristalográficas ocupadas pelo corante depende da distância interatômica (van der Waals) maior dos corantes e o tamanho da célula unitária (CU), especialmente o comprimento (0,75 nm). Em relação ao comprimento dos corantes utilizados (PyY 1,6 nm; Th 1,4 nm –**Fig. 8 e 9**) ficou estabelecido que tanto a PyY como a Th ocupam dentro da zeólita 2 CU , i.e., $2CU=1 \text{ sítio}$.

Para uma quantidade de zeólita L (mZ), o número total de sítios disponíveis foi calculado com a **Eq. 9'**.

$$N_s = mZ [g] \times \frac{1 \text{ mol zeólita L}}{2883 \text{ g}} \times \frac{6,022 \times 10^{23} \text{ CU}}{1 \text{ mol zeólita L}} \times \frac{1 \text{ sítio disponível}}{2 \text{ CU}} \quad (\text{Eq. 9})$$

$$N_s = 1,044 \times 10^{20} [\text{sítios disponíveis/g}] \times mZ [g] \quad (\text{Eq. 9'})$$

Na preparação de cada amostra, uma quantidade ponderada de cristais de zeólita L (tipicamente 15-30 mg) foi suspensa em 1 mL de água e submetida a agitação e banho de ultrassom durante 1 h para dispersar cristais agregados. Mediante análise dimensional com as equações acima descritas, a concentração da solução de corante (entre 1×10^{-5} e $5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) e a massa de zeólita a ser carregada, calculou-se o volume da solução de corante necessário para atingir o valor teórico de carregamento p desejado; este volume foi adicionado à suspensão de zeólita L. A suspensão resultante (zeólita-corante) foi submetida a refluxo em banho de óleo de silicone (100°C) durante 24 h.

Depois de finalizada a inserção dos corantes, a amostra foi centrifugada para a remoção do sobrenadante e lavada duas vezes com etanol com o intuito de dissolver as moléculas de corantes adsorvidas na superfície externa da zeólita. Posteriormente, o material foi novamente lavado sucessivas vezes, mas com solução de surfactante Genapol (2%) e água até não ser mais constatado (espectroscopicamente) corante no sobrenadante. Os cristais de *corante-zeólita* L foram secados no forno durante a noite a 70°C e reservados num recipiente plástico até sua análise.

3.3.2.2 Amostras preparadas

Foram preparadas amostras com diferentes carregamentos de um corante (PyY e Th) na faixa de 0,5% a 6,5%. Já as amostras com dois corantes foram

trabalhadas na mesma faixa de carregamento na razão 1:1 de PyY e Th. O procedimento de inserção para este tipo de amostras foi semelhante à inserção de um corante, a diferença esteve na solução de corante adicionado; neste caso foi uma combinação dos volumes de solução de estoque dos dois corantes necessários para atingir o valor teórico de carregamento desejado.

3.3.3 Caraterização dos materiais

3.3.3.1 Determinação do conteúdo de corantes, teste de ácido fluorídrico.

Para determinar a quantidade de corante inserida nos canais de zeólita, aplica-se o teste de ácido fluorídrico (HF). A estrutura da zeólita pode ser destruída com HF por fluoração do silício de acordo com a reação abaixo:

Assim, a determinação do conteúdo de corante nas amostras estudadas foi efetuada adicionando HF concentrado (0,1 mL) a amostras de massa conhecida (0,7-2 mg) de zeólita com corante carregado (PyY-zeólita L; Th-zeólita L; PyY-Th-Zeólita L) dispersas em 2 mL de água após banho de ultrassom da mistura durante 1 min. Como os corantes liberados da zeólita são dissolvidos em meio aquoso, a absorbância das soluções resultantes foi medida com espectroscopia de absorção ultravioleta visível e o carregamento foi calculado a partir da massa de amostra testada e o volume de diluição.

A fluoração da zeólita foi executada em tubos de polipropileno de 2,5 mL. Embora o ácido fluorídrico seja um ácido fraco que dificilmente destrói os corantes, a absorção de soluções de corante com e sem ácido foi examinada ao longo do tempo para conferir a estabilidade do corante na sua quantificação.

3.3.3.2 Medidas de emissão e excitação

Os espectros de emissão e excitação de todas as amostras de zeólita L carregada com corantes foram medidos em suspensões de 1 mg de amostra em 2 mL de água.

Para a obtenção dos espectros de emissão o comprimento de excitação (λ_{Ex}) utilizado foi de 495 e 505 nm para as amostras com PyY, e 540 e 550 nm para as amostras de Th, monitorando em ambos os casos a emissão desde um comprimento de onda 10 nm maior que o λ_{Ex} selecionado até um comprimento de onda de 750 nm

No caso dos espectros de excitação, foi monitorado o comprimento de emissão ($\lambda_{Em}/\lambda_{Mon}$) de 590 e 600 nm para as amostras de PyY e de 640 e 650 nm para as amostras de Th, fazendo uma varredura de comprimentos de onda de excitação desde um comprimento de 400 nm até um comprimento de onda 10 nm menor que o λ_{Mon} .

3.3.3.3 Medição do tempo de vida média de fluorescência

Os decaimentos de fluorescência das amostras de PyY-zeólita L e PyY-Th-zeólita L foram coletados a 563 nm (o comprimento de onda da emissão máxima da PyY na zeólita L) e para as amostras de Th-zeólita L o comprimento de onda de detecção utilizado foi de 620 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Troca iônica de K^+ na zeólita L

O primeiro passo prévio à preparação das amostras de zeólita L com corantes inseridos foi a troca iônica da zeólita com potássio (K^+). Para confirmar a presença dos íons K^+ e os átomos de Al, Si e O na estrutura da zeólita e verificar principalmente a razão de átomos de Al e K 1:1, os cristais foram caracterizados por energia dispersiva de raios X (EDX) antes e depois da troca iônica com K^+ para garantir que no material de trabalho todos os cátions permutáveis eram K^+ .

Na **Fig. 14** são apresentados os espectros EDX da zeólita depositada em fita de carbono; os picos nas regiões de 0,28; 0,52; 1,49; 1,74 e 3,31 keV foram relacionados com as energias de ligação de C, O, Al, Si e K, respectivamente.

Figura 14 - Análise de espectroscopia EDX dos cristais de zeólita L.

Espectros EDX da zeólita L antes (A) e depois (B) do processo de troca iônica com potássio. Os espectros foram medidos a 60 eV em uma área aproximada de 3,73 mm². Não foi evidenciada diferença entre o conteúdo dos componentes com a troca

Embora a zeólita L não possua carbono em sua estrutura, nos espectros foi observada uma linha de carbono provavelmente causada pela metodologia de preparação de amostras e contaminação externa durante a análise. Este valor foi excluído nos resultados numéricos apresentados na **Tabela 2** na qual se apresenta

a composição em [%] de átomos de O, Al, Si e K verificados na análise assim como a relação Si/Al e Al/K.

Tabela 2 - Conteúdo relativo de elementos detectados por EDX mostrados na Fig. 14.

	O	[%] Átomo		K	Relação [%] Átomo	
		Al	Si		Si/Al	Al/K
(EDX) Fig. 14A	60,4	8,4	22,5	8,7	2,7	0,96
(EDX) Fig. 14B	59,7	8,5	23,0	8,8	2,7	0,96

A composição de O, Al, Si e K foi de acordo com a composição teórica calculada para a zeólita L na forma K^+ -zeólita L (valores de [%] Átomo ilustrados na **Tabela 3**). O cálculo baseou-se na composição da célula unitária cristalográfica da zeólita L, porém com n (o número de moléculas de água) igual a zero.

Tabela 3 - Composição teórica relativa de elementos da célula unitária (CU) da zeólita L $M_9(AlO_2)_9(SiO_2)_{27} \cdot nH_2O$ com $M = K^+$.

Elemento	O	Al	Si	K	Si/Al	Al/K
Quantidade por CU	72 [‡]	9	27	9	3	1
[%] Átomo →	61,5	7,7	23,1	7,7	3	1

[‡] Zeólita seca/vácuo.

Uma vez efetuada a troca iônica com K^+ e verificada a forma K^+ -zeólita L, o material foi armazenado a temperatura ambiente num dessecador, estando assim pronto para as futuras inserções de corantes.

A apropriada seleção dos corantes doador (PyY) e receptor (Th) para o estudo da transferência de energia do tipo Förster direcionada ao PC foi sugerida pelo gráfico dos espectros normalizados de emissão e absorção dos corantes PyY, Th e PC como mostrado na **Fig. 15**; a substancial justaposição espectral entre os pares doador-receptor PyY-Th e Th-PC, em princípio, indica que a energia de excitação desde o verde onde absorve a PyY pode ser transferida a partir dos corantes PyY e Th à molécula de corante PC. Adicionalmente, ao comparar o conjunto de espectros com o espectro do sol (em cinza), foi verificado que os corantes PyY e a Th são

potenciais candidatos como coletores de energia na região visível da irradiância do sol onde o PC tem absorção limitada.

Figura 15 - Espectros de absorção e emissão normalizados (linhas sólidas e tracejadas, respectivamente) dos corantes PyY, Th e PC comparados com o espectro solar.

PyY: 10^{-6} mol L $^{-1}$ em meio aquoso, $\lambda_{Ex}PyY = 505$ nm, $\lambda_{Mon}/varredura = 515-750$ nm; **Th:** 10^{-6} mol L $^{-1}$ em meio aquoso, $\lambda_{Ex}Th = 540$ nm, $\lambda_{Mon}/varredura = 550-750$ nm; **PC:** 10^{-5} mol L $^{-1}$ em clorobenzeno, $\lambda_{Ex}PC = 660$ nm, $\lambda_{Mon}/varredura = 670-800$ nm. Os espectros de absorção e emissão dos corantes empregados (PyY e Th) revelam a potencial aplicação destes para a transferência de energia direcionada ao PC.

4.2 Cálculo do raio Förster; sobreposições espectrais.

Tanto para o par PyY-Th como Th-PC foi calculada (com a **Eq. 4**) a integral de justaposição J entre os espectros de emissão e excitação do respectivo corante doador e receptor de soluções aquosas a concentrações em torno de 10^{-6} mol L $^{-1}$, a representação qualitativa da sobreposição está ilustrada na **Fig. 16**. Os valores de J_{D-R} (J_{PyY-Th} e J_{Th-PC}) obtidos foram usados para o cálculo do raio de Förster (R_0) de cada um dos pares utilizados a **Eq. 3**.

Figura 16 - Representação qualitativa da sobreposição J dos espectros de emissão do doador e absorção do receptor normalizados dos pares D-R (A) PyY-Th e (B) Th-PC.

PyY: 10^{-6} mol L $^{-1}$ em meio aquoso, $\lambda_{Ex}PyY = 505$ nm, $\lambda_{Mon}/varredura = 515-750$ nm; **Th:** 10^{-6} mol L $^{-1}$ em meio aquoso, $\lambda_{Ex}Th = 540$ nm, $\lambda_{Mon}/varredura = 550-750$ nm; **PC:** 10^{-5} mol L $^{-1}$ em clorobenzeno, $\lambda_{Ex}PC = 660$ nm, $\lambda_{Mon}/varredura=670-800$ nm.

No cálculo de J_{D-R} , como índice refrativo do médio η foi utilizado o valor 1,33 referente ao índice de refração da água (visto que no interior da zeólita os corantes

estão solvatados pelas águas que formam parte da célula unitária da zeólita L). Para κ^2 foram usados dois valores, $\kappa^2 = 0,476$ para uma distribuição isotrópica fixa dos momentos dipolares da transição eletrônica das moléculas de corante no interior dos canais e $\kappa^2 = 2/3$ para uma distribuição aleatória livre dos momentos dipolares.

Como apresentado na introdução deste trabalho, a orientação a temperatura ambiente dos hóspedes dentro dos canais unidimensionais da zeólita L pode ser satisfatoriamente descrita por uma distribuição radial em torno do eixo *c* do cristal⁴⁵. Para a PyY o ângulo β do momento dipolar com o eixo *c* (**Fig. 7**) é 52° ¹¹ e para a Th foi assumido que o valor está em torno de 70° devido a sua similaridade com o corante de Py cuja orientação foi determinada com um ângulo $\beta = 72^\circ$ ^{11,44,45} (para comparar as estruturas ver a Py na **Tabela 1** e a Th na **Fig. 9**). A diferença do ângulo da PyY com a Py (e a Th) é devido aos grupos metila nos grupos amino da estrutura desta molécula. Para a distribuição radial da orientação das moléculas apenas descritas foi considerado o valor de orientação (κ^2) de distribuição isotópica livre e fixa dos momentos dipolo de transição (*i.e.*, $2/3$ e $0,476$, respectivamente), uma vez que a distribuição de cone reportada para estes sistemas é uma média das orientações das moléculas nos cristais da zeólita L⁴⁵ e ainda não foi esclarecido se as moléculas no interior dos canais têm posições fixas com orientação em torno do ângulo β ou movem-se livremente em torno deste mesmo ângulo.

A **Tabela 4** resume os valores de parâmetros relevantes sobre os pares doador-receptor (PyY-Th e Th-PC) que foram utilizados para o cálculo do raio Förster R_0 , assim como os valores de R_0 obtidos com base nesses dados (às duas orientações de dipolo assumidas). Os parâmetros incluem a integral de justaposição J (calculada com os dados espectroscópicos da **Fig. 16** e a absortividade molar do receptor, ε_R , o rendimento quântico de fluorescência do doador (ϕ_D^0) e o índice refrativo do meio η).

Tabela 4 - Raio Förster R_0 e os parâmetros relevantes para o seu cálculo.

Par D–R	$\varepsilon_R(\lambda_{\max})$ [$M^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	J [$M^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ nm}^4$]	ϕ_D^0	η	R_0 [nm]	
					$\kappa^2 = 2/3$	$\kappa^2 = 0,476$
PyY–Th	53000 (597 nm) ^a	$3,15 \times 10^{15}$	$0,470^{46}$	1,33	5,50	5,20
Th–PC	31500 (678 nm) ^b	$2,83 \times 10^{14}$	$0,1^{61}$	1,33	3,44	3,25

^a (Th-água)²⁴, ^b (PC-DMS)⁶⁰

O comprimento do raio Förster para o par PyY-Th entre 5,50 e 5,20 nm sugere que a FRET pode quase certamente ocorrer entre estes corantes, uma vez que no interior dos canais a distância entre a PyY e a Th pode regular-se pela concentração de ambos corantes nos canais da zeólita L¹¹; quanto maior seja a concentração (ou carregamento) menor será a distância entre a moléculas.

No caso do par Th-PC, o receptor PC estará funcionalizado no exterior da zeólita e a energia deve ser transferida desde o interior dos canais até a superfície dos cristais. Conforme o comprimento do raio Förster calculado para este par o qual está entre 3,44 e 3,25 nm, será necessário que o corante Th doador esteja localizado nas extremidades dos cristais para alcançar esta curta distância nos sistemas preparados.

De acordo com os resultados obtidos de R_0 para ambos pares, a fim de satisfazer a exigência da distância centro-a-centro das moléculas D e R, na preparação dos sistemas estudados foi necessário considerar o carregamento dos corantes e a sua disposição nos canais da zeólita (como já foi expresso) assim como o tamanho dos cristais.

Na preparação dos sistemas tipo sanduiche (**Fig. 6**), para que a Th esteja localizada nas extremidades, primeiro deve ser feita a inserção da PyY e posteriormente a inserção da Th. Neste sistema a energia deve migrar entre as moléculas de PyY (homo-FRET) até interagir com a Th. Posteriormente, para que a energia seja transferida ao PC, as moléculas de Th devem estar dispostas na parte extrema dos sítios da zeólita (**Fig. 17A**), caso contrário será necessário a transferência entre as moléculas de Th (homo-FRET) até interagir como o PC **Fig.17B**. Nos sistemas com corantes inseridos simultaneamente (**Fig. 17C**) a homo-FRET não é necessariamente requerida, mas a escolha do tamanho da zeólita é importante para aperfeiçoar a transferência.

Como entre cada transferência de energia há uma competição entre a desexcitação por mecanismos diferentes à transferência de energia pelo mecanismo Förster¹², a transferência de energia preferível nos sistemas aqui preparados foi aquela na qual a energia capturada vai ser diretamente transferida da PyY à Th e posteriormente ao PC, *i.e.*, foi priorizada a preparação de sistemas onde os corantes foram inseridos simultaneamente (os corantes dentro dos canais tendo uma disposição aleatória). Adicionalmente, foram selecionados cristais de zeólita L de

dimensão na escala nano (tamanho médio de 50 nm; diâmetro e comprimento) já que:

- (i) Após a inserção aleatória dos corantes PyY e Th a probabilidade da transferência de energia ao PC é maior, quanto menor for o comprimento e diâmetro da zeólita; o caminho que a energia transferida entre a PyY e a Th deve percorrer antes de atingir as moléculas de PC é menor.
- (ii) Os cristais pequenos fornecem um maior número de sítios de ligação de PC por unidade de massa de material, o que aumenta a probabilidade da transferência desde o interior dos canais ao exterior (por unidade de massa de material)⁶².

Figura 17 - Disposições dos corantes na zeólita L e as transferências de energia associadas.

Fonte: Autoria própria

A transferência de energia da Th no interior dos canais da zeólita L para moléculas *stopcock* baseadas em ftalocianina de zinco, neste caso imobilizadas nas entradas dos canais da zeólita L, já foi reportada⁶²; o estudo concluiu que é possível o acoplamento entre os corantes Th no interior da zeólita e os *stopcocks* de

ftalocianina, porém foi mais fácil alcançar distâncias curtas e estáveis de D-R para moléculas de ftalocianina (receptora) com uma carga positiva dirigida ao interior dos canais da zeólita L⁶². No entanto, tais considerações relacionadas à transferência de energia ao PC deverão ser esclarecidas em uma futura investigação.

4.3 Amostras de PyY-zeólita L e Th-zeólita L

4.3.1 Concentrações de corantes testadas

Foi reportado que a distância média doador-receptor (r_{DR} , em nm) com igual concentração de D e R pode ser grosseiramente calculada com a **Eq. 10**¹²:

$$r_{DR}[nm] = \left[\left(\frac{3}{4\pi} \right) \frac{10^{-3}}{c_R[mol L^{-1}] N_A} \right]^{1/3} \times 10^9 \quad (\text{Eq. 10})$$

Onde c_R é a concentração do receptor na zeólita e N_A é o número de Avogadro. Isolando o parâmetro c_R desta equação (**Eq. 10'**) e substituindo r_{DR} pelo valor do raio Förster apenas calculado para o par PyY-Th foi possível conhecer a concentração aproximada de moléculas de corante adequadas para a presente investigação.

$$c_R[mol L^{-1}] = \left(\frac{3}{4\pi} \right) \frac{10^{-3}}{N_A} \left(\frac{10^9}{r_{DR}[nm]} \right)^3 \quad (\text{Eq. 10'})$$

Adicionalmente, implementando a **Eq. 11**¹² e **12** foi possível calcular esta concentração em termos de carregamento do receptor (p_R)

$$c[mol L^{-1}] = \frac{p_R[\%]}{100} \cdot 0,376 \quad (\text{Eq. 11})$$

$$p_R[\%] = \frac{c_R[mol L^{-1}]}{0,376} \times 100 = \left(\frac{3}{4\pi} \right) \frac{10^{-3}}{N_A} \left(\frac{10^9}{r_{DR}[nm]} \right)^3 \frac{1}{0,376} \times 100 \quad (\text{Eq. 12})$$

O resultado teórico de p_R obtido para r_{DR} igual a R_0 e $0,5R_0$ para o par PyY-Th, **Tabela 5**, indicou que as amostras de PyY-Th-zeólita L deveriam ser preparadas com um carregamento médio de cada corante entre 1 e 6%, aproximadamente, com o intuito de testar amostras com distância (teórica) dos corantes nos intervalos do raio Förster. Da mesma forma, as amostras de PyY-zeólita L e Th-zeólita L que foram utilizadas na análise foram preparadas neste intervalo de carregamento.

Tabela 5 - Carregamento teórico para atingir a distância média doador-receptor r_{DR} igual ao raio Förster e a metade deste.

r_{DR} [nm]	Eficiência teórica FRET ^a [%]	Carregamento p_R [%](Eq. 12)	
		$\kappa^2 = 2/3$ ^b	$\kappa^2 = 0,476$ ^c
R_0	50	0,63	0,75
$0,5 R_0$	98	5,1	6,0

^a. Ver **Fig. 12**, ^b. $R_0 = 5,5 \text{ nm}$, ^c. $R_0 = 5,2 \text{ nm}$,

4.3.2 Determinação da concentração ou carregamento de corante inserido

Uma vez preparadas as amostras de *corante*-zeólita L, o carregamento de corante no interior da zeólita foi caracterizado pelo método do HF. Como a quantidade de amostra utilizada na determinação foi entre 0,7 e 2 mg (dependendo do carregamento); geralmente 2 mg de amostra para carregamentos baixos (~1%) e 0,7 mg para carregamentos altos (~6%) os quais foram dissolvidos a um volume final de 2,1 mL (Seção 3.3.3.1), a concentração de corante livre em solução foi em torno de $1,6 \times 10^{-6}$ e $3,5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de corante, e por conseguinte, as curvas de calibração foram trabalhadas neste intervalo, **Figura 18**.

Os resultados do cálculo de carregamento (e desvio padrão) de amostras selecionadas estão apresentados na **Tabela 6**, onde $-nZL$ e $-\mu ZL$ representam a $-$ nano zeólita L e a $-$ micro zeólita L, respectivamente.

Tabela 6 - Amostras de Py-zeólita L e Th-zeólita L preparadas.

PyY-nZL		Th-nZL	
p_{PyY} [%]	Desv. [%] ^a	p_{Th} [%]	Desv. [%] ^a
2,2	0,1	0,59	0,00 ₁
3,3	0,2	2,2	0,0 ₀
5,5	0,1	4,1	0,0 ₂
6,3	0,2	4,7	0,1
PyY-μZL		Th-μZL	
1,9	—	2,2	—

^a n = 2

Figura 18 - Curva de calibração dos corantes PyY (A) e Th (B) em solução de HF utilizadas para a determinação do carregamento pelo método de HF.

A.

B.

4.3.3 Rendimento da inserção

Geralmente a porcentagem de rendimento da inserção (**Eq. 13**) para as amostras de PyY-nZL e Th-nZL foi de cerca de 60% (porém a variação de rendimento entre amostras foi muito ampla). Por esta razão, o cálculo estequiométrico para a quantidade de corante a ser utilizada em uma inserção típica de *corante*-nZL foi para carregamentos $100/60 = 1,67$ vezes maiores que o carregamento desejado.

$$Rendimento\ inserção[\%] = \frac{p_{Experimental}}{p_{Teórico}} \times 100 \quad (Eq. 13)$$

Apesar da realização rigorosa do mesmo procedimento de preparação de amostras (em todos os testes de inserção realizados) a variação de rendimento entre amostras pode ser explicada por variações inerentes do procedimento, por exemplo, diferença no banho de ultrassom (ou tratamento de desagregação) da zeólita, qualidade das soluções de corante e flutuações na temperatura do banho de refluxo.

No caso das amostras de micro zeólita L (utilizadas exclusivamente na caracterização das propriedades dos sistemas de *corante*-zeólita L), a porcentagem de rendimento da inserção foi menor do que 10%; um rendimento muito baixo comparado com o resultado para amostras de nano zeólita L (~60%). A diferença de rendimento neste caso associa-se com a variação do tamanho da zeólita; na micro zeólita L o caminho que os corantes devem percorrer no interior dos canais para conseguir o mesmo carregamento é muito maior comparado com o caminho no caso da nano zeólita L.

4.3.4 Consequências gerais da encapsulação

O confinamento das moléculas de corante no interior das cavidades da zeólita L pode confirmar-se pela variação de algumas das propriedades espectroscópicas

do corante em relação as suas propriedades em solução. Quando comparado o espectro de absorção o deslocamento ao vermelho e a estruturação pronunciada do espectro de absorção dos corantes podem confirmar que o corante está realmente localizado dentro dos canais da zeólita L, que impõe uma menor liberdade na mobilidade dos hóspedes^{24,47}.

Na **Fig. 19** são apresentados os espectros de absorção do corante PyY em solução aquosa e em etanol juntamente com o espectro de absorção em suspensão da PyY na zeólita L coletado no modo de transmitância. O comprimento máximo da absorção do corante deslocou-se desde 546 nm, quando estava dissolvido em água, até 557 nm quando inserido na zeólita L, ou seja, o espectro de absorção do corante na suspensão de PyY-zeólita L apresentou um desvio para o vermelho de 11 nm no máximo de absorção o que confirmou a encapsulação deste corante nos canais da zeólita L.

Deve-se considerar que no carregamento testado ($p_{PyY} = 1,9\%$) a concentração do corante em relação ao volume da zeólita L (cuja densidade é $\sim 2,17 \text{ g mL}^{-1}$)³⁴ foi de $\sim 7 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$, uma concentração à qual a PyY já estaria agregada; soluções do corante PyY acima de concentrações de $1 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ em água resultam na formação de agregados do tipo H^{36,63} (pilha paralela vertical, **Fig. 20**) que absorvem em comprimentos de onda menores do monômero⁶⁴, além disso, na presença de matrizes sólidas a formação de agregados de PyY acontece a concentrações muito menores das descritas^{63,65}, se o corante não estiver inserido nos canais, as bandas características dos agregados do corante (em 480 nm e 510 nm)³⁶ seriam visíveis no espectro. Apenas foi observado o alargamento do espectro em relação ao espectro em solução, o que pode sugerir o início da formação de agregados em resposta ao equilíbrio de inserção.

A variação entre o espectro da PyY em água e etanol (linha preta e cinza, respectivamente, **Fig. 19**), por exemplo, foi associada ao início da formação de dímeros (H) na solução da PyY dissolvida em água o qual é razoável com a concentração testada ($1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$). Como o etanol é conhecido por evitar a formação de agregados⁶⁶ o espectro em cinza é considerado como o espectro das espécies predominantemente monoméricas da PyY.

O comprimento de onda máximo verificado (547 nm) coincidiu com o reportado para os monômeros deste corante (**Tabela 1**)³⁶.

Figura 19 - Comparação dos espectros de absorção do corante PyY dissolvido em água (linha preta), em etanol (linha cinza) e inserido na zeólita L (linha verde).

PyY em zeólita L: suspensão de ~2 mg de PyY- μ ZL em 2 mL de água.

Figura 20 - Representação esquemática dos agregados do tipo H e J.

Os espectros de absorção do corante Th também foram testados em meio aquoso e etanol e foram comparados com o espectro da Th inserida nos canais da zeólita L, **Fig. 21**, neste caso o desvio para o vermelho do comprimento de absorção máxima do corante na zeólita L (618 nm) foi de 19 nm quando comparado com o máximo do corante em água (599 nm); um valor muito próximo a resultados de desvio ao vermelho já reportados para o espectro de absorção deste sistema de Th-zeólita L^{24,47}. Na **Fig. 21** também pode observar-se que o espectro do corante Th na zeólita L foi mais estruturado em comparação com o espectro da Th em água e

etanol. A estruturação do espectro associou-se ao efeito de confinamento no interior da zeólita L, na qual foi refletida a menor influência do solvente na absorção do corante que facilitou a visualização da progressão vibracional da molécula; equivalente a coletar o espectro a baixa temperatura.

Figura 21 - Comparação dos espectros de absorção do corante Th dissolvido em água (linha preta), em etanol (linha cinza) e inserido na zeólita L (linha amarela).

Th em zeólita L: suspensão de ~2 mg de Th- μ ZL em 2 mL de água.

A inclusão do corante Th nos canais da zeólita L foi também confirmada pela verificação de um pequeno pico em 677 nm no espectro da Th na zeólita L que foi atribuído à forma da Th duplamente protonada (ThH $^{2+}$) e que possui absorção na mesma região^{23,24}. O surgimento da absorção da forma protonada da Th indica que a troca iônica com potássio da micro zeólita testada não foi de 100%, mas revela que a Th de fato está intercalada nas cavidades da zeólita L.

A analogia feita para a concentração do corante em relação ao volume da zeólita L para a PyY também aplicou para a Th para a qual foi calculada uma

concentração na zeólita de $\sim 8 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$. Do mesmo modo que é sabido que a PyY à concentração calculada já estaria agregada, é conhecido que o corante Th em solução e na presença de matrizes sólidas com as quais possa interagir a esta concentração também aconteceria a agregação do corante⁶⁷ e esta agregação não foi verificada.

O maior deslocamento do espectro de absorção da Th na zeólita L em relação ao deslocamento observado na amostra de PyY na zeólita L (*i.e.*, 19 nm para a Th comparado com 11 nm para a PyY) foi atribuído à diferença na interação destes corantes com a zeólita L. No caso da Th, o hidrogênio terminal nos grupos amino da molécula pode formar ligações de hidrogênio nas cavidades da zeólita como já foi reportado para este corante encapsulado em hóspedes de silicatos muito similares (zeólita-Y, ZSM-5 e MCM-41)⁶⁸. No caso da PyY, isso não é possível devido à presença de grupos metila substituintes nos grupos aminos da estrutura. Provavelmente para a PyY o deslocamento para o vermelho pode estar relacionado como o aumento da planaridade ou o incremento da ressonância da molécula que são as outras razões pelas quais o espectro de absorção de moléculas aromáticas com transições $\pi-\pi^*$ (como a PyY) pode deslocar-se para o vermelho^{47,68}.

4.3.5 Espectros refletância difusa das amostras de Py e Th em nano zeólita L

As análises descritas anteriormente foram feitas na micro zeólita L porque esta pode ser dispersada melhor em comparação com a nano zeólita L que tem tendência de se agregar, além disso porque a comparação dos espectros foi feito em solução. Na abordagem, a continuação das análises dos espectros de absorção das amostras de PyY e Th na nano zeólita L foram feitas através dos espectros de absorção coletados diretamente com o pó das amostras no modo de refletância difusa do equipamento.

Na **Fig. 22** são apresentados os resultados da medição dos espectros de refletância difusa do corante PyY em pó e do mesmo inserido dentro dos canais da zeólita L. Ao examinar o espectro de refletância difusa do pó do reagente PyY (em preto, **Fig. 22**) evidencia-se uma importante agregação do corante nestas condições; no espectro pôde-se apenas distinguir um pico a 510 nm o qual foi

atribuído a dímeros H que apresentam sua máxima absorção neste comprimento de onda⁶⁵, adicionalmente, como a banda dos agregados maiores para este corante aparece em ~ 480 nm⁶⁵ e a dos monômeros em 547 nm^{63,65} esta larga banda observada foi associada à soma de todas estas contribuições. Na comparação deste espectro com os espectros de refletância difusa das amostras do corante inserido na zeólita L (de baixo para cima os espectros do vermelho ao azul, **Fig. 22**) observou-se que os espectros do corante na zeólita não foram tão largos, no entanto, nestes espectros também foi percebida a agregação do corante a qual foi incrementada com o aumento do carregamento.

Figura 22 - Comparação dos espectros de absorção por refletância difusa do pó do corante PyY e amostras de PyY inserida na zeólita L a diferentes carregamentos.

No espectro em vermelho para a amostra de Py-nZL de carregamento 2,2%, foram notáveis dois picos; um a 551 nm e o outro a 510 nm. O pico a 551 nm foi

atribuído à sobreposição dos espectros dos monômeros fora da zeólita (547 nm), e os monômeros no interior da zeólita L (557 nm, ver **Fig. 19**) e o pico em 510 nm corresponde claramente à absorção dos dímeros H⁶⁵.

Com o aumento do carregamento das amostras (p_{PyY} 3,3%; 5,5% e 6,3%, espectros em amarelo, verde e azul na **Fig. 22**, respectivamente) o máximo de absorção foi verificado em 534 nm e foi atribuído à sobreposição dos espectros dos monômeros dentro e fora da zeólita junto à absorção dos agregados H.

No interior da zeólita L não é possível a formação de agregados do tipo H devido ao tamanho dos hóspedes bem como pelas restrições de espaço do hospedeiro⁴⁸ e a preparação das amostras incluiu a lavagem rigorosa do sólido resultante para remoção de moléculas adsorvidas na superfície externa dos cristais. Nas amostras analisadas de *corante-nano* zeólita L foi sugerida a presença mais acentuada dos equilíbrios dos corantes dentro e fora dos canais, **R3-R4**, em relação à micro zeólita L que pode ser explicado pela tendência inerente da nano zeólita a formar *nanoclusters* que estabilizados com a humidade do meio sugere-se que puderam constituir-se como grandes conglomerados de zeólita e água.

O equilíbrio em **R3** corresponde à adsorção do corante na superfície das partículas da zeólita; esta reação tem sido estabelecida como um das primeiras que acontece durante a preparação dos sistemas de zeólita com corante inserido²⁴. Em **R3** *sol* faz-se referência ao corante em solução e *ads* ao corante adsorvido na zeólita. Após este equilíbrio de adsorção, segue a intercalação dos corantes da superfície ao interior dos canais (**R4**)^{24,34}. A partir destas reações sugere-se que os respectivos equilíbrios podem ser deslocados à esquerda na presença de água; uma vez que a concentração do corante adsorvido diminui e para reestabelecer o equilíbrio os corantes inseridos nos canais da zeólita L saem. Uma vez fora estes corantes formam os agregados H de PyY, como mencionado anteriormente no item 4.3.4.

A influência da água no equilíbrio dos corantes fora e dentro dos canais foi testada através do aquecimento das amostras 1 h a 70°C. Os espectros de absorção por refletância difusa das amostras preparadas de PyY-nZL de menor e maior carregamento (2,2% e 6,3%) antes e depois do aquecimento são comparados na **Fig. 23** (previamente à medida, as amostras foram estabilizadas à temperatura ambiente ~20 min). Foi verificado que após o aquecimento das amostras houve um deslocamento dos espectros para o vermelho e o valor máximo de absorbância foi observado em 556 nm; valor este muito próximo ao comprimento de onda do máximo da absorbância dos monômeros no interior da zeólita observado para as amostras de PyY na micro zeólita L (*i.e.*, 557 nm, ver **Fig. 19**). É conhecido que o aumento da temperatura pode levar a dissociação (ou de desagregação) dos agregados de corante⁶⁹, mas o incremento na banda característica dos monômeros no interior da zeólita L indica que os corantes adsorvidos ingressaram aos canais. Foi sugerido que o caminho de entrada dos corantes associa-se justamente com as moléculas de água que primeiramente são evaporadas da superfície exterior dos cristais, no entanto, análises mais rigorosas deverão ser realizadas para confirmar tal hipótese.

Nos espectros das amostras aquecidas ainda foram visíveis as bandas de agregados do tipo H na região de 510 nm (dímeros H) e 480 nm (agregados H superiores). A presença de agregados de tipo H indica que tais corantes se encontram fora dos canais; tem sido reportada apenas a formação de agregados do tipo J dentro dos canais da zeólita L (em outras moléculas de corante a altas concentrações) devido ao acoplamento *head-to-tail* favorecido pelo alinhamento das moléculas no interior dos canais⁷⁰. Estes agregados (J) são normalmente fluorescentes e podem ser distinguidos no espectro de absorção, pois apresentam uma banda característica muito estreita deslocada ao vermelho em relação à banda de absorção do respectivo monômero, enquanto que os agregados H geralmente são não fluorescentes e exibem espectros de absorção com largura da ordem da banda dos monômeros⁶⁴. Por isto, a formação dos agregados H geralmente não é desejada⁷¹; a rápida relaxação térmica da energia do estado excitado nestes agregados diminui a probabilidade da radiação desde o estado excitado ao estado fundamental e mesmo assim, na presença de moléculas receptoras próximas o suficiente para permitir o acoplamento dos momentos dipolares, a transferência da energia nestes sistemas estaria suprimida.

Figura 23 - Espectros de absorção por refletância difusa de amostras de PyY-nZL de carregamento 2,2% (em vermelho) e 6,3% (em azul). Antes (linhas sólidas) e depois de aquecer as amostras por 1 h a 70°C* (linhas tracejadas).

*Previamente à coleção dos espectros as amostras aquecidas foram estabilizadas a temperatura ambiente.

A formação de agregados J do corante PyY foi reportada nos nano poros unidirecionais de dimensões 0,67x0,75 nm da zeólita ATS (MgAPO-36). Nestes sistemas, a fim de estender a captura de energia através de todo o espectro visível, a energia absorvida pelo corante Acridina (que absorve no UV) foi transferida à PyY e posteriormente da PyY a seus agregados J deslocados para o vermelho⁷¹. Nos sistemas aqui estudados, a formação dos agregados J não implicaria uma dificuldade para atingir o objetivo do trabalho, no entanto, nos espectros de absorção não foi observada a presença destes nas amostras de PyY-nZL.

Um comportamento similar às amostras de PyY-nZL foi observado para os sistemas de Th-nZL. Na **Fig. 24**, o espectro de absorção por refletância difusa do corante Th em pó é comparado com os espectros do corante inserido dentro dos canais da zeólita L a diferentes carregamentos (p_{Th} 1,3%, 2,2%, 41% e 4,7%). O

espectro da Th em pó (em preto) mostra um pico de máxima absorção em 550 nm atribuído a agregados H (com $n=3$)⁷², no entanto, a amplitude da banda sugere a existência de outras estruturas como a Th monomérica, os dímeros H e agregados H superiores que têm seus máximos de absorção em ~597 nm, 563 nm e entre 553-533 nm, respectivamente^{67,72}. A existência de agregados no pó do corante Th foi de acordo com o esperado, uma vez que esta molécula tem uma elevada tendência para agregar-se^{67,69,72}.

Figura 24 - Comparação dos espectros de absorção por refletância difusa do pó do corante Th e amostras da Th inserida na zeólita L a diferentes carregamentos.

Em contraste, nas amostras de Th-nZL, o máximo de absorção das amostras correspondeu com o comprimento de onda máximo da absorção da Th observado na solução de etanol (ver **Fig. 21**), *i.e.*, 604 nm (monômeros), mas a amplitude dos espectros levou à conclusão da existência de outras bandas justapostas, entre elas a banda com máximo a 617 nm que é correspondente à Th incorporada no interior dos canais da zeólita L.

O teste do aquecimento das amostras (1 h a 70°C) apresentado na **Fig. 25** mostra a aparição da banda da Th incorporada nos canais da zeólita L após o aquecimento (espectro vermelho, linha tracejada), portanto, da mesma maneira como para a PyY o aquecimento das amostras levou à inserção dos corantes da superfície da zeólita ao interior dos canais.

Figura 25 - Espectros de absorção por refletância difusa da amostra de Th-nZL de carregamento 1,3% antes (linhas sólidas) e depois de aquecer as amostras por 1 h a 70°C* (linhas tracejadas).

*Previamente à coleção dos espectros, as amostras aquecidas foram estabilizadas a temperatura ambiente.

4.3.6 Espectros de excitação e emissão das amostras de PyY-nZL e Th-nZL

Os espectros de excitação e emissão das suspensões das amostras de PyY-nZL e Th-nZL são mostrados na **Fig. 26** e **Fig. 27**, respectivamente. Em ambos os espectros das amostras foi observado o desvio para o vermelho; maior nas amostras de Th-nZL em relação às amostras de PyY-nZL.

Nos espectros de excitação o deslocamento médio nas amostras de PyY na zeólita L foi de 11 nm (desde o máximo em água a 547 nm até o máximo médio de excitação na zeólita L em 558 nm, **Fig. 26**), no caso das amostras de Th o deslocamento foi de 19 nm (de 599 nm em água até 618 nm na zeólita L); ambos resultados coincidem com os valores de desvio ao vermelho verificados nos espectros de absorção da suspensão destes corantes, já discutidos na **Fig. 19 e 21**.

A ausência da estruturação nos espectros de excitação foi associada à heterogeneidade das estruturas dos corantes nas amostras⁷³, como foi evidenciado nos espectros de refletância difusa da **Fig. 22 e Fig. 24** nos quais foi constatada a presença de corantes tanto no interior dos canais da zeólita (na forma de monômeros) como na superfície externa da mesma (como monômeros, dímeros H e agregados H superiores).

Uma observação adicional nos espectros de excitação das amostras de PyY-nZL foi a diferença entre o espectro das amostras com menor carregamento (em vermelho, **Fig. 26** (superior)) para a qual foi sugerida a maior influência no espectro das espécies monoméricas no interior da zeólita em relação às outras amostras.

O desvio ao vermelho dos espectros de emissão foi associado aos efeitos de confinamento no interior da zeólita L já explicados⁷³.

4.3.7 Decaimentos de fluorescências das amostras de PyY-nZL e Th-nZL

Na **Fig. 28**, são apresentados os decaimentos coletados das amostras e a função de resposta do instrumento (IRF). Os resultados do ajuste exponencial dos decaimentos estão detalhados na **Tabela 7**, juntamente com os parâmetros de ajuste e os valores de χ^2 associados. Os tempos de vida médio da fluorescência foram calculados usando a **Eq. 14**, onde τ_i e B_i são o tempo de vida da fluorescência e a amplitude associada da componente i do decaimento, respectivamente.

$$\langle \tau \rangle = \sum_i \tau_i B_i \quad (\text{Eq. 14})$$

Figura 26 - Desvio para o vermelho dos espectros de excitação (superior) e emissão (inferior) da PyY como resultado do encapsulamento na zeólita L

Espectros de excitação PyY: (solução); (-nZL), $\lambda_{Mon/Em} = 600$ nm, varredura (λ_{Ex}) = 400-590 nm. Espectros de emissão PyY: (solução); (-nZL), $\lambda_{Ex} = 505$ nm, $\lambda_{Mon/Em}/varredura = 515-750$ nm. Espectros -nZL: suspensões de 1 mg em 2 mL de água.

Figura 27 - Desvio para o vermelho dos espectros de excitação (superior) e emissão (inferior) da Th como resultado do encapsulamento na zeólita L.

Espectros de excitação Th: (solução); (-nZL), $\lambda_{Mon/Em} = 660$ nm, varredura (λ_{Ex}) = 400-650 nm. Espectros de emissão Th: (solução), $\lambda_{Ex} = 540$ nm, $\lambda_{Mon/Em}/varredura = 550-750$ nm; (-nZL), $\lambda_{Ex} = 570$ nm, $\lambda_{Mon/Em}/varredura = 580-750$ nm. Espectros -nZL: suspensões de 1 mg em 2 mL de água.

Figura 28 - Decaimentos de fluorescências das amostras de PyY-nZL (superior) e Th-nZL (inferior).

Laser pulsado $\lambda_{Ex} = 370$ nm, *Peak preset*: 10000 contagens. IRF (solução de espalhamento): $\lambda_{Mon/Em} = 370$ nm; decaimento PyY-nZL: $\lambda_{Mon/Em}PyY = 563$ nm; decaimento Th-nZL $\lambda_{Mon/Em}Th = 620$ nm.

A partir dos valores de χ^2 evidenciou-se um melhor ajuste exponencial das amostras de PyY-nZL comparadas com as amostras de Th-nZL em que o valor de χ^2 oscilou entre 1,2 e 1,7, **Tabela 7**. Os valores χ^2 acima de 1,5 são um sinal de desvio

importante do grau do ajuste exponencial conseguido⁵⁹. Este resultado é explicado pela similitude entre o tempo de decaimento da função de resposta do instrumento e o tempo de decaimento das amostras de Th-nZL, **Fig. 28**; as medidas estão no limite de detecção do equipamento utilizado. O valor já reportado de tempo de vida da Th em solução é 0,32 ns^{74,75}. Uma das alternativas para melhorar o ajuste experimental, poderia ser a utilização de um equipamento com menor resolução temporal, investigação esta que poderá ser retomada em trabalhos futuros, por exemplo, com um sistema de TCSPC equipado com um laser de pulsos de menor duração; na ordem dos picosegundos.

Tabela 7 - Resultados do ajuste exponencial do decaimento das amostras de PyY-nZL e Th-nZL; tempos de vida e as respectivas componentes.

Amostra	Carregamento		Ajuste exponencial					$\langle \tau \rangle$ [ns]
	p_{PyY} [%]	p_{Th} [%]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	B_1 rel. ampl. [%]	B_2 rel. ampl. [%]	χ^2	
PyY-nZL	2,2	—	1,63	3,61	25,8	74,2	1,03	3,10
	3,3	—	1,16	2,95	32,1	67,9	1,13	2,38
	5,5	—	0,746	2,02	57,6	42,4	1,33	1,29
	6,3	—	0,709	2,22	61,6	38,4	1,48	1,29
Th-nZL	—	1,3	0,506	4,46	71,1	28,9	1,74	1,65
	—	2,2	0,482	3,88	72,5	27,5	1,71	1,42
	—	4,1	0,429	4,18	74,8	25,2	1,25	1,37
	—	4,7	0,405	4,16	82,4	17,6	1,42	1,07

A PyY em água tem um tempo de vida de fluorescência reportado de 1,76 ns³⁴. Nos resultados obtidos foram verificados dois componentes de tempo de vida de fluorescência e cada um destes diminuiu com o aumento do carregamento. Para o menor carregamento de 2,2% na zeólita, estes valores foram 1,63 e 3,61 ns; a componente menor (τ_1) foi comparável com o tempo de vida do corante em meio aquoso, esta componente foi designada às moléculas de PyY dispostas no interior dos canais. No caso da componente maior (τ_2), esta foi atribuída ao tempo de vida da fluorescência dos corantes na superfície da zeólita; o aumento do tempo de vida para a PyY verificado com esta componente foi atribuído ao efeito de interceptação de radiação (ou *radiation trapping effect*)⁷⁶ relacionado como o fenômeno da

reabsorção da fluorescência no qual o fóton emitido pode ser reabsorvido por outras moléculas antes de deixar o volume da amostra e ser detectado⁷⁷. Presume-se que este efeito competiu com a supressão da radiação causada por os agregados H verificados na superfície das amostras; *i.e.*, a formação de agregados com o aumento do carregamento tornou mais importante a contribuição do fenômeno da agregação no tempo de vida da fluorescência detectado e o resultado foi a diminuição gradual desta componente, **Tabela 7**.

Por outro lado, a diminuição da componente menor com o aumento do carregamento pode relacionar-se com processos de transferência de energia entre os corantes, também conhecida como homo-FRET, que ganha importância com a diminuição da distância entre os corantes conforme a concentração é aumentada⁷⁸.

Deve considerar-se que a análise apresentada acima são sugestões para os resultados obtidos. Uma investigação detalhada dos corantes fora e dentro dos canais e das componentes dos decaimentos de fluorescência associadas poderá ser executada em uma próxima investigação.

4.4 Amostras de dois corantes na zeólita L (PyY-Th-zeólita L)

4.4.1 Determinação da concentração ou carregamento dos corantes inseridos nas amostras de PyY-Th-nZL.

Na quantificação do carregamento das amostras de PyY-Th-nZL pelo método do HF, o espectro de absorbância da solução resultante após a destruição da estrutura da zeólita corresponde à somatória do espectro de absorbância do corante PyY e Th. Como mostrado na **Fig. 29**, para uma razão de concentração 1:1 dos corantes no espectro podem ser detectados dois máximos; o máximo a 597 nm corresponde essencialmente à absorbância da Th, este valor foi utilizado para determinar a concentração da Th. Entretanto, o máximo em 547 nm representa a absorção tanto do corante PyY como Th (nesse comprimento de onda), consequentemente foi determinada a curva de calibração da Th a 547 nm e por meio de processamento matemático e também, pelo valor da concentração da Th previamente encontrada, calculou-se a concentração da PyY.

Figura 29 - Espectros de absorção da PyY e a Th normalizados ao respectivo coeficiente de absortividade. Variáveis usadas no tratamento matemático para a determinação da concentração dos corantes.

As amostras de Py-Th-nZL preparadas são apresentadas na **Tabela 8** junto com os valores calculados de carregamento, o desvio padrão, a proporção entre doador:receptor (D:R) e a distância de separação teórica ao respectivo carregamento médio dos corantes.

Tabela 8 - Amostras de PyY-Th-nano zeólita L preparadas.

Carregamento das amostras		Desvio padrão do carregamento ^a		Proporção D:R	Carregamento médio	r_{DR}^c Teórico
p_{PyY} [%]	p_{Th} [%]	s_{PyY} [%]	s_{Th} [%]	PyY:Th	$p_{1/2}^b$ [%]	[nm]
1,2	1,7	0,0 ₁	0,0 ₁	1,0:1,4 ₂	1,4 ₅	4,1 ₇
1,7	2,4	0,0 ₁	0,0 ₂	1,0:1,4 ₁	2,0 ₅	3,7 ₂
3,4	4,8	0,1 ₁	0,1 ₅	1,0:1,4 ₁	4,1 ₀	2,9 ₅
4,3	6,2	0,2 ₀	0,2 ₆	1,0:1,4 ₄	5,2 ₅	2,7 ₂

^a $n = 2$, ^b $(p_{PyY} + p_{Th})/2$, ^c Calculado com a **Eq. 10** para $p_{1/2}$.

4.4.2 Análise dos espectros de emissão das amostras de PyY-Th-nZL em diferentes carregamentos. Emissão sensibilizada da Th.

Uma das melhores maneiras de detectar se há transferência de energia entre uma molécula de doador (D) excitada e uma molécula de receptor (R), para uma molécula de R que emite fluorescência, é a evidência da emissão sensibilizada desta molécula quando apenas o doador tem sido excitado⁵². Para este tipo de análise, a excitação apropriada da molécula do D é crucial. Espectros de emissão das quatro amostras de PyY-Th-nZL com diferentes carregamentos $p_{1/2}$ (**Tabela 8**) foram coletados no comprimento de onda de excitação de 505 nm, onde absorve principalmente o D.

Os espectros obtidos normalizados na emissão máxima da PyY são comparados na **Fig. 30**; no gráfico inserido mostrou-se a região ampliada dos espectros onde aparece uma banda que se sobrepõe ao espectro de PyY na região de emissão da Th, a qual aumenta gradualmente com a diminuição da distância entre as moléculas (ou o aumento do carregamento). Como a proporção D:R foi mantida em ~1,0:1,4 nas amostras testadas, a detecção da banda na região da emissão da Th sugeriu a transferência de energia nos sistemas preparados que se justifica com a forte dependência da eficiência de transferência de energia com a distância de separação entre as moléculas D e R.

As moléculas excitadas podem perder a energia através de processos radiativos como a emissão da fluorescência (k_F , $S_1 \rightarrow S_0 + h\nu$) e processos não radiativos como a transferência de energia (k_t), a conversão interna (k_{CI} , $S_1 \rightarrow S_0 + calor$), o *intersystem crossing* (k_{ISC} , $S_1 \xrightarrow{k_{ST}} T_1 + calor$ e $T_1 \xrightarrow{k_{TS}} S_0 + calor$) e o supressão da radiação (k_Q)⁷⁹. Nos espectros da **Fig. 30**, a emissão da fluorescência coletada corresponde, por conseguinte (i) à emissão das moléculas do D eletronicamente excitadas que não experimentaram transferência de energia (nem os outros processos de relaxação do estado excitado) e (ii) a emissão das moléculas de R que experimentaram transferência de energia do D (excetuando-se aquelas que retornaram ao estado fundamental pelos processos não radiativos nomeados).

De acordo com o número de fótons absorvidos por unidade de tempo (j_{abs}), a

concentração do estado excitado do D $[D_{S_1}]$ e o R $[R_{S_1}]$ dependentes do tempo podem ser expressas como se segue (Eq. 15-16')^{34,80,81}:

$$\frac{d[D_{S_1}]}{dt} = j_{abs} - (k_t + k_F^D + k_{CI}^D + k_{ISC}^D + k_Q^D[Q])[D_{S_1}] \quad (\text{Eq. 15})$$

$$\frac{d[D_{S_1}]}{dt} = j_{abs} - [D_{S_1}] \sum k_d^D \quad (\text{Eq. 15'})$$

$$\frac{d[R_{S_1}]}{dt} = k_t[D_{S_1}] - (k_F^R + k_{CI}^R + k_{ISC}^R + k_Q^R[Q])[R_{S_1}] \quad (\text{Eq. 16})$$

$$\frac{d[D_{S_1}]}{dt} = k_t[D_{S_1}] - [R_{S_1}] \sum k_d^R \quad (\text{Eq. 16'})$$

Figura 30 - Emissão sensibilizada do corante receptor Th em amostras de PyY-Th-nZL.

Espectros de emissão de quatro amostras de zeólita L com diferentes carregamentos de corante (mantendo a proporção de carregamento de PyY:Th 1,0:1,4; suspensões PyY-Th-nZL: 1 mg em 2 mL de água) e solução de PyY 10^{-6} mol L⁻¹ em meio aquoso. Os espectros estão escalados na emissão máxima da PyY ($\lambda_{Ex} = 505$ nm; adequado para observar principalmente a emissão da PyY, $\lambda_{Mon/Em}/\text{varredura} = 515\text{-}750$ nm). Destaca-se a emissão do cortante Th (em 620 nm) que aumenta com o aumento do carregamento, o que sugere a transferência de energia do corante doador PyY ao corante receptor Th.

Sob as condições de excitação no estado estacionário, o rendimento quântico (ϕ) de cada processo associado é a razão entre a velocidade do processo de interesse e a velocidade de desativação total do estado. Para o D e o R o rendimento quântico da fluorescência pode expressar-se mediante as **Eq. 17** (ϕ_F^D) e **18** (ϕ_F^R) respectivamente⁷⁹; no caso do rendimento quântico da fluorescência do R a eficiência da transferência de energia ($\phi_t^D = k_t / \sum k_d^D$) deve ser tomada em consideração.

$$\phi_F^D = \frac{k_F^D}{\sum k_d^D} \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\phi_F^R = \frac{k_t}{\sum k_d^D} \cdot \frac{k_F^R}{\sum k_d^R} \quad (\text{Eq. 18})$$

Na **Eq. 18** foi evidente que o rendimento quântico da fluorescência do R (e, por conseguinte, a intensidade da emissão observada no espectro de fluorescência na **Fig. 30**) depende tanto da velocidade da transferência de energia como do tempo de vida do D ($1/\sum k_d^D = \tau_D^0$) e o rendimento quântico natural da emissão do R ($k_F^R / \sum k_d^R = \phi_R^0$). Para a Th (o R) o valor ϕ_R^0 é 0,20 em etanol e ~0,1-0,027 com o aumento da concentração da Th em soluções aquosas⁶¹, estes valores são baixos e dificultam a observação do pico deste corante nos espectros coletados. Entretanto, mediante a deconvolução dos espectros das quatro amostras testadas foi possível estabelecer a contribuição da emissão de cada um dos corantes nos espectros obtidos. Na **Fig. 31A-D** são apresentados os resultados da deconvolução.

Por outro lado, como para os sistemas de zeólita L foi estabelecido que a razão entre os rendimentos quânticos de fluorescência ϕ_F^R e ϕ_F^D é diretamente proporcional ao carregamento médio dos corantes, $p_{1/2}$ ^{34,11} (em sistemas D-R com $p_R \cong p_D$), **Eq. 19**, em seguida foi realizado o gráfico da razão das intensidades de fluorescência do R e o D, I_R/I_D das amostras preparadas (que é igual à razão ϕ_F^R/ϕ_F^D) em função do carregamento médio (divido em 100) como apresentado na **Fig. 31E**,

$$\frac{\phi_F^R}{\phi_F^D} = C \cdot \left(\frac{p_{1/2}}{100} \right), \quad C = \text{constante} \quad (\text{Eq. 19})$$

Figura 31 - Espectros de emissão das amostras PyY-Th-nZL em diferentes carregamentos com a análise do ajuste Gaussiano de multiplex picos.

Ajuste Gaussiano para a fluorescência do corante PyY e do corante Th (pico a 620 nm) para amostras de zeólita L carregadas com PyY-Th (A) 1,2%-1,7% (B) 1,7%-2,4% (C) 3,4%-4,8% e (D) 4,3%-6,2%. (E) Gráfico e ajuste linear dos valores de I_{Th}/I_{PyY} em função do carregamento médio.

E.

Carregamento das amostras	Ajuste Gaussiano		
$\frac{p_{1/2}^a}{100}$	I_{PyY} [u.a.]	I_{Th} [u.a.]	I_{Th}/I_{PyY} ^a
0,014₅	0,894	0,0982	0,110
0,020₅	0,920	0,112	0,120
0,041₀	0,916	0,153	0,167
0,052₅	0,919	0,165	0,179

^a Parâmetros usados no ajuste linear.

O valor positivo do declive da reta obtido (1,89; referente a C na **Eq. 19**) está de acordo com a transferência de energia sugerida, uma vez que a FRET resulta na diminuição da emissão do D e o incremento da emissão do R de modo que a proporção I_R/I_D aumenta com o aumento do carregamento. Se a emissão observada na região da Th na **Fig. 30** for devida à excitação direta do R, então, C seria zero, uma vez que a razão das intensidades (I_R e I_D) iria ser mantida como experimentalmente foi mantida a razão das concentrações do D e R nas amostras.

4.4.2.1 Determinação da constante de velocidade com os parâmetros dos espectros de emissão das amostras de PyY-Th-nZL

A partir do valor do declive da reta obtido (C), adicionalmente foi possível calcular a constante de velocidade média da transferência de energia nos sistemas estudados, pois a razão entre os rendimentos quânticos de fluorescência ϕ_F^R e ϕ_F^D derivada a partir das **Eqs. 17 e 18** (i.e., a **Eq. 20'**)⁸⁰ pode igualar-se com a **Eq. 19** para posteriormente isolar o valor de $\langle k_t \rangle$ (**Eq. 21'**)⁸⁰:

$$\frac{\phi_F^R}{\phi_F^D} = k_t \left(\frac{1}{\sum k_d^D} \cdot \frac{k_F^R}{\sum k_d^R} \right) \left(\frac{\sum k_d^D}{k_F^D} \right) \quad (\text{Eq. 20})$$

$$\frac{\phi_F^R}{\phi_F^D} = k_t (\tau_D^0 \cdot \phi_R^0) \left(\frac{1}{\phi_D^0} \right) \quad (\text{Eq. 20'})$$

$$\text{Eq. 20'} = \text{Eq. 18}$$

$$k_t (\tau_D^0 \cdot \phi_R^0) \left(\frac{1}{\phi_D^0} \right) = C \cdot \left(\frac{p_{1/2}}{100} \right) \quad (\text{Eq. 21})$$

$$\langle k_t \rangle_{p_{1/2}} [ns^{-1}] = C \cdot \left(\frac{p_{1/2}}{100} \right) \left(\frac{\phi_D^0}{\tau_D^0 [ns] \cdot \phi_R^0} \right) \quad (\text{Eq. 21'})$$

Substituindo os parâmetros teóricos de ϕ_D^0 (0,47)⁴⁶, τ_D^0 (1,76 ns)⁴⁶ e ϕ_R^0 (0,1)⁶¹ para cada um dos carregamentos $p_{1/2}$ das amostras de PyY-Th-nZL preparadas, foram obtidos os valores de $\langle k_t \rangle_{p_{1/2}}$ apresentados na **Tabela 9** onde também são mostrados os valores teóricos de constante de velocidade de acordo à equação de velocidade de Förster (**Eq. 2**) e os dados teóricos de r_{DR} da **Tabela 8**.

Tabela 9 - Comparação dos resultados da constante de velocidade da transferência de energia das amostras de PyY-Th-nZL calculados com os dados dos espectros de fluorescência e com a Eq. 2 (constante teórica de Förster).

Carregamento das amostras $p_{1/2}$	$\langle k_t \rangle_{p_{1/2}}$ [ns ⁻¹]	$k_{t,r_{DR}}^*$ [ns ⁻¹]	
		R ₀ =5,5 nm	R ₀ =5,2 nm
0,014 ₅	0,07	3,0	2,1
0,020 ₅	0,10	5,9	4,2
0,041 ₀	0,21	23,9	17,0
0,052 ₅	0,26	38,8	27,7

* **Eq. 2**, dados da **Tabela 8**.

Ao comparar os valores de constantes de velocidade evidenciou-se que os valores calculados mediante a razão das intensidades de fluorescência do D e o R quando apenas o D foi excitado ($\langle k_t \rangle_{p_{1/2}}$) foram menores que os valores estimados usando a **Eq. 2** ($k_{t,r_{DR}}$). A diferença pode atribuir-se (por exemplo) à possível supressão da emissão da fluorescência da Th maior do considerado pelo valor rendimento quântico usado ($\phi_R^0 = 0,1$). Além disso, para o cálculo dos valores de R_0 utilizados na determinação de $k_{t,r_{DR}}$ com a **Eq. 2** (às duas orientações, **Tabela 4**) empregou-se o índice de refração da água (1,33); no entanto, o uso do valor de índice de refração da zeólita (referente a 1,5)⁸² resulta no cambio dos valores de R_0 o

que origina um cambio nos valores de velocidade teórica calculados; por exemplo, à orientação aleatória livre o R_0 diminui de 5,5 a 5,1 nm (equivalentes a um cambio na $k_{t,r_{DR}}$ às diferentes concentrações do rango 3,0 – 38,8 ns⁻¹ (**Tabela 9**) a 1,9 – 24,7 ns⁻¹. Adicionalmente, para o cálculo de r_{DR} foi assumido que todas as moléculas de corante foram inseridas nos canais e que a sua localização “aleatória” era D-R-D-R o qual é apenas uma aproximação.

Na **Fig. 32** são mostrados os espectros de absorção das amostras medidos por refletância difusa. Conforme foi analisado para os corantes individuais na nano zeólita L, nestas amostras também foram detectados agregados e monômeros não inseridos nos canais.

Figura 32 - Espectros de absorção por refletância difusa do pó das amostras da PyY-Th-nZL a diferentes carregamentos.

4.4.3 Análise dos decaimentos de fluorescência das amostras de PyY-Th-nZL e PyY-nZL em diferentes carregamentos. Diminuição do tempo de vida do D na presença do R

A segunda forma testada de detecção da transferência de energia pelo mecanismo Förster foi o monitoramento da fluorescência do D (tempo de vida) na presença e na ausência do R. Se a FRET tem lugar em sistemas de D-R, o tempo de vida de fluorescência do D diminui como consequência da despopulação do estado excitado (S_1) após a transferência da energia ao R⁵².

Utilizando-se os mesmos parâmetros com os quais foram medidos os decaimentos de fluorescência nas amostras de PyY-nZL, foram coletados os decaimentos das amostras de PyY-Th-nZL.

Na **Fig. 33**, são comparados os resultados do decaimento e o ajuste exponencial do decaimento da fluorescência da PyY de dois pares de amostras de PyY-Th-nZL e PyY-nZL com diferentes carregamentos entre as amostras do mesmo tipo, mas com carregamentos próximos do D (PyY) entre os pares (PyY-Th-nZL)–(PyY-nZL). Os parâmetros resultantes do ajuste exponencial das amostras de Py-Th-nZL encontram-se detalhados na **Tabela 10**; de acordo com o parâmetro χ^2 que oscilou entre 1,1 e 1,5, estas amostras foram bem ajustadas a decaimentos biexponenciais. Na mesma **Tabela 10**, são apresentados os tempos de vida médios de fluorescência (τ) e, um resumo dos tempos de vida das amostras de PyY-nZL da **Tabela 7**, dois dos quais estão representados na **Fig. 33**.

Na **Fig. 33**, primeiramente observou-se uma clara diminuição dos decaimentos de fluorescência das amostras contendo o D e o R (em verde) ao serem comparadas com as amostras contendo unicamente o D (em azul) para concentrações similares de PyY. Em segundo lugar, mediante a análise da componente τ_1 , a qual foi designada para os corantes no interior da zeólita L, evidenciou-se que a diminuição desta componente foi dependente da concentração das amostras, **Tabela 10**. Como a distância de separação dos dipolos de transição eletrônica das moléculas dentro dos canais da zeólita é menor, quanto maior for o carregamento, foi considerado que estes resultados sugerem a transferência de energia do D PyY ao R Th.

Figura 33 - Decaimento de fluorescência de amostras selecionadas de PyY-Th-nZL e PyY-nZL.

Decaimentos registrados ao comprimento de emissão máxima do corante PyY ($\lambda_{Mon/Em} PyY = 563$ nm), $\lambda_{Ex} = 370$ nm. Os ajustes (biexponenciais) foram feitos usando a função de resposta do instrumento (IRF) em preto, observou-se que a componente τ_1 do corante PyY é reduzida na presença do corante Th. *Peak preset*: 10000 contagens. IRF (solução de espalhamento): $\lambda_{Mon/Em} = 370$ nm.

B.

$$y = B_1 \text{ampl.rel.} e^{-t/\tau_1} + B_2 \text{ampl.rel.} e^{-t/\tau_2}$$

Tabela 10 - Resultados do ajuste exponencial do decaimento das amostras de PyY-Th-nZL, tempos de vida e as respectivas componentes.

Amostra	Carregamento			Ajuste exponencial					$\langle \tau \rangle^*$ [ns]
	p_{PyY} [%]	p_{Th} [%]	$p_{1/2}$ [%]	τ_1 [ns]	τ_2 [ns]	B_1 ampl. rel. [%]	B_2 ampl. rel. [%]	χ^2	
PyY-Th-nZL	1,2	1,7	1,4 ₅	0,806	4,35	63,2	36,8	1,50	2,11
	1,7	2,4	2,0 ₅	0,791	5,51	61,4	38,6	1,14	2,61
	3,4	4,8	4,1 ₀	0,553	4,61	62,4	37,6	1,15	2,08
	4,3	6,2	5,2 ₅	0,521	4,90	52,1	47,9	1,30	2,62

Para comparação, dados Tabela 7

Py-nZL	2,2	—	—	1,63	3,61
	3,3	—	—	1,16	2,95
	5,5	—	—	0,746	2,02
	6,3	—	—	0,709	2,22

* Eq. 14

4.4.3.1 Determinação da constante de velocidade com os parâmetros de decaimentos de fluorescência

Com os dados do tempo de vida da fluorescência do D na presença do R, τ_{DR} , correspondente à componente τ_1 nas amostras de PyY-Th-nZL e o tempo de vida da fluorescência do doador sem o R, τ_D , equivalente a τ_1 nas amostras de PyY-nZL, mediante a **Eq. 22**⁵² foi calculada a constante de velocidade da transferência sugerida:

$$k_{t,\tau} = \frac{1}{\tau_{DR}} - \frac{1}{\tau_D} \quad (\text{Eq. 22})$$

Para as amostras de PyY-Th-nZL de concentrações (1,7%)PyY-(2,4%)Th e (3,4%)PyY-(4,8%)Th calculou-se uma constante de velocidade de 0,65 e 0,92 ns⁻¹, respectivamente, que esteve em linha com o aumento da velocidade da transferência esperado com a diminuição da distância de separação do corantes. Estes valores foram superiores aos valores calculados usando os resultados dos testes de emissão sensibilizada do R correspondentes a 0,10 e 0,21 ns,

respectivamente (**Tabela 9**).

De forma geral, os resultados da transferência de energia sugerida da PyY à Th não foram satisfatórios para a aplicação em transferência de energia para PC; a baixa emissão registrada da Th junto com as baixas constantes de velocidade da transferência calculadas, de acordo com a teoria da FRET, poderiam levar a uma diminuição da eficiência na coleta de fótons através deste mecanismo e portanto, na transferência de energia da Th ao PC projetada.

5 CONCLUSÕES

Nos sistemas de *corante-zeólita* L preparados, a inserção dos corantes nos canais da zeólita L foi verificada pelo desvio para o vermelho do comprimento de onda de máxima absorção dos corantes na zeólita em comparação com o máximo de absorção dos corantes em água ou etanol. Observou-se um maior desvio para os sistemas de Th-zeólita L, de 19 nm, em relação a um desvio de 11 nm dos sistemas de PyY-zeólita L que é explicado pela interação favorecida do corante Th com a estrutura da zeólita L através dos hidrogênios dos grupos amino da estrutura do corante ausentes na estrutura da PyY, onde os hidrogênios dos grupos amino estão substituídos por grupos metila.

A presença de monômeros dentro e fora de zeólita, assim como a existência de agregados H de PyY e Th foi verificada na caracterização dos sistemas de PyY-nZL, Th-nZL e PyY-Th-nZL mediante os espectros de absorção por refletância difusa. Os agregados H foram atribuídos aos corantes adsorvidos na superfície da zeólita (uma vez que, no interior dos canais a formação destes agregados não é possível) e esta observação sugere que a formação de agregados ocorre como resposta aos equilíbrios dos corantes dentro e fora da zeólita que são sensibilizados pela presença de água nos grandes aglomerados (ou clusters) de nano zeólita, cuja formação é favorecida em contraste com zeólita de tamanho micro.

Nos espectros de excitação das amostras de PyY-nZL e Th-nZL verificou-se os deslocamentos ao vermelho dos espectros dos corantes no interior da zeólita conforme os valores de 11 e 19 nm que foram observados nos espectros de absorção destes sistemas. Nos espectros de emissão também foi verificado um deslocamento para o vermelho. Ambos os resultados se justificam devido à menor liberdade na mobilidade dos hóspedes no interior dos canais da zeólita L.

Nas amostras de PyY-nZL, Th-nZL e PyY-Th-nZL os decaimentos da fluorescência resolvida no tempo foram ajustados a decaimentos biexponenciais e cada um dos componentes obtidos foram atribuídos aos corantes dentro e fora da zeólita. Presumiu-se que o menor componente está associado aos corantes no interior dos canais e, o maior componente está associado aos corantes presentes na superfície externa da zeólita, pois os agregados além de suprimirem a fluorescência

da radiação, também podem favorecer a reabsorção da fluorescência e originar um aumento nos tempos de vida da fluorescência.

O conjunto dos resultados dos espectros de emissão dos sistemas de PyY-Th-zeólita L a diferentes carregamentos de corantes (mantendo a razão doador:receptor 1,0:1,4) que foram coletados após a excitação do corante doador PyY e a análise dos componentes dos decaimentos de fluorescência resolvida no tempo do corante doador PyY na presença e na ausência do receptor em diferentes amostras, sugere a transferência de energia mediante o mecanismo do tipo Förster. No primeiro caso, mediante os espectros de emissão, observou-se o surgimento de uma banda que se sobrepõe ao espectro de PyY na região de emissão da Th, a qual aumentou com a elevação do carregamento, o surgimento desta banda sugere a emissão sensibilizada da Th mediante a FRET. No segundo caso, observou-se que a componente do tempo de vida da fluorescência da emissão da PyY nas amostras de PyY-Th-zeólita L, que é atribuída aos corantes no interior da zeólita L, diminuiu com o aumento do carregamento, e o valor desta componente foi menor quando comparado com a componente das amostras de PyY-nZL com carregamento próximo do corante PyY.

A partir dos resultados obtidos no estudo da transferência de energia no sistema do corante PyY e Th, que visa a sua aplicação como coletores da radiação do sol, concluiu-se que tanto as constantes de velocidade calculadas como a emissão detectada do corante receptor não são viáveis para a aplicação desejada.

6 SUGESTÕES

A primeira componente das amostras a ser melhorada é a saída dos corantes da zeólita. Propõe-se que os sistemas preparados incluam o bloqueio das entradas dos canais mediante o uso de moléculas *stopcock*, ou que sejam preparados sistemas com micro-zeólitas onde a agregação dos cristais é reduzida e a tendência dos equilíbrios dos corantes dentro e fora da zeólita não implique uma saída importante dos corantes dispostos no interior da zeólita.

Em segundo lugar, no sistema doador-receptor, preferivelmente devem ser selecionados corantes com coeficientes de extinção molar e rendimentos quânticos de fluorescência maiores que os dos corantes testados neste trabalho.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 PENG, H. Q.; NIU, L. Y.; CHEN, Y. Z.; WU, L. Z.; TUNG, C. H.; YANG, Q. Z. Biological Applications of supramolecular assemblies designed for excitation energy transfer. **Chemical Reviews**, v. 115, n. 15, p 7502–7542, 2015.
- 2 LAQUAI, F.; PARK, Y. S.; KIM, J. J.; BASCHÉ, T. Excitation energy transfer in organic materials: From fundamentals to optoelectronic devices. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 30, n. 14, p. 1203-1231, 2009.
- 3 HARRIMAN, A. Artificial light-harvesting arrays for solar energy conversion. **Chemical Communications**, v. 51, n. 59, p. 11745-11756, 2015.
- 4 ZIESSEL, R.; HARRIMAN, A. Artificial light-harvesting antennae: electronic energy transfer by way of molecular funnels. **Chemical Communications**, v. 47, n. 2, p. 611-631, 2011.
- 5 SCHOLE, G. D.; FLEMING, G. R.; OLAYA-CASTRO, A.; VAN GRONDELLE, R. Lessons from nature about solar light harvesting. **Nature Chemistry**, v. 3, n. 10, p. 763-774, 2011.
- 6 RAO, K. V.; DATTA, K. K. R.; ESWARAMOORTHY, M.; GEORGE, S. Light-harvesting hybrid assemblies. **Chemistry-A European Journal**, v. 18, n. 8, p. 2184-2194, 2012.
- 7 NANTALAKSAKUL, A.; REDDY, D. R.; BARDEEN, C. J.; THAYUMANAVAN, S. Light harvesting dendrimers. **Photosynthesis Research**, v. 87, n. 1, p. 133-150, 2006.
- 8 SO, M. C.; WIEDERRECHT, G. P.; MONDLOCH, J. E.; HUPP, J. T.; FARHA, O. K. Metal–organic framework materials for light-harvesting and energy transfer. **Chemical Communications**, v. 51, n. 17, p. 3501-3510, 2015.
- 9 CROCE, R.; VAN AMERONGEN, H. Natural strategies for photosynthetic light harvesting. **Nature Chemical Biology**, v. 10, n. 7, p. 492-501, 2014.
- 10 PASCAL, A. A.; LIU, Z.; BROESS, K.; VAN OORT, B.; VAN AMERONGEN, H.; WANG, C.; HORTON, P.; ROBERT, B.; CHANG, W.; RUBAN, A. Molecular basis of photoprotection and control of photosynthetic light-harvesting. **Nature**, v. 436, n. 7047, p. 134-137, 2005.

11 CALZAFERRI, G.; LUTKOUSKAYA, K. Mimicking the antenna system of green plants. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 7, n. 8, p. 879-910, 2008.

12 CALZAFERRI, G.; HUBER, S.; MAAS, H.; MINKOWSKI, C. Host-guest antenna materials. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 42, n. 32, p. 3732-3758, 2003.

13 CALZAFERRI, G.; LI, H.; BRÜHWILER, D. Dye-modified nanochannel materials for photoelectronic and optical devices. **Chemistry-A European Journal**, v. 14, n. 25, p. 7442-7449, 2008.

14 KOEPPE, R.; BOSSART, O.; CALZAFERRI, G.; SARICIFTCI, N. S. Advanced photon-harvesting concepts for low-energy gap organic solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 91, n. 11, p. 986-995, 2007.

15 STRASSET, C. A.; OTTER, M.; ALBUQUERQUE, R. Q.; HÖNE, A.; VIDA, Y.; MAIER, B. AND DE COLA, L. Photoactive hybrid nanomaterial for targeting, labeling, and killing antibiotic-resistant bacteria. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 48, n. 42, p. 7928-7931, 2009.

16 STRASSET, C. A.; ALBUQUERQUE, R. Q.; VIDA, Y.; DE COLA, L. **Manufacture and products thereof of photosensitizing nanomaterials and their use in photodynamic treatment**. US 8193343 B2, 05 jun. 2012.

17 LEITÃO, R. C. F. **Híbrido inorgânico-orgânico formado por nanozeólita L e ftalocianina de silício com potencial aplicação na descontaminação de água através da luz solar**. 2015. 96f. Tese (Mestrado em Química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

18 KAPER, J. B.; NATARO, J. P.; MOBLEY, H. L. Pathogenic *Escherichia coli*. **Nature Reviews Microbiology**, v. 2, n. 2, p. 123-140, 2004.

19 AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM). **G173, Standard tables for reference solar spectral irradiances: direct normal and hemispherical on 37° tilted surface**. Philadelphia. 2012. v. 14.04, p. 1-21.

20 BAERLOCHER, CH.; MCCUSKER, L. B.; OLSON, D. H. **Atlas of zeolite framework types**. 6. Ed. Amsterdam: Elsevier, 2007. 398 p.

21 BARRER, R. M.; VILLIGER, H. The crystal structure of the synthetic zeolite L. **Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials**, v. 128, n. 1-6, p. 352-370, 1969.

22 NEWELL, P. A.; REES, L.V. C. Ion-exchange and cation site locations in zeolite L. **Zeolites**, v. 3, n. 1, p. 22-27, 1983.

23 ALBUQUERQUE, R. Q.; CALZAFERRI, G. Proton activity inside the channels of zeolite L. **Chemistry-A European Journal**, v. 13, n. 32, p. 8939-8952, 2007.

24 CALZAFERRI, G.; GFELLER, N. Thionine in the cage of zeolite L. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 96, n. 8, p. 3428-3435, 1992.

25 GARTZIA-RIVERO, L.; BAÑUELOS, J.; IZQUIERDO, U.; BARRIO, V. L.; BIZKARRA, K.; CAMBRA, J. F.; LÓPEZ-ARBELOA, I. Microwave synthesis of LTL zeolites with tunable Size and Morphology: an optimal support for metal-catalyzed hydrogen production from biogas reforming processes. **Particle & Particle Systems Characterization**, v. 31, n. 1, p. 110-120, 2014.

26 LUPULESCU, A. I.; KUMAR, M.; RIMER, J. D. A facile strategy to design zeolite L crystals with tunable morphology and surface architecture. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, n. 17, p. 6608-6617, 2013.

27 RUIZ, A. Z.; BRÜHWILER, D.; BAN, T.; CALZAFERRI, G. Synthesis of zeolite L. Tuning size and morphology. **Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly**, v. 136, n. 1, p. 77-89, 2005.

28 LEE, Y. J.; LEE, J. S.; YOON, K. B. Synthesis of long zeolite-L crystals with flat facets. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 80, n. 1, p. 237-246, 2005.

29 KO, Y. S.; AHN, W. S. Crystallization of zeolite L from $\text{Na}_2\text{O}-\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ system. **Powder Technology**, v. 145, n. 1, p. 10-19, 2004.

30 MEGELSKI, S.; CALZAFERRI, G. Tuning the size and shape of zeolite L-based inorganic-organic host-guest composites for optical antenna systems. **Advanced Functional Materials**, v. 11, n. 4, p. 277-286, 2001.

31 KO, Y. S.; AHN, W. S. Synthesis and characterization of zeolite L. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 20, n. 2, p. 4, 1999.

32 CALZAFERRI, G. Nanochannels: hosts for the supramolecular organization of molecules and complexes. **Langmuir**, v. 28, n. 15, p. 6216-6231, 2012.

33 GANESAN, V.; RAMARAJ, R. Spectral properties of proflavin in zeolite-L and zeolite-Y. **Journal of Luminescence**, v. 92, n. 3, p. 167-173, 2001.

34 CALZAFERRI, G.; BRÜHWILER, D.; MEGELSKI, S.; PFENNIGER, M.; PAUCHARD, M.; HENNESSY, B.; MAAS, H.; DEVAUX, A.; GRAF, U. Playing with dye molecules at the inner and outer surface of zeolite L. **Solid State Sciences**, v. 2, n. 4, p. 421-447, 2000.

35 CUCINOTTA, F.; GUENET, A.; BIZZARRI, C.; MRÓZ, W.; BOTTA, C.; MILIÁN-MEDINA, B.; GIERSCHNER, J.; DE COLA, L. Energy transfer at the zeolite L boundaries: towards photo-and electroresponsive materials. **ChemPlusChem**, v. 79, n. 1, p. 45-57, 2014.

36 RAZMKHAH, K.; LITTLE, H.; SANDHU, S.; DAFFORN, T. R.; RODGER, A. Optical properties of xanthene based fluorescent dyes studied by stretched-film linear dichroism. **RSC Advances**, v. 4, n. 71, p. 37510-37515, 2014.

37 FOIS, E.; TABACCHI, G.; CALZAFERRI, G. Interactions, behavior, and stability of fluorenone inside zeolite nanochannels. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 23, p. 10572-10579, 2010.

38 ABDALLAH, D.; WHELAN, J.; DUST, J. M.; HOZ, S.; BUNCEL, E. Energy transfer in the azobenzene– naphthalene light Harvesting system. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, n. 24, p. 6640-6647, 2009.

39 INSUWAN, W.; RANGSRIWATANANON, K.; MEEPRASERT, J.; NAMUANGRUK, S.; SURAKHOT, Y.; KUNGWAN, N.; JUNGSTUTTIWONG, S. Combined experimental and theoretical investigation on photophysical properties of trans-azobenzene confined in LTL zeolite: Effect of cis-isomer forming. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 197, p. 348-357, 2014.

40 CALZAFERRI, G.; HUBER, S.; DEVAUX, A.; RUIZ, A. Z.; LI, H.; BOSSART, O.; DIEU, L. Q. Light-harvesting host-guest antenna materials for photonic devices. **Procedures SPIE: Organic Optoelectronics and Photonics II**, v. 6192, p. 619216-619216-11, 2006.

41 BRECK, D. W. **Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and use**. New York: Wiley, 1974. 771 p.

42 ZAAROUR, M.; DONG, B.; NAYDENOVA, I.; RETOUX, R.; MINTOVA, S. Progress in zeolite synthesis promotes advanced applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 189, p. 11-21, 2014.

43 FOIS, E.; TABACCHI, G.; DEVAUX, A.; BELSER, P.; BRÜHWILER, D.; CALZAFERRI, G. Host–guest interactions and orientation of dyes in the one-dimensional channels of zeolite L. **Langmuir**, v. 29, n. 29, p. 9188-9198, 2013.

44 FOIS, E.; TABACCHI, G.; CALZAFERRI, G. Orientation and order of xanthene dyes in the one-dimensional channels of zeolite L: bridging the gap between experimental data and molecular behavior. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, n. 31, p. 16784-16799, 2012.

45 MEGELSKI, S.; LIEB, A.; PAUCHARD, M.; DRECHSLER, A.; GLAUS, S.; DEBUS, C.; MEIXNER, A. J.; CALZAFERRI, G. Orientation of fluorescent dyes in the nano channels of zeolite L. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 105, n. 1, p. 25-35, 2001.

46 BAYRAKTUTAN, T.; MERAL, K.; ONGANER, Y. Photophysical properties of pyronin dyes in reverse micelles of AOT. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 925-929, 2014.

47 GIGLI, L.; ARLETTI, R.; VITILLO, J. G.; ALBERTO, G.; MARTRA, G.; DEVAUX, A.; VEZZALINI, G. Thionine dye confined in zeolite L: synthesis location and optical properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 119, n. 28, p. 16156-16165, 2015.

48 RAMAMURTHY, V.; SANDERSON, D. R.; EATON, D. F. Control of dye assembly within zeolites: role of water. **Journal of the American Chemical Society**, v. 115, n. 22, p. 10438-10439, 1993.

49 FÖRSTER, T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. **Annalen der Physik**, v. 437, n. 1-2, p. 55-75, 1948.

50 FÖRSTER, T. Intermolecular energy migration and fluorescence. In: MIELCZAREK, E.V. (Ed.). **Biological physics**. New York: American Institute of Physics, 1993. p.148-160.

51 SAHOO, H. Förster resonance energy transfer—A spectroscopic nanoruler: principle and applications. **Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews**, v. 12, n. 1, p. 20-30, 2011.

52 CLEGG, R. M. Förster resonance energy transfer-FRET what is, why do it, and how it's done. In: GADELLA, T. W. J. (Ed.). **Laboratory techniques in biochemistry and molecular biology**. Burlington: Academic Press, 2009. v. 33, p. 1-57.

53 SCHOLLES, G. D. Long-range resonance energy transfer in molecular systems. **Annual review of physical chemistry**, v. 54, n. 1, p. 57-87, 2003.

54 CLEGG, R. M. Fluorescence resonance energy transfer. In: WANG, X. F.; HERMAN, B. (Ed.). **Fluorescence imaging: spectroscopy and microscopy**. New York: John Wiley, 1996. v. 137, p. 179-252

55 WU, P. G.; BRAND, L. Resonance energy transfer: methods and applications. **Analytical Biochemistry**, v. 218, n. 1, p. 1-13, 1994.

56 DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. **The Journal of Chemical Physics**, v. 21, n. 5, p. 836-850, 1953.

57 ALBUQUERQUE, R. Q.; HOFMANN, C. C.; KÖHLER, J.; KÖHLER, A. Diffusion-limited energy transfer in blends of oligofluorenes with an anthracene derivative. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 115, n. 25, p. 8063-8070, 2011.

58 BRASLAVSKY, S. E. Glossary of terms used in photochemistry. IUPAC Recommendations 2006. **Pure and Applied Chemistry**, v. 79, n. 3, p. 293-465, 2007. Disponível em: doi:10.1351/goldbook.FT07381.

59 EATON, D. F. Recommended methods for fluorescence decay analysis. **Pure and Applied Chemistry**, v. 62, n. 8, p. 1631-1648, 1990.

60 SORESCU, A. A.; ION, R. M.; NUTA, A. Spectral and photodynamic properties of a silicon (tert-butyl) phthalocyanine. **Scientific Bulletin of 'Valahia' University. Materials & Mechanics**, v. 12, n. 9, p. 29-33, 2014.

61 RODRIGUEZ-SERRANO, A.; RAI-CONSTAPEL, V.; DAZA, M. C.; DOERR, M.; MARIAN, C. M. A theoretical study of thionine: spin-orbit coupling and intersystem crossing. **Photochemical & Photobiological Sciences**, v. 11, n. 12, p. 1860-1867, 2012.

62 LÓPEZ-DUARTE, I.; DIEU, L. Q.; DOLAMIC, I.; MARTÍNEZ-DÍAZ, M.; TORRES, T.; CALZAFERRI, G.; BRÜHWILER, D. On the significance of the anchoring group in the design of antenna materials based on phthalocyanine stopcocks and zeolite L. **Chemistry-A European Journal**, v. 17, n. 6, p. 1855-1862, 2011.

63 ARIK, M.; ONGANER, Y. Molecular excitons of Pyronin B and Pyronin Y in colloidal silica suspension. **Chemical Physics Letters**, v. 375, n. 1, p. 126-133, 2003.

64 EISFELD, A.; BRIGGS, J. S. The J-and H-bands of organic dye aggregates. **Chemical Physics**, v. 324, n. 2, p. 376-384, 2006.

65 ŞİNOFOROĞLU, M.; GÜR, B.; ARIK, M.; ONGANER, Y.; MERAL, K. Graphene oxide sheets as a template for dye assembly: graphene oxide sheets induce H-aggregates of pyronin (Y) dye. **RSC Advances**, v. 3, n. 29, p. 11832-11838, 2013.

66 VALDES-AGUILERA, O.; NECKERS, D. C. Aggregation phenomena in xanthene dyes. **Accounts of Chemical Research**, v. 22, n. 5, p. 171-177, 1989.

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

68 SENTHILKUMAR, K.; PAUL, P.; SELVARAJU, C.; NATARAJAN, P. Preparation, characterization, and photophysical study of thiazine dyes within the nanotubes and nanocavities of silicate host: influence of titanium dioxide nanoparticle on the protonation and aggregation of dyes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 15, p. 7085-7094, 2010.

69 LAI, W. C.; DIXIT, N. S.; MACKAY, R. A. Formation of H aggregates of thionine dye in water. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 22, p. 5364-5368, 1984.

70 BUSBY, M.; BLUM, C.; TIBBEN, M.; FIBIKAR, S.; CALZAFERRI, G.; SUBRAMANIAM, V.; DE COLA, L. Time, space, and spectrally resolved studies on J-aggregate interactions in zeolite L nanochannels. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 33, p. 10970-10976, 2008.

71 GARCÍA, R.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, V.; SOLA LLANO, R.; LÓPEZ-ARBELOA, I.; PÉREZ-PARIENTE, J. One-dimensional antenna systems by crystallization inclusion of dyes (one-pot synthesis) within zeolitic MgAPO-36 nanochannels. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 45, p. 24063-24070, 2013.

72 LAI, W. C.; DIXIT, N. S.; MACKAY, R. A. Formation of H aggregates of thionine dye in water. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 88, n. 22, p. 5364-5368, 1984.

73 MACCHI, G.; BOTTA, C.; CALZAFERRI, G.; CATTI, M.; CORNIL, J.; GIERSCHNER, J.; TUBINO, R. Weak forces at work in dye-loaded zeolite materials: spectroscopic investigation on cation–sulfur interactions. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 11, p. 2599-2605, 2010.

74 SENTHILKUMAR, K.; PAUL, P.; SELVARAJU, C.; NATARAJAN, P. Preparation, characterization, and photophysical study of thiazine dyes within the nanotubes and nanocavities of silicate host: influence of titanium dioxide nanoparticle on the protonation and aggregation of dyes. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 15, p. 7085-7094, 2010.

75 JOCKUSCH, S.; LEE, D.; TURRO, N. J.; LEONARD, E. F. Photo-induced inactivation of viruses: adsorption of methylene blue, thionine, and thiopyronine on Qbeta bacteriophage. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 93, n. 15, p. 7446-7451, 1996.

76 SUMIDA, D. S.; FAN, T. Y. Effect of radiation trapping on fluorescence lifetime and emission cross section measurements in solid-state laser media. **Optics Letters**, v. 19, n. 17, p. 1343-1345, 1994.

77 TOCI, G.; PIRRI, A.; ALDERIGHI, D.; VANNINI, M. Measurement of upper level lifetime in presence of radiation trapping: A revisitation of the pinhole method. **Laser Physics**, v. 22, n. 12, p. 1787-1792, 2012.

78 YATSKOU, M. M.; MEYER, M.; HUBER, S.; PFENNIGER, M.; CALZAFERRI, G. Electronic excitation energy migration in a photonic dye-zeolite antenna. **ChemPhysChem**, v. 4, n. 6, p. 567-587, 2003.

79 TURRO, N. J.; RAMAMURTHY, V.; SCAIANO, J. C. **Principles of molecular photochemistry**: an introduction. Sausalito: University Science Books, 2009. 495 p.

80 LUTKOUSKAYA, K.; CALZAFERRI, G. Transfer of electronic excitation energy between randomly mixed dye molecules in the channels of zeolite L. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 11, p. 5633-5638, 2006.

81 PFENNIGER, M.; CALZAFERRI, G. Intrazeolite diffusion kinetics of dye molecules in the nanochannels of zeolite L, monitored by energy transfer. **ChemPhysChem**, v. 1, n. 4, p. 211-217, 2000.

82 DEVAUX, A.; CALZAFERRI, G. Manipulation of energy transfer processes in nanochannels. **International Journal of Photoenergy**, v. 2009, p. 1-9, 2010.