INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO "*STRICTO-SENSU*"
EM ENGENHARIA MECÂNICA

CARLOS ALBERTO MITIO HIRANO

PROPRIEDADES DE METALOCARBOXIFTALOCIANINAS IMOBILIZADAS EM CAULINITA

SÃO PAULO
2018

CARLOS ALBERTO MITIO HIRANO

PROPRIEDADES DE METALOCARBOXIFTALOCIANINAS IMOBILIZADAS EM CAULINITA

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto Federal de São Paulo para a obtenção do Título de Mestre em Engenharia Mecânica

Orientador:
Prof. Dr. Paulo Sergio Calefi

Co-Orientador:
Prof. Dr. Anderson Orzari Ribeiro

Coordenador curso:
Prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos

SÃO PAULO
2018

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

MESTRADO ACADÊMICO EM ENGENHARIA MECÂNICA

"PROPRIEDADES DE METALOCARBOXYFTALOCIANINAS IMOBILIZADAS EM CAULINITA"

Autor: Carlos Alberto Mitio Hirano

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sergio Calefi

Coorientador: Prof. Dr. Anderson Orzari Ribeiro

A banca examinadora composta pelos membros abaixo aprovou essa dissertação:

Prof. Dr. Paulo Sergio Calefi
IFSP – SRT

Prof. Dr. Francisco Batista do Nascimento
UFABC

Prof. Dr. Givanildo Alves dos Santos
IFSP – SPO

São Paulo, 01 de março de 2018

Catalogação na fonte
Biblioteca Francisco Montojos - IFSP Campus São Paulo
Dados fornecidos pelo(a) autor(a)

H668p Hirano, Carlos Alberto Mitio
Propriedades de metalocarboxiftalocianinas imobilizadas em caulinita / Carlos Alberto Mitio Hirano. São Paulo: [s.n.], 2018.
82 f.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Sergio Calefi
Co-orientador: Prof. Dr. Anderson Orzari Ribeiro

Dissertação (Mestrado Acadêmico em Engenharia Mecânica) - Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, IFSP, 2018.

1. Ftalocianinas. 2. Metaloftalocianinas. 3. Caulim. 4. Imobilização. 5. Síntese. I. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo II. Título.

CDD 620.1

As minhas filhas Juliana e Natália, pelo tempo que deixamos de estar juntos.

Ao meu pai, Torio (in memorium), a ele todos os créditos.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pelas oportunidades oferecidas e pelo amparo em todos os momentos.

Aos meus pais Torio Hirano (in memorium) e Kimiko Tominaga Hirano e as minhas filhas: Juliana e Natália e a minha esposa Jucélia que estiveram junto de mim, me apoiando em todos os sentidos nas horas que precisei, dando-me sempre atenção e incentivo para realização deste trabalho.

À Universidade Federal do ABC pelos recursos oferecidos e a Coordenação do LACOMB-Laboratório de Compostos Bioativos.

Ao Prof. Dr. Paulo Sergio Calefi pela orientação, atenção, paciência, confiança, amizade e pelos conhecimentos transmitidos.

Ao Prof. Dr. Anderson Orzari Ribeiro da UFABC-Universidade Federal do ABC de Santo André por permitir o acesso aos equipamentos para obtenção dos dados fotoquímicos e fotofísicos.

Em especial, ao aluno de Doutorado, Charles Biral Silva pelo apoio e ajuda no laboratório (LACOMB) e a Prof. Dra. Cintia Gonçalves M. da Silva do IFSP-Instituto Federal de São Paulo, pela dedicação nas correções e orientações neste período de aprendizado.

Enfim, meus sinceros agradecimentos a todos que me auxiliaram esta trajetória.

“A educação é a arma mais poderosa que você pode usar para mudar o mundo”

Nelson Mandela.

RESUMO

PROPRIEDADES DE METALOCARBOXIFTALOCIANINAS IMOBILIZADAS EM CAULINITA

Avaliar a funcionalização e as propriedades da caulinita sintética de uma metaloftalocianina (MPc) a partir da caulinita. As ftalocianinas são macrociclos aromáticos e possuem um extenso sistema planar conjugado de 18 elétrons π. Além destas características que as tornam de grande interesse, as ftalocianinas ainda podem acomodar cerca de 70 tipos de íons metálicos no centro do macrociclo, sendo chamadas de metaloftalocianinas. Que apresentam propriedades químicas e físicas únicas, resultando em uma gama de aplicações como, por exemplos fotocatálise, terapia fotodinâmica (TFD), óptica não linear e materiais semicondutores. A caulinita é uma matriz inorgânica muito empregada para obtenção de materiais híbridos por apresentar resistência térmica e química, e a possibilidade de promover a funcionalização para seguida imobilização de macromoléculas. Com o propósito de amenizar essas propriedades de agregação, com o objetivo de estudar a imobilização de carboxiftalocianinas em caulinita funcionalizada com tris (hidroximetil)aminometano (KaTRIS), obtendo um novo material híbrido. Os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV) e na região do ultravioleta e do visível (UV-Vis), análise térmica (TG/DTG), microscopia eletrônica de transmissão (MET).

Palavra-chave: ftalocianinas; metaloftalocianinas; caulim; imobilização; síntese;

ABSTRACT

PROPERTIES OF METALOCARBOXYFTALOCYANINS PROPERTIES IN CAULINITE

To evaluate the functionalization and properties of synthetic kaolinite of a metallophthalocyanine (MPc) from kaolinite. Phthalocyanines are aromatic macrocycles and have an extensive conjugated planar system of 18 π electrons. Besides these characteristics that make them of great interest, the phthalocyanines can still accommodate about 70 types of metallic ions in the center of the macrocycle, being called metalophthalocyanines. They have unique chemical and physical properties, resulting in a range of applications such as photocatalysis, photodynamic therapy (PDT), non-linear optics and semiconductor materials. The kaolinite is an inorganic matrix widely used to obtain hybrid materials due to thermal and chemical resistance, and the possibility of promoting functionalisation and subsequent immobilization of macromolecules. With the purpose of minimizing the aggregation properties, the objective was to study the immobilization of carboxyphthalocyanines in kaolinite functionalized with tris (hydroxymethyl) aminomethane (KaTRIS), obtaining a new hybrid material. The obtained materials were characterized by absorption spectroscopy in the infrared (IR) region and in the ultraviolet and visible region (UV-Vis), thermal analysis (TG / DTG), transmission electron microscopy (TEM).

Key words: immobilization, metalophthalocyanine; phthalocyanines; kaolin;

LISTA DE SÍMBOLOS, ABREVIAÇÕES E SIGLAS

λ	Comprimento de onda
$\Delta\lambda$	Deslocamento de Stokes
ε	Coeficiente de absorção molar
π	Ligação Pi
ψ	Função de Onda
τ	Tempo de Vida
Φ_F	Eficiência quântica de fluorescência
h	Constante de Planck
I	Intensidade de luz irradiada
I_o	Intensidade de luz monocromática incidente
I_F	Intensidade de fluorescência
I_T	Intensidade de luz transmitida
l	Caminho óptico
$^1O_2$	Oxigênio singlete
$^3O_2$	Oxigênio triplete
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
CoPc	Ftalocianina de cobalto
CuPc	Ftalocianina de cobre
DMAE	Dimetilaminoetanol
DMSO	Sulfóxido de dimetilo ou Dimetilsulfóxido
ICTAC	Confederação Internacional de Análise Térmica e Calorimetria (*International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry*)
IV	Infravermelho
IR	Radiação infravermelho
IRF	Função de Respostas (*Instrument Response Function*)
IUPAC	*International Union of Pure and Applied Chemistry*
FTIR	Espectroscopia no Infravermelho
KaTRIS	Caulinita com tris (hidroximetil)
M	Metal
MET	Microscopia eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
MO	Microscopia Óptica
MPc	Metaloftalocianina
Pc	Ftalocianina
PcTcFe	Tetracarboxi ftalocianinas de Ferro
PcTcPt	Tetracarboxi ftalocianinas de Platina
TCSPC	Técnica de tempo correlacionado de contagem de único fóton (*Time Correlated Single Photon Counting Setup*)
TFD	Terapia Fotodinâmica
THF	Tetrahidrofurano
UV-Vis	Ultravioleta-Visível

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Representação estrutural: (a) ftalocianina base livre e a (b) metaloftalocianinas (M=metal) 17
Figura 2 – Exemplos de estrutura molecular: (a) Ftalocianina de Cobre (CuPc), (b) Ftalocianina Cobalto (CoPc), (c) Tetra-carboxi-phthalocyanine-zinco (TcPcZn),(d) Ftalocianina Platina (PtPc) e (e) Ftalocianina de Ferro (FePc) 17
Figura 3 – Equipamento de Micro-ondas (CEM Discovery)..... 18
Figura 4 – Representação da síntese de micro-ondas da metilftalocianinas 19
Figura 5 – Representação da síntese de micro-ondas da Ftalocianina de Cobre (CuPc) 19
Figura 6 – (a) Estrutura molecular da ftalocianina e (b) amostra da ftalocianina 22
Figura 7 – Representação da (a) aplicação do fármaco fotossensibilizador (FS), (b) retenção do FS no tecido doente (c) ativação do FS por irradiação de luz (d) destruição do tecido doente 23
Figura 8 – Representação esquemática de um corte de tecido humano e o percentual de 24
Figura 9 – Representação diagrama Jablonski após excitação do fotossensibilizador..... 24
Figura 10 – Mecanismo resumo Representação diagrama Jablonski 25
Figura 11 – Precursores usados na síntese de ftalocianinas 26
Figura 12 – Amostra de uma porção Caulim 26
Figura 13 - (a)Estrutura idealizada da caulinita e (b)representação das ligações de hidrogênio.....28
Figura 14 - Representação da funcionalização da caulinita (KaTRIS).....29
Figura 15 – Ilustração do espectro visível..... 31
Figura 16 – (a) Ilustração da Banda Soret e (b) Espectro típico UV-vis de uma ftalocianina..... 32
Figura 17 – Esquema da diminuição da potência radiante de uma radiação monocromática após atravessar uma *cubeta* de largura *l* contendo a solução com uma concentração *c* no componente em estudo e uma coeficiente de absorção molar característica ε..... 33
Figura 18 – Modelo do gráfico do Tempo de vida..... 35
Figura 19 – Deslocamento Stokes 36
Figura 20 – Curva teórica da decomposição térmica de um material..... 39
Figura 21 – Curva teórica da decomposição térmica de um material TGA e DTG 39
Figura 22 – Tipos de eventos térmicos registrados pelo DSC..... 40
Figura 23 – Diagramas esquemáticos de espectrofotômetros 42
Figura 24 – Esquema geral TEM (modelos analíticos) 44
Figura 25 – Diagrama esquemático de um fluorímetro de contagem de fóton único (Valeur, 2001) ... 45
Figura 26 – Espectro de absorção e emissão de fluorescência do composto TcPcPt..... 49
Figura 27 – Espectro de absorção e emissão de fluorescência do composto TcPcFe 50
Figura 28 – Espectros de absorção na região do ultravioleta visível da amostra PcTcPt, PcTcPt_KaTRIS, PcTcFe e PcTcFe_KaTRIS ..... .51
Figura 29 – (a) As curvas das amostras metalocarboxiftalocianas de Platina (PcTcPt) e Ferro (PcTcFe) e (b) as curvas das amostras metalocarboxiftalocianinas de Platina com caulinita (PcTcPt-KaTRIS) e Ferro com caulinita (PcTcFe-KaTRIS)... 52

Figura 30 – Curvas de decaimento para (a) PcTcPt e (b) PcTcPt_KaTRIS, obtidas com as. 53
Figura 31 – Curvas de decaimento para (a) PcTcFe e (b) PcTcFe_KaTRIS, obtidas com as excitações em 635 nm e taxas de repetição 80MHz. 54
Figura 32 – O gráfico da Figura apresenta as curvas TGA(verde) e DTG(azul) das amostras metalocarboxiftalocianas com caulinita de Ferro (PcTcFe-KaTRIS). 57
Figura 33 – O gráfico da Figura apresenta as curvas TGA(verde) e DTG(azul) das amostras metalocarboxiftalocianas com caulinita de Platina (PcTcPt-KaTRIS). 58
Figura 34 – As curvas de sobreposição de TGA das amostras metalocarboxiftalocianas. 59
Figura 35 – Curvas de DSC da amostra PcTcFe_KaTRIS ..... .60
Figura 36 – Curvas de DSC da amostra PcTcPt_KaTRIS 61
Figura 37 – As curvas de sobreposição de DSC das amostras metalocarboxiftalocianas Fe e Pt 62
Figura 38 - Representação o espectro de absorção na região do infravermelho da caulinita funcionalizada com TRIS (KaTRIS) e da caulinita purificada (Ka) 63
Figura 39 – Espectros no infravermelho das amostras metalocarboxiftalocianas PcTcFe-KaTRIS.. 63
Figura 40 – Espectros no infravermelho das amostras metalocarboxiftalocianas PcTcPt-KaTRIS... 64
Figura 41 – Comparação entre os espectros no Infravermelho das amostras 65
Figura 42 - a) Amostra no banho de ultrassom; b) Amostra no grid.....67
Figura 43 - Micrografias da amostra PcTcFe-KaTRIS e PcTcPt-KaTRIS 68

LISTA DE TABELA

Tabela 1 – Frequência de absorção de alguns grupos funcionais.....36
Tabela 2 - Tempo de Vida de fluorescência PcTcPt e com caulinita.....55
Tabela 3 – Tempo de Vida de fluorescência PcTcFe e com caulinita.....55
Tabela 4 – Compara de valores entre os $\tau_{F(médio)}$ 55
Tabela 5 – Grupamento químicos presentes na amostra PcTcFe-KaTRIS 64
Tabela 6 – Grupamentos químicos presentes na amostra PcTcPt-KaTRIS 64

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO 16

1.1 Objetivo 20

2 REVISÃO DE LITERATURA 21

2.1 Ftalocianinas 21
2.2 Caulim 26
2.3 Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos a partir da caulinita 27
2.4 Conceitos básicos de espectroscopia 29
2.5 Espectroscopias de absorção e emissão no Ultravioleta-Visível (UV-Vis) 30
2.6 Banda de Soret 31
2.7 Espectro de Absorção: Lei de Beer-Lambert 32
2.8 Tempo de Vida (τ_F) 35
2.9 Deslocamento de Stokes 36
2.10 Análise Termogravimétrica (TGA) 37
2.11 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) 39
2.12 Análise por infravermelho (IV) 41
2.13 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) 43

3 MÉTODO EXPERIMENTAL 45

3.1 EQUIPAMENTOS 45
3.2 Materiais 47
3.2.1 Síntese da ftalocianinas 47
3.3 Imobilização da tetracarboxi-ftalocianinas de Platina com caulinita (PcTcPt_KaTRIS) e a Imobilização da tetracarboxi-ftalocianinas de Ferro com caulinita (PcTcFe_KaTRIS) 48

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES 49

4.1 Espectro de fluorescência 49
4.2 Espetroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível para as soluções de PcTcPt e PcTcPt_KaTRIS, PcTcFe e PcTcFe_KaTRIS 50
4.3 Técnicas de Caracterização Ópticas 53
4.3.1 Tempo de Vida 55

4.4 Análise por termogravimetria (tga) para as soluções de PcTcFe_KaTRIS e PcTcPt_KaTRIS 56
4.4.1 Procedimentos Aplicados 56
4.4.2 Resultados: TGA (PcTcFe-KaTRIS) 56
4.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) para as soluções de PcTcFe_KaTRIS E PcTcPt_KaTRIS 59
4.5.1 Procedimentos Aplicados 59
4.5.2 Resultados: DSC (PcTcFe-KaTRIS) 60
4.5.3 Resultados: DSC (PcTcPt-KaTRIS) 61
4.5.4 Curvas de sobreposição DSC das amostras de PcTcPt_KaTRIS e PcTcFe_KaTRIS 62
4.6 Infravermelho (IV) 62
4.6.1 Resultados da análise 62
4.6.2 Comparação entre os espectros no infravermelho das amostras de PcTcPt_KaTRIS e PcTcFe_KaTRIS 65
4.6.3 Resultados: Comparação entre os espectros no infravermelho das amostras 65
4.7 Microscopia eletrônica de transmissão (MET) 66
4.7.1 - Procedimentos Aplicados 66
4.7.2 Resultados da análise MET 67
5 CONCLUSÃO 70
6 REFERÊNCIAS 72
ANEXO 1 – TABELA DE VIDA DO COMPOSTO PCTCPT-KATRIS 79
ANEXO 2 – TABELA DE VIDA DO COMPOSTO PCTCFE-KATRIS 80
ANEXO 3 – GRÁFICO DECAIMENTO DO COMPOSTO PCTCPT-KATRIS 81
ANEXO 4 – GRÁFICO DECAIMENTO DO COMPOSTO PCTCFE-KATRIS 82

1. INTRODUÇÃO

Dentre as diversas áreas de estudos em Química, Física, a Física Atômica e Molecular, estudos são feitos envolvendo, por exemplo, a compreensão de estruturas moleculares, ligações químicas, reações químicas, da interação entre as moléculas e as radiações. Para isso utilizam-se conhecimentos de Física como a Mecânica Quântica, Eletromagnetismo, Mecânica entre outras. Apesar de as teorias envolvidas nestes conhecimentos estarem bem estabelecidas dentro da Física, existe uma grande complexidade na interação entre átomos e moléculas, bem como no tratamento teórico para lidar com essas interações.

Por meio do estudo da estrutura eletrônica de um sistema molecular é possível entender, calcular e prever inúmeras propriedades, como reatividade, propriedades elétricas, mecanismo de reação, dentre outras.

Atualmente, a crescente procura por novos materiais que possam ser modificados a nível molecular tem sido objeto de numerosa pesquisa no mundo inteiro e uma grande atenção foi dada ao uso de semicondutores e condutores orgânicos na construção de dispositivos eletrônicos, pois com estes materiais é possível obter propriedades únicas de grandes interesses tecnológicos e farmacológico.

Dentre a classe de compostos orgânicos existentes, as ftalocianinas metálicas (MPc's) são bem conhecidas pela alta estabilidade térmica e química, pelas propriedades semicondutoras que podem ser alteradas pela adsorção, habilidade em formar filmes finos bem ordenados com dimensões manométricas e pela larga faixa de absorção dentro da região visível.

As ftalocianinas são muitos versáteis e possuem propriedades eletrônicas únicas que possibilitam um grande números de aplicações em diversas áreas, como por exemplo em células solares [1]-[3], dispositivos de armazenamento óptico [4]-[6], displays eletrocrômicos [7], cristal líquido [8], eletrofotografia [9] e terapia fotodinâmica (TFD) [10]-[12]. O interesse em TFD cresceu muito nos últimos anos, uma vez que este tipo de terapia pode ser usado no tratamento de doenças de pele [13] além dos diversos tipos de cânceres, como de pulmão, bexiga, esôfago e câncer cervical [12].

As ftalocianinas possuem propriedade que permite que o hidrogênio da cavidade central do macrociclo sejam substituídos por alguns metais, dando origem as metaloftalocianinas (MPc) (Figura 1).

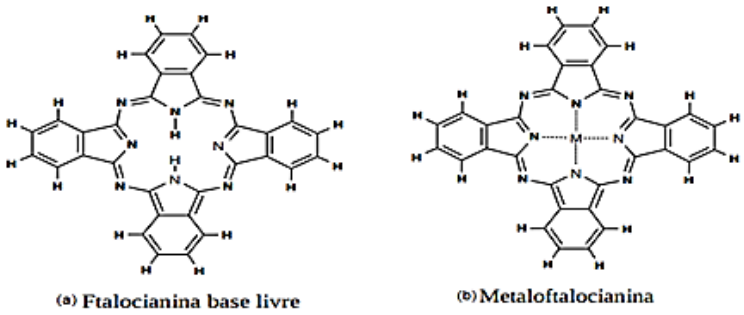


Figura 1 – Representação estrutural: (a) ftalocianina base livre e a (b) metaloftalocianinas (M=metal)
Fonte: do autor

As metaloftalocianinas (M= Cr^{+2}, Mn^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2}, Co^{+2}, Zn^{+2}, Pt^{+2} e Fe^{+2}), podem ser utilizadas em uma variedade de aplicações. Para cada uma delas, diferentes propriedades podem ser estudadas, incluindo propriedades eletrônicas, térmicas e fotofísicas. Suas propriedades estão diretamente relacionadas ao íon metálico que está no centro do macrociclo, onde os metais podem proporcionar diferentes distribuição de carga dos orbitais moleculares π presentes, gerando uma gama de mudanças em sua estrutura, proporcionando diversas aplicações de metaloftalocianias, como alguns exemplos dispostos na Figura 2.

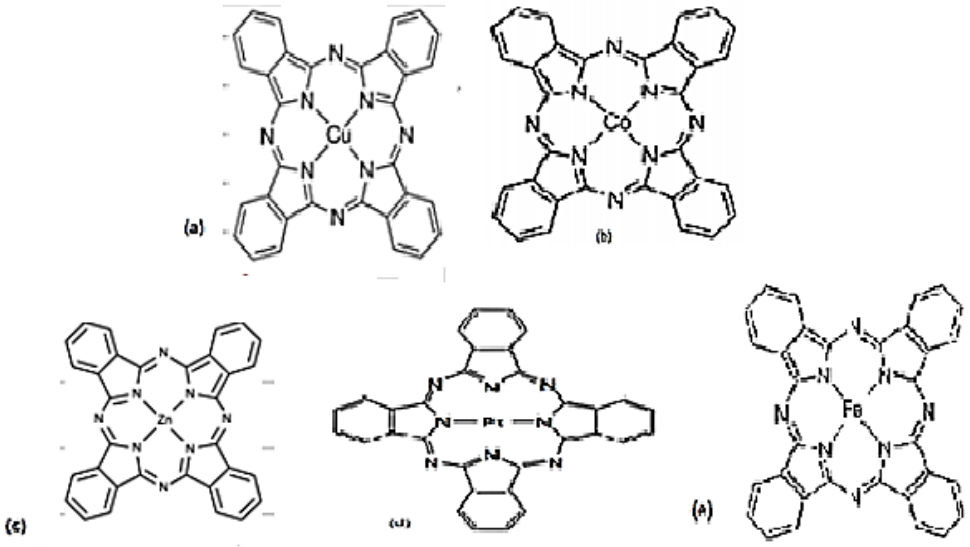


Figura 2 – Exemplos de estrutura molecular: (a) Ftalocianina de Cobre (CuPc), (b) Ftalocianina Cobalto (CoPc), (c) Ftalocianina de Zinco (PcZn),(d) Ftalocianina Platina (PtPc) e (e) Ftalocianina de Ferro (FePc). Fonte: do autor

A síntese convencional de MPcs requer tempo de reação longo e alta temperatura. Estes compostos são normalmente preparados por aquecimento de sais metálicos e ureia com anidrido ftálico, ftalimida ou ftalonitrilo em solventes de elevado ponto de ebulição tais como nitrobenzeno, cloro-ftlaleno durante horas. Além disso, a transferência de calor depende da condutividade térmica dos materiais envolvidos, como por exemplo, vidro e óleo.

O aquecimento dielétrico de micro-ondas para reações sem solventes é utilizado cada vez mais na síntese orgânica e inorgânica [14]. As reações isentas de solventes no aquecimento por micro-ondas têm diversas vantagens, tais como: redução do tempo de reação, baixa custo, baixa poluição e processo muito simplificado e no manuseio. [15]

A tecnologia micro-ondas (Figura 3) é um método verde para síntese devido a sua alta eficiência e aquecimento homogêneo do meio reacional e, portanto, possui diversas vantagens em relação a síntese convencional.

Figura 3 – Equipamento de Micro-ondas (CEM Discovery)
Fonte: Localizado no Laboratorio Lacomb-UFABC

A primeira síntese de MPc sob irradiação de micro-ondas foi mencionada por A. Shabaani em 1998. A síntese (Figura 4) foi realizada com um equipamento micro-ondas para uso doméstico, sem controle na temperatura, usando como materiais da

partida um sal metálico, ureia, molibdato de amônio como catalisador e anidrido ftálico como percussor da metaloftalocianina [16].

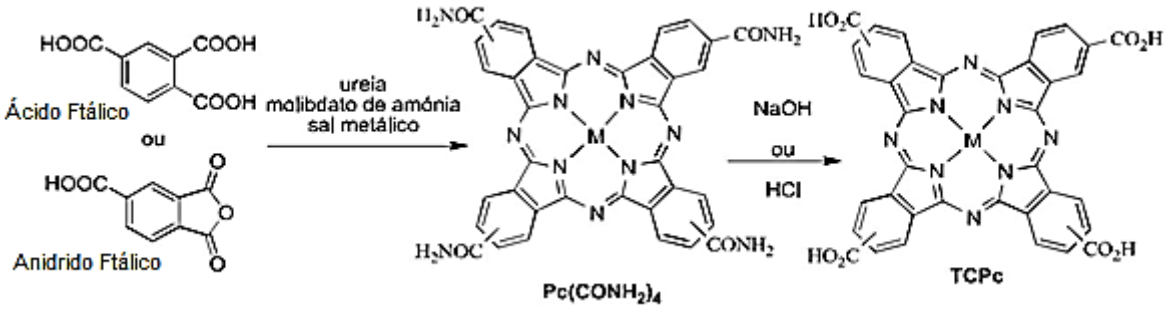


Figura 4 – Representação da síntese de micro-ondas da metaloftalocianinas
Fonte: do autor

A ftalocianina de cobre (CuPc) (Figura 5), por exemplo, tem sido destacada como material fotossensível utilizado na fabricação de discos graváveis como CD-R, CD-RW, DVD-R ou DVD-RW, sensores químicos, células solares, fotovoltaicas, cristais líquidos, polímeros condutores, entre outras.

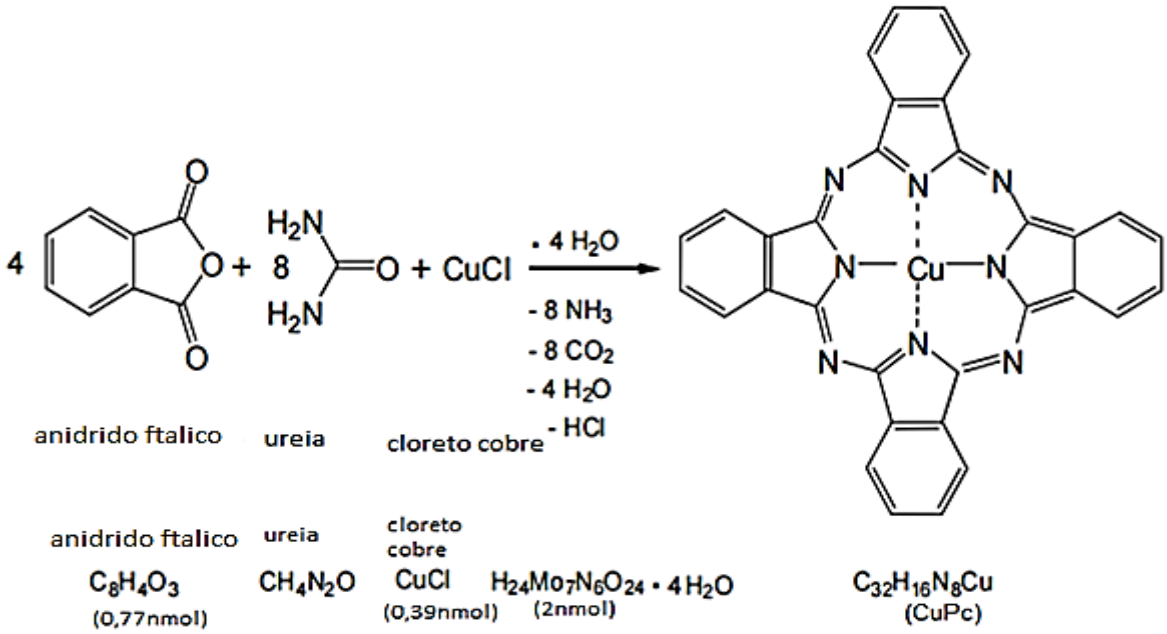


Figura 5 – Representação da síntese de micro-ondas da Ftalocianina de Cobre (CuPc)
Fonte: do autor

Nos últimos anos, o interesse em derivados de ftalocianina foi estimulado por uma atividade fotoquímica promissora que pode ser aplicada em atividades fotodinâmica e outras aplicações médicas.

A caracterização morfológica e elétrica dos ftalocianinas, consiste num composto orgânico de fórmula $C_{32}H_{18}N_8$, cuja estrutura inclui um anel constituído por 8 átomos de nitrogênio e 8 de carbono unidos mediante ligações duplas conjugadas.

Esta molécula possui no centro do anel dois átomos de hidrogênio, ligados a nitrogênio pertencentes às aminas (composto químicos orgânicos nitrogenados).

1.1 Objetivo

Devido ás diversas aplicabilidades das metalocarboxiftalocianinas aliadas às propriedades da caulinita, o presente trabalho teve como objetivo sintetizar a imobilização de metaloftalocianinas em uma caulinita aminomodificada. Os objetivos específicos neste trabalho foram:

a) Obter uma matriz híbrida a partir da caulinita funcionalizada com tris(hidroximetil)aminometano;
b) Imobilizar de metalocarboxiftalocianinas de Fe^{+2} (Ferro II) e Pt^{+2} (Platina II) na caulinita funcionalizada e comparar suas propriedades, visando a melhoria das propriedades fotoquímicas destes compostos obtendo um novo material para as mais diversas aplicações;

Os avanços na síntese de materiais orgânicos-inorgânicos híbridos representam uma possibilidade para o desenvolvimento de materiais novos e interessantes que podem ser utilizados em várias áreas científicas e tecnológicas, que são a justificativa para a realização deste trabalho.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Ftalocianinas

A ftalocianina foi acidentalmente descoberta em 1907, quando Braum & Techerniac conduziram uma experiência, quando uma solução de 2-cianobenzamida foi aquecida, fornecendo um composto escuro e insolúvel ao qual foi dada pouca atenção. Em 1928, uma empresa escocesa chamada Scottish Dye Works preparava rotineiramente ftalimida a partir de uma mistura de anidrido ftálico (($C_6H_4(CO)_2$) – composto orgânico e perceberam que o produto formado era constantemente contaminado por uma substância de cor azul-escuro altamente insolúvel e termicamente estável.

Este composto, em 1933, veio a ser chamado de ftalocianina, cujo nome de *phthalo* (anidrido ftálico) e *cyanine* (azul) [15].

Sua estabilidade química e térmica e seu caráter semicondutor tornam as ftalocianinas materiais promissores para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos. A imobilização deste material por meio da técnica de automontagem tem proporcionado, nos últimos anos, uma nova alternativa de arquitetura e de interação molecular, principalmente entre analíticos e transdutores na área de sensores.

Além de serem versáteis isoladamente, as ftalocianinas são moléculas extremamente modificáveis, o que aumenta consideravelmente a gama de aplicações desta categoria de materiais. As quatro subdivisões simétricas da molécula original podem ser estendidas a partir da adição de diferentes grupos, ou do próprio macrociclo que pode ser alterado para receber mais ou menos unidades isoindol (composto por um anel que forma a estrutura básica de outros compostos químicos, tais como a ftalocianinas).

As ftalocianinas (Figura 6) compõem uma classe de compostos de origem sintética em que o núcleo base é constituído por unidades de isoindol ligadas através de ligações de nitrogênio.

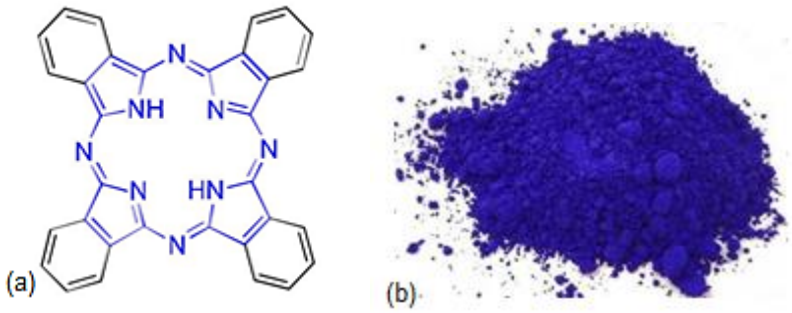


Figura 6 – (a) Estrutura molecular da ftalocianina e (b) amostra da ftalocianina
Fonte: do autor

As ftalocianinas livres de metais no interior de sua cavidade possuem de maneira geral uma simetria planar. Dependendo do estado de oxidação do metal introduzido no interior dos macrocíclicos com 18 elétrons π, a variação no raio atómico pode causar deformações na planaridade da molécula devido aos diferentes comprimentos de ligação entre o nitrogênio e o metal.

Diante dos graves efeitos colaterais e da eficiência limitada das terapias tradicionais para o tratamento de neoplasias (cirurgia, quimioterapia e radioterapia), alternativas estão sendo constantemente propostas na área de oncologia e dentre estas destaca-se a terapia fotodinâmica, uma modalidade clínica relativamente nova no tratamento do câncer [18].

O emprego de ftalocianinas metaladas em TFD-Terapia Fotodinâmica deve-se à habilidade de algumas dessas ftalocianinas serem eficientes fotossensibilizadores. Isso ocorre porque absorvem luz aprecialvelmente na região entre 650 a 700 nm (janela fototerapêutica), apresentando um coeficiente de absorvidade molar da ordem 10^5 $M^{-1}.cm^{-1}$.

TFD envolve a combinação simultânea de um corante não-tóxico conhecido como FS-fotossensibilizador, luz visível de determinado comprimento de onda a ser absorvido e oxigênio molecular, que juntos, levam à geração de espécies reativas de oxigênio resultando na destruição dos tecidos [19].

Ftalocianinas são estáveis, não-tóxicas, têm boa penetrabilidade nas membranas celulares tendendo a se localizar na região interna do tumor [20].

Esse tipo de terapia que está representado a seguir é um procedimento que envolve pelo menos quatro etapas (Figura 7).

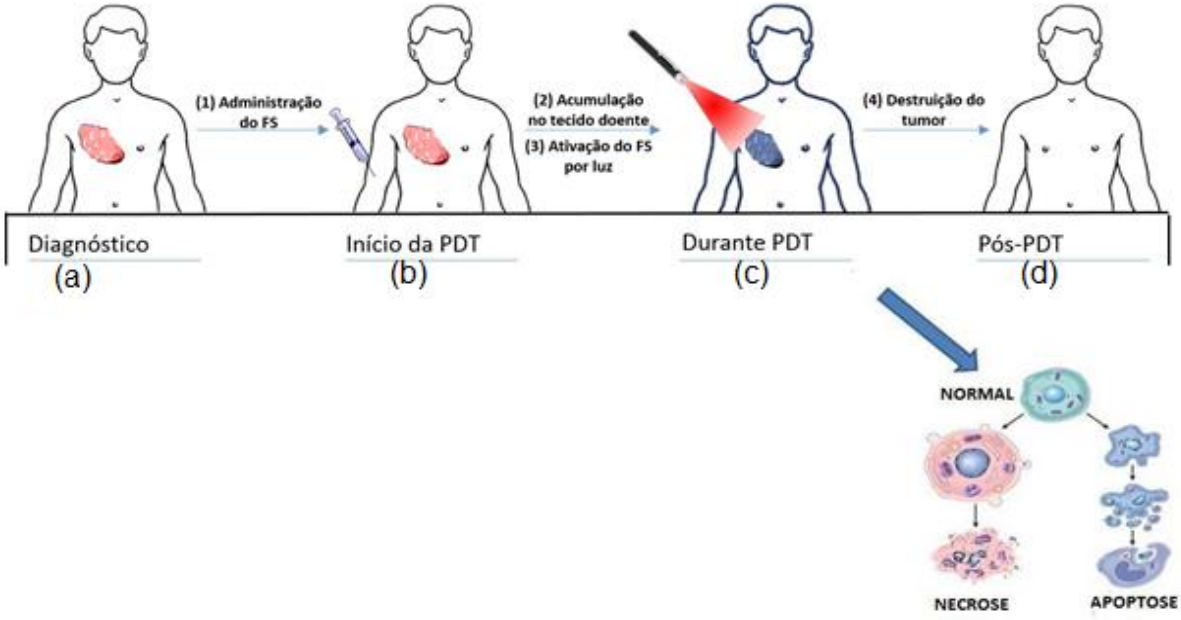


Figura 7 – Representação da (a) aplicação do fármaco fotossensibilizador (FS), (b) retenção do FS no tecido doente (c) ativação d FS por irradiação de luz (d) destruição do tecido doente
Fonte: Ref. [36] adpatado

O processo inicia com a fotossensibilização e o tratamento por TFD o fotossensibilizador ocorre geralmente por administração intravenosa ou cutânea de após a administrado, o fotossensibilizador acumula-se preferencialmente na região do tecido cancerígeno [21]. A região é irradiada com fonte de luz, no comprimento de onda de maior absorção do fotossensibilizador, iniciando as reações fotofísicas e fotoquímicas desejadas [22]. A incidência de luz com comprimento de onda específico por meio de um lazer na região, leva a excitação do fotossensibilizador a um estado eletrônico de maior energia, causando a morte celular por apoptose ou necrose.

Estas reações geram produtos fototóxidos danosos ao tecido cancerígeno ocasionando a morte das células. Com a vantagem da utilização da TFD tem-se alta taxa de seletividade de destruição do tecido cancerígeno e baixos efeitos colaterais quando comparados com os efeitos da quimioterapia, radioterapia ou da cirurgia [23], [24].

Além da escolha do fotossensibilizador com as propriedades ideais para o tratamento, a escolha do comprimento de onda de irradiação é de grande importância para uma boa eficiência da TFD. Na Figura 8, temos a representação da irradiação com comprimento na região do vermelho e do infravermelho (600-1200 nm) apresentam maior profundidade de penetração no tecido celular.

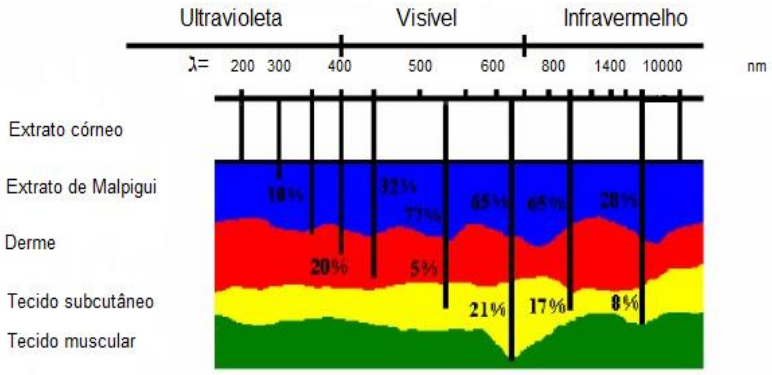


Figura 8 – Representação esquemática de um corte de tecido humano e o percentual de penetração de luz de diferentes comprimentos de onda.

Na Figura 9 e 10, é mostrado um diagrama/representação Jablonshi simplificado de uma molécula para dois estados eletrônicos (fundamental e excitado) que resume dentro de um modelo quântico.

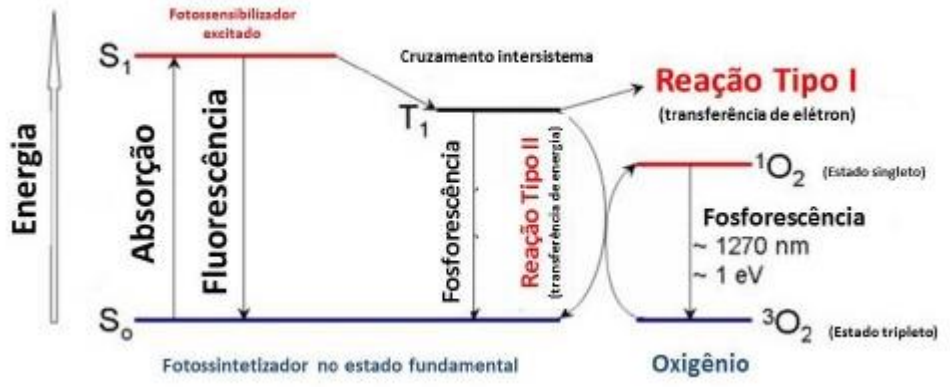


Figura 9 – Representação diagrama Jablonski após excitação do fotossensibilizador.
Fonte: Ref.[26]

Figura 10 - Mecanismo resumo Representação diagrama Jablonski

Os fotossensibilizadores são moléculas que absorvem radiação eletromagnética e transfere essa energia ou elétrons para outras moléculas, esse processo é a base da TFD. Inicialmente a irradiação do fotossensibilizador ocasiona a excitação deste para um estado excitado singelo. Neste estado excitado singelo ocorre à transição por cruzamento intersistema do fotossensibilizador excitado para o primeiro estado excitado tripleto, o qual pode desencadear dois tipos de reações, como representado na Figura 9. Na reação tipo I, o fotossensibilizador já no estado tripleto transfere elétrons para as moléculas vizinhas formando íons radicais, os quais ao reagirem com o oxigênio molecular (O_2) levam a produção de peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Na reação tipo II ocorre a transferência direta da energia não radiativa para o oxigênio que se encontra naturalmente no estado tripleto ($^3O_2$) [26] levando a formação de oxigênio singleto ($^1O_2$) que é altamente citotóxico e capaz de matar diretamente células neoplásticas por meio da indução de apoptose e/ou necrose [19].

Devido a essas propriedades particulares, as ftalocianinas despertaram interesse em outras áreas como também no campo da eletrônica na fabricação de semicondutores, polímeros, sistemas de armazenamento e cristais líquidos.

Atualmente, as ftalocianinas podem ser sintetizadas a partir de diversas rotas (Figura 11), empregando como precursores do ácido ftálico, ftalonitrilos, anidridos ftálicos, ftalimidas, o-cianobenzamidas e diiminoisoindolinas por meio da ciclomerização.

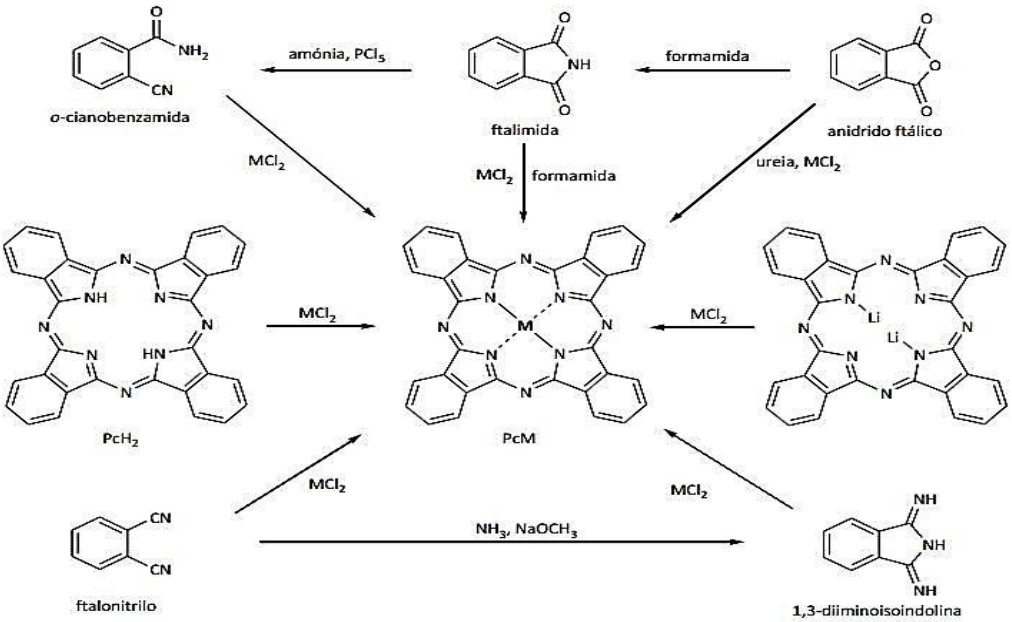


Figura 11 – Precursores usados na síntese de ftalocianinas
Fonte: Ref. [36]

2.2 Caulim

Caulim é o nome dado a um tipo de argila, de coloração branca, ou quase branca, devida ao baixo teor de ferro é composta principalmente pelo mineral caulinita de fórmula química $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. O caulim é um minério composto de silicatos hidratados de alumínio, como a caulinita e a haloisita, apresenta plasticidade e resistência mecânica a seco. É um dos seis minerais mais abundantes da crosta terrestre e ocorre a profundidades de até 10 metros e funde-se a 1.800°C.

Figura 12 – Amostra de uma porção Caulim
Fonte: Ref. [27]

O caulim tem muitas aplicações industriais e novos usos estão constantemente sendo pesquisados e desenvolvidos. É um mineral industrial de características especiais, porque é quimicamente inerte dentro de uma ampla faixa de pH; tem cor branca; apresenta ótimo poder de cobertura quando usado como pigmento ou como extensor em aplicações de cobertura e carga; é macio e pouco abrasivo; possui baixas condutividades de calor e eletricidade; e seu custo é mais baixo que a maioria dos materiais concorrentes.

As principais aplicações industriais do caulim incluem: cerâmicas, cargas para tintas, borrachas, plásticos e cobertura para papel, refratários e inseticidas, adubos químicos e outras aplicações.

Dada a relevância dos caulins para o setor cerâmico, a literatura científica apresenta uma série de trabalhos de avaliação das propriedades de caulins de diferentes regiões do mundo [28].

A estrutura da caulinita pode ser modificada com a inserção de moléculas orgânicas e inorgânicas entre suas lamelas, caracterizando assim uma reação de intercalação para a obtenção de materiais de interesse [29]. Além das características de ordem estrutural, complexos de caulinita intercalada com acetato de potássio, são amplamente estudados devido as suas características específicas em relação ao comportamento térmico, decomposição e tamanho da partícula [30].

2.3 Materiais Híbridos Orgânicos-Inorgânicos a partir da caulinita

A obtenção de materiais híbridos orgânico-inorgânicos através da funcionalização da caulinita ocorre por meio da condensação dos grupos aluminol (Al-OH) com grupos OH do composto que está sendo intercalados e assim na formação ligações covalente (Al-O-C).

Caulinita é única entre os argilominerais lamelares por possuir camadas assimétricas eletricamente neutras, tendo ânions OH^- de um lado e O^{2-} do outro lado das camadas 1:1. O caráter polar da camada e os grupos OH permitem a intercalação de moléculas orgânicas polares, por interação dipolo/dipolo, ou por ligação de hidrogênio. Os exemplos são moléculas pequenas como dimetilsulfóxido

(DMSO), hidrazina, uréia, cloreto de sódio, acetato de potássio e amidas, tais como formamida e N-metilformamida; a intercalação desses compostos é reversível e essas moléculas podem ser trocadas por água [13].

A estrutura idealizada da caulinita (Figura 13) se mantem coesa pelo compartilhamento de átomos de oxigênio comuns a ambas as folhas (T/O ou lamela) dando origem à estrutura da caulinita que possui fórmula mínima $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ [31].

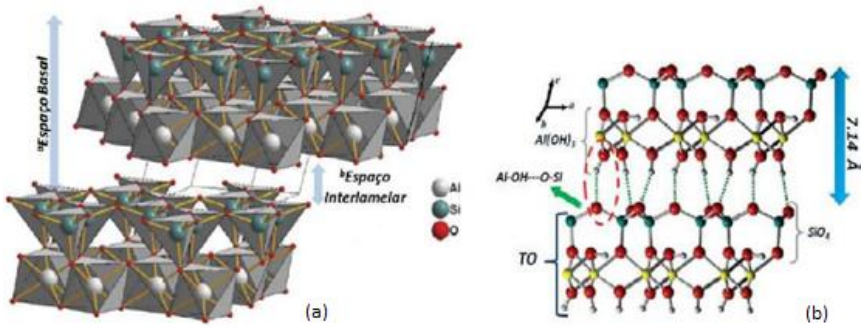


Figura 13 – (a)Estrutura idealizada da caulinita e (b)representação das ligações de hidrogênio
Fonte: Ref. [32].

Novas tecnologias envolvendo materiais híbridos representam um grande avanço e permitem melhorias e reformulações de uma infinidade de processos. Possibilitam também a substituição de materiais e métodos nocivos ao meio ambiente. O estudo das propriedades de materiais híbridos a partir de caulinita se justifica, devido ao baixo custo deste argilomineral e às aplicações industriais possíveis para os mesmos.

Funcionalização da Caulinita com TRIS (**Tris** é uma abreviação do composto orgânico conhecido como tris (hidroximetil) aminometano, com a fórmula $(HOCH_2)_3C\underline{N}H_2$). A purificação da caulinita realizada por decantação de uma suspensão deste argilomineral em água destilada, baseando-se na Lei de Stokes. A caulinita purificada (Ka), procederam-se às etapas para formação de caulinita intercalada com dimetilsulfóxido (Ka-DMSO). As etapas de purificação e intercalação da caulinita estão descritas na literatura [31]. A funcionalização da caulinita com TRIS, consiste em manter a caulinita intercalada com DMSO suspensa em TRIS (proporção molar TRIS/KaDMSO de 5:1) até a condensação do grupo hidroxila ao alumínol. O material híbrido foi denominado de KaTRIS.

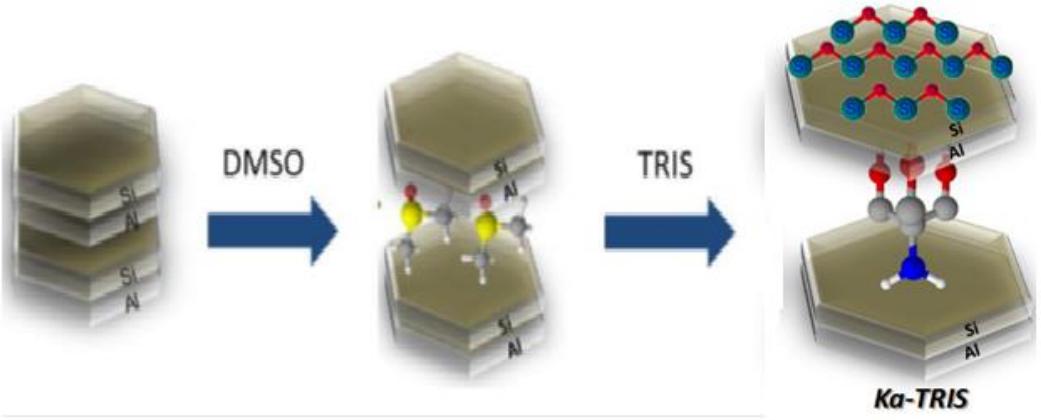


Figura 14- Representação da funcionalização da caulinita (KaTRIS)
Fonte: [32]

Os processos de modificação interlamelar da caulinita potencializa um enfraquecimento das interações entre as lamelas, facilitando assim a esfoliação/delaminação da caulinita. Esses processos são realizados em solventes apropriados e por métodos físico-químicos. Após a esfoliação/delaminação da caulinita há uma possível formação de tubos, proveniente do enovelamento das lamelas unitárias ou do conjunto de lamelas, o que agrega novas propriedades e uma gama de aplicações a esses materiais [33].

2.4 Conceitos básicos de espectroscopia

A espectroscopia é o estudo da interação da radiação com a matéria, consistindo na absorção, emissão ou espalhamento da radiação dos átomos ou moléculas. A luz é uma radiação eletromagnética, numa faixa restrita de comprimento de onda (~180 nm, ultravioleta, a ~900 nm, infravermelho). As ondas eletromagnéticas são caracterizadas por uma frequência (v) e um comprimento de onda (λ), sendo essas grandezas físicas relacionadas pela equação $c = \lambda.\nu$, em que c é a velocidade da luz (c=2,998.10^8 m/s) para um determinado meio.

As ondas eletromagnéticas possuem propriedades de partículas e se comportam como partículas (fótons) com energia bem definida E = h.v,

Em que h é a Constante de Planck (h=4.136.10^{-15} eV.s).

Portanto, uma radiação eletromagnética de comprimento de onda é formada de fótons com energia $E = h.c\ /\lambda$.

O estado de uma molécula é descrito por meio de uma função de onda ψ que depende, normalmente, das coordenadas espaciais, dos spins dos elétrons e núcleos, e dos campos externos. Esta função representa uma distribuição de probabilidade e o quadrado do seu módulo ($|\psi|^2$) representa uma densidade de probabilidade [34]. A mecânica quântica nos diz também que as energias que uma molécula pode assumir são discretas, e esses valores discretos de energia representam os níveis de energia da molécula. A distribuição espacial dos elétrons determina os níveis eletrônicos de energia, que podem ser desmembrados em níveis vibracionais, representando os modos de vibração da molécula, ainda há menores subdivisões chamadas de níveis rotacionais. Quando os valores de energia que a molécula assume são os menores possíveis, é dito que a mesma se encontra em seu estado fundamental, e qualquer outro estado com energia maior que este é chamado de estado excitado.

Quando uma molécula é irradiada, ela pode sair de seu estado fundamental até um estado excitado, desde que a energia da radiação corresponda à diferença entre o nível fundamental e o excitado em questão.

Na espectroscopia de absorção estamos interessados na quantidade de luz que a molécula absorveu em função do comprimento de onda, podemos por meio desta obter informações quantitativas e qualitativas sobre a amostra. Na espectroscopia de luminescência, o interesse está na emissão dos fótons quando a molécula, após relaxação, retorna ao seu estado fundamental.

2.5 Espectroscopias de absorção e emissão no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

A radiação UV não altera as características físico-químicas das células e a radiação do sol inclui em sua radiação, ondas de rádio, radiação infravermelho, luz visível, raios-x, raios gama, raios cósmicos e radiação ultravioleta. A radiação ultravioleta faz parte do espectro eletromagnético não visível (Figura 15).

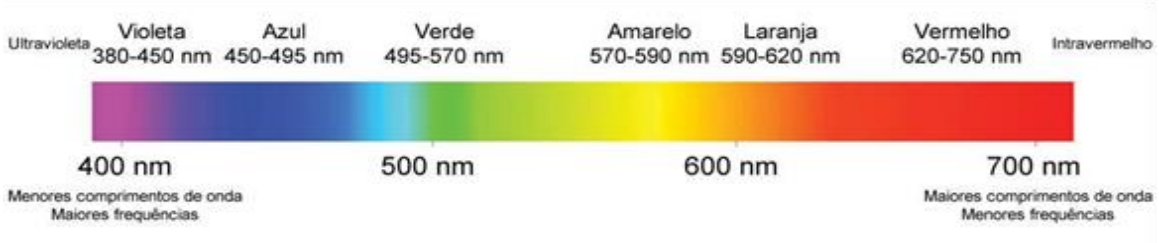


Figura 15 – Ilustração do espectro visível.

Geralmente, quando as moléculas absorvem radiação eletromagnética, esta radiação acaba sendo dissipada em forma de calor e a molécula volta ao seu estado fundamental, sendo que algumas moléculas absorvem energias mais intensas podem dissipar apenas parte dessas energias na forma de calor e voltar ao estado fundamental emitindo fóton de energia menor que aquela da radiação absorvida. Este mecanismo de emissão de fótons é chamado de fluorescência quando o decaimento da molécula ocorre a partir do estado excitado singleto (elétrons emparelhados) de menor energia.

2.6 Banda de Soret

A Banda de Soret pode ser dez vezes mais intensa que, a mais forte das bandas na região visível, é um pico intenso no comprimento de onda azul. Esta intensa banda de absorção eletrônica que se encontra nas faixas de 400 a 450 nm (banda de Soret, na região ultravioleta) e também por absorções de menor intensidade na região de aproximadamente 500 a 700 nm (Banda Q, na região visível) e foi descoberta por Jacques-Louis Soret (químico suíço) em 1987.

O espectro eletrônico das metaloftalocianinas na região do UV-Vis é caracterizado por bandas de absorção na região dos 350 e 700 nm. Estas bandas são atribuídas às transições da orbital π HOMO (Highest Occupied Molecular Orbital) para a orbital π* LUMO (Lowest Occupied Molecular Orbital) do anel conjugado do macrociclo.

O espectro experimental da H2-Ftalocianina em fase gasosa foi obtido e reportado em um trabalho de L. Edwards e M. Gouterman de 1970 [35]. Esse espectro é apresentado na Figura 16.

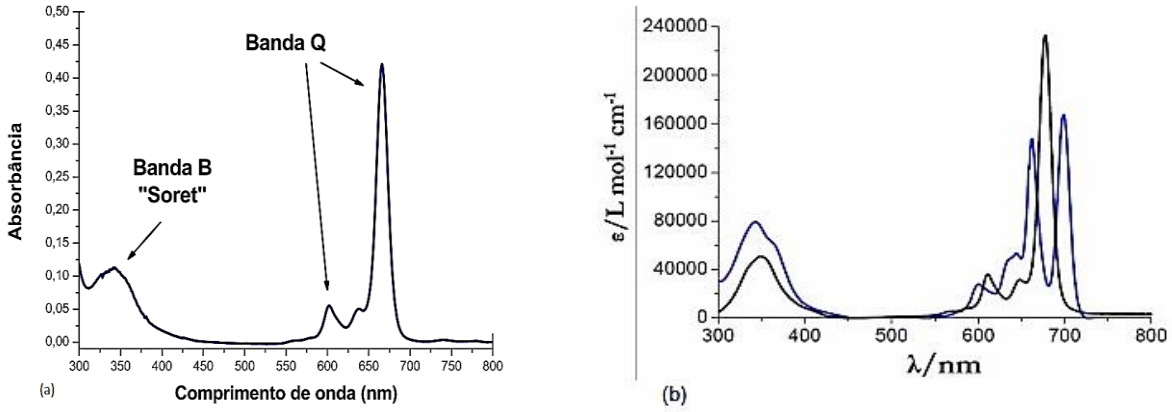


Figura 16 – (a) Ilustração da Banda Soret e (b) Espectro típico UV-vis de uma ftalocianina de base livre (azul) e de uma metaloftalocianina (preto).
Fonte: Ref.[36]

2.7 Espectro de Absorção: Lei de Beer-Lambert

A análise de elementos químicos, as estruturas internas dos compostos e o levantamento de dados físico-químicos da absorção, emissão e dispersão da interação da luz com as amostras são essenciais para descrever o comportamento e natureza dos compostos orgânicos [37].

Para que haja interação entre a luz incidente e a amostra deve haver ressonância. A radiação eletromagnética e as partículas da amostra devem ter a mesma frequência, e isto só é possível se a energia de excitação for maior que a fundamental levando às transições eletrônicas entre os níveis de energia [38].

A lei de Lambert–Beer (também designada por lei de Lambert–Beer–Bouguer) estabelece uma relação entre a absorvância (também chamada absorbância ou absorvência) de uma solução e a sua concentração, quando atravessada por uma radiação luminosa monocromática colimada (raios luminosos paralelos).

Essa lei diz que existe uma dependência logarítmica entre a transmissão (ou transmissividade), T da luz através de uma substância e o produto entre o coeficiente de absorção da substância, α, a distância que a luz percorre dentro de substância (caminho percorrido), l. O coeficiente de absorção pode ser escrito como um produto entre uma grandeza chamada de absorvidade molar dos absorvedores, ε, e a concentração, c. O coeficiente de absorção pode ser definido também como

um produto dentro de uma seção de absorção, σ, e a densidade numérica, N (partículas por unidade de volume) de absorvedores.

Para líquidos:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\alpha l} = 10^{-\varepsilon l c} \quad (1)$$

Para gases e sólidos:

$$T = \frac{I}{I_0} = e^{-\alpha' l} = e^{-\sigma l N} \quad (2)$$

Em que I_0 e I são a intensidade da radiação incidente e transmitida, respectivamente. Os valores das intensidades dependem ambos da frequência da luz incidente. A absorbância é definida como: (LEE, 1999) [39].

$$A(v) = \log(\frac{I_{0(v)}}{I_{(v)}}) \quad (3)$$

Lei de Lambert-Beer é traduzida pela seguinte expressão matemática:

$$A = \varepsilon l c = \alpha l \quad (4)$$

O referido coeficiente (ε) é uma medida da capacidade que uma espécie química tem de absorver a radiação, para um determinado comprimento de onda. Na Figura 17, é apresentado um esquema do princípio em que se baseia a lei de Lambert–Beer.

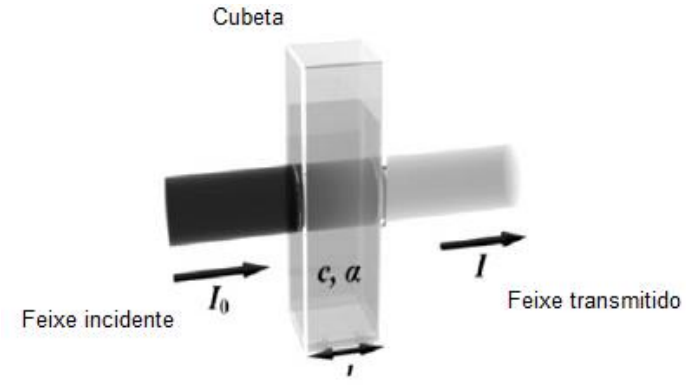


Figura 17 – Esquema da diminuição da potência radiante uma radiação monocromática após atravessar uma *cubeta* de largura *l* contendo a solução com uma concentração *c* no componente em estudo e uma coeficiente de absorção molar característica *ε*.

Esta lei foi descoberta pela primeira vez em 1729 pelo matemático, geofísico e astrônomo francês Pierre Bouguer (1698-1758). No seu trabalho em 1760, Lambert citou a descoberta de Bouguer e constatou que a fração de luz que é absorvida por uma amostra é independente da potência radiante incidente (I_0). Este fato é conhecido como Lei de Lambert, embora, na realidade, só seja verdadeira se I_0 for pequeno e se a extensão de outros fenómenos como a dispersão da luz ou reações fotoquímicas for desprezável. Só 92 anos depois é que a lei foi modificada de forma a incluir a concentração da solução na fórmula de cálculo. Essa modificação foi da autoria do físico e matemático alemão August Beer (1825-1863).

Para a correta utilização e aplicação da lei de Lambert-Beer, é necessário que estejam reunidos alguns pré-requisitos, nomeadamente:

- As partículas (átomos, moléculas ou íons) presentes em solução devem absorver a luz de forma independente entre si;
- O meio absorvente deve ser homogêneo (solução) e não dispersar a radiação;
- A radiação incidente deve estar colimada (raios paralelos entre si) e deve atravessar a mesma distância durante a qual interage com as partículas existentes em solução;
- A radiação deve ser monocromática, isto é, ser composta por apenas um comprimento de onda selecionado (normalmente, correspondente ao comprimento de onda para o qual a absorvância da espécie em estudo é máxima);
- O fluxo da radiação incidente não pode induzir processos que impliquem a desestabilização dos átomos, moléculas ou íons, como por exemplo excitação eletrônica que dê origem a fenómenos de fluorescência ou fosforescência.

Caso não estejam reunidas estas condições, então verificam-se desvios à referida lei. Normalmente, verificam-se desvios à lei para concentrações mais elevadas, pois alguns processos como, por exemplo, a dispersão da luz, são cada vez mais significativos, pelo que não podem ser ignorados.

O coeficiente de absorção molar tem $m^2\,mol^{-1}$ como unidades SI. No entanto, como a unidade de concentração mais comum é a mol/L (mol dm^{-3}) e a

distância percorrida pela radiação através da solução é mais facilmente medida em cm, resulta que a unidade mais comum de ε é mol^{-1} L cm^{-1} (= 0,1 m^2 mol^{-1}).

2.8 Tempo de Vida (τ_F)

O estudo de tempo de vida do estado excitado é amplamente usado em espectroscopia de fluorescência e pode oferecer informações sobre reações intermoleculares tais como: formação de dímeros (molécula composta de duas unidades similares), transferência de energia, distância moleculares e difusão rotacional.

A fluorescência tem sido usada para estudar vários sistemas químicos, físicos e biológicos [39]. Apesar da grande quantidade de informações que se consegue com medidas estáticas, é interessante examinar a fluorescência resolvida no tempo. Com está técnica pode-se obter o tempo que a molécula permanece no estado excitado, ou seja, seu tempo de vida.

O tempo de vida de fluorescência é o tempo necessário para a intensidade decair para 63,2%, ou ($1^{-1/e}$), de seu valor inicial. Consequentemente, o tempo de vida é determinado do coeficiente angular do gráfico log (t) versus t. Em um decaimento monoexponencial, como ilustrado na Figura 18, 63% das moléculas decaem até o tempo t = τ, e 37% decaem no restante do tempo (t > τ).

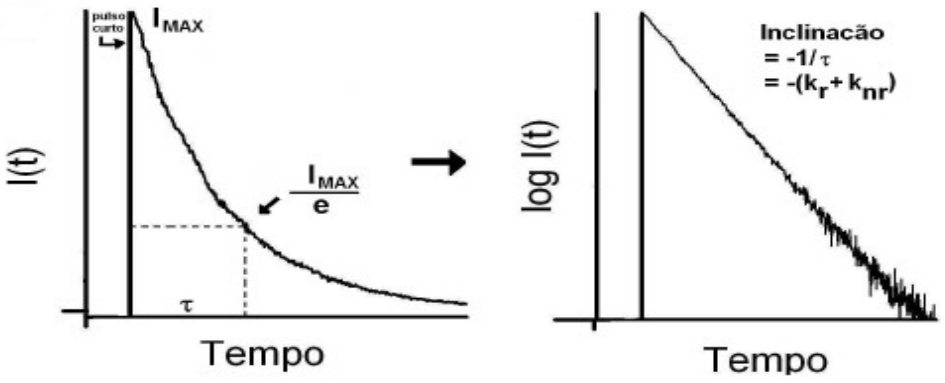


Figura 18 – Modelo do gráfico do Tempo de vida

A definição usada depende do fenômeno estudado. Por exemplo, o tempo de decaimento com média das intensidades deve ser usado para calcular uma constante média, enquanto, em experiências de transferência de energia

ressonantes, o tempo de decaimento com média nas amplitudes deve ser usado em cálculo de eficiência de transferência de energia [40].

A função de resposta (do inglês, Instrument Response Function, IRF) deve ser obtido mantendo a mesma frequência e contagem de fótons da medida da amostra, e com o monocromador de detecção posicionado no mesmo comprimento de onda do laser.

No cálculo do tempo de vida do estado excitado o software Fluofit® faz a análise e ajuste da curva de decaimento de fluorescência do material em estudo, utilizando a função multiexponencial abaixo:

$$I(t) = \int_{i=1}^{\infty} Ai.\exp(^{-t}/_{\tau_i}) \qquad (5)$$

Em que,

Ai = É o fator pré-exponencial ou amplitude

τ_i = É o tempo de vida no estado excitado singelo

I = Intensidade de luz irradiada

t = Tempo (ns)

Este modelo é para executar ajustes de reconvolução multi exponencial.

Decaimento	Curva de decaimento experimentalmente medida
IRF	Experimentalmente medida IRF (função IRF da lâmpada)

2.9 Deslocamento de Stokes

O deslocamento de Stokes (ΔλST) é definido como a diferença entre os comprimentos de onda dos máximos de absorção e emissão, como na Figura 19.

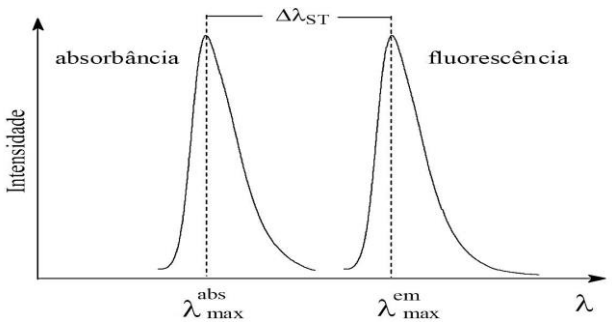


Figura 19 – Deslocamento Stokes
Fonte Ref. [37]

O deslocamento de Stokes da maioria das espécies fluorescentes encontra-se na faixa de 30 a 70 nm, nas espécies que sofrem mudanças estruturais assumindo uma estrutura de menor energia antes da fluorescência, o deslocamento de Stokes tende a ser maior, na faixa de 100 a 250 nm [41].

O princípio teórico é que luz emitida ou fluorescência é proporcional à concentração do composto analisado. A forma de luz emitida tem, quase sempre, comprimento de onda maior que a luz absorvida (Lei de Stokes).

Equipamentos que medem a fluorescência são chamados fluorômetros ou fluorímetros.

2.10 Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de termogravimetria (TGA) é utilizada para determinar a estabilidade térmica na qual a variação da massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Esta técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa de substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação (perda de umidade), oxidação, combustão, decomposição, etc. [42]-[44].

Os experimentos para se avaliar as variações de massa de um dado material em função da temperatura são executados mediante uma termobalança (associação forno-balança), que deve permitir o trabalho sob as mais variadas condições experimentais (diferentes atmosferas gasosas e massa de amostra, variadas razões de aquecimento e/ou condições em temperaturas específicas, etc). As curvas geradas fornecem informações quanto à estabilidade térmica da amostra, à composição e à estabilidade dos compostos intermediários e do produto final. Obviamente que, durante os processos térmicos, a amostra deve liberar um produto volátil devido a processos físicos ou químicos, tais como desidratação, vaporização, dissorção, oxidação, redução entre outros; ou deve interagir com o gás da atmosfera

atuante no interior do forno resultando em processos que envolvam ganho, tais como: absorção, oxidação de ligas ou metais e óleos, etc.

As variações de massa podem ser determinadas quantitativamente, enquanto outras informações obtidas a partir de uma curva de TGA são de natureza empírica, visto que as temperaturas dos eventos são dependentes de parâmetros relacionados às características da amostra e/ou fatores instrumentais [42]-[44].

No método termogravimétrico convencional ou dinâmico, são registrados curvas de massa da amostra (m) em função da temperatura (T) ou do tempo (t), conforme a equação a seguir:

$$m = f(T\ ou\ t) \tag{6}$$

Essas curvas são denominadas curvas termogravimétricas ou, simplesmente, curvas de TGA. Alguns termos como curva termólise, curva pirólise, termograma, termogravigrama são rejeitadas pelo International Confederation for Thermal Analysis and Calorimetry (ICTAC) [42].

As curvas de TGA podem e devem ser derivadas (primeira) registrando-se a DTG (termogravimetria derivada) que fornece informações da derivada primeira da variação da massa em relação ao tempo (dm/dt) ou em função da temperatura (dm/dT), conforme equação a seguir [42].

$$^{dm}/_{dt} = f(T\ ou\ t) \tag{7}$$

Deve ser compreendido que uma curva DTG, obtida matematicamente ou registrada diretamente, não contém mais informações do que uma curva TGA integral, obtida sob as mesmas condições experimentais. Ela, simplesmente apresenta os dados de uma forma diferente. Cada pico da derivada corresponde a uma etapa de degradação/decomposição do sistema, assim, é possível conhecer em quantas etapas de degradação ocorre o processo de decomposição de um dado material, que por sua vez está intimamente relacionado com o mesmo número de etapas de decomposição nas mesmas temperaturas possuem formulações semelhantes entre si, sendo o contrário também verdadeiro.

As Figuras 20 e 21 apresentam curvas típicas teóricas da decomposição térmicas de um material, tanto TGA com a DTG. Ti representa a maior temperatura

em que pode ser detectado o início da variação de massa para um determinado conjunto de condições experimentais e Tf é a menor temperatura que indica que o processo responsável pela variação de massa foi concluído.

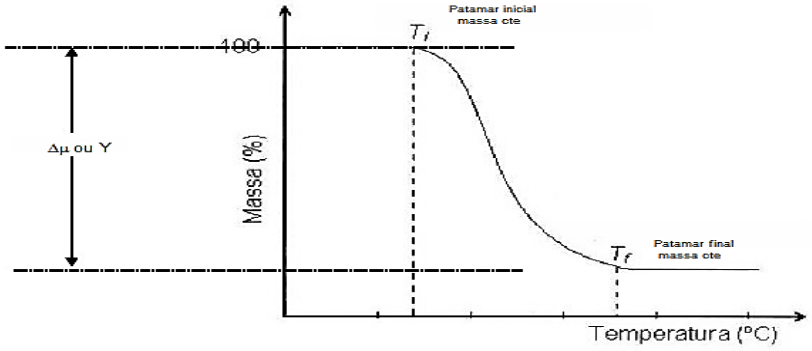


Figura 20 – Curva teórica da decomposição térmica de um material
Fonte: Ref [42]

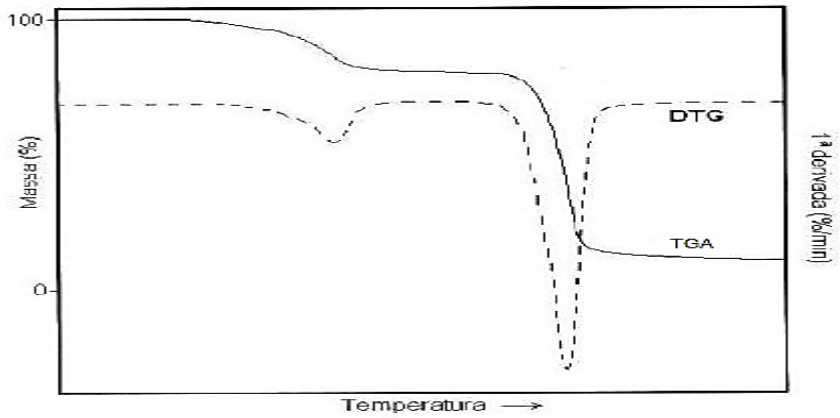


Figura 21 – Curva teórica da decomposição térmica de um material: TGA – curva termogravimétrica e DTG – derivada da curva TGA
Fonte: Ref [42]

2.11 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) observa as reações que podem estar ocorrendo com o aumento da temperatura medida de fluxo de calor com mudança de fase.

O equipamento de DSC mede a variação de energia entre a amostra e uma determinada referência em função da temperatura e/ou tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. Os eventos térmicos que geram modificações em curvas de DSC podem ser basicamente transições de primeira e de segunda ordem. As transições de primeira ordem apresentam variações de entalpia, endotérmica ou exotérmica e dão origem à formação de picos.

Como exemplos de eventos endotérmicos que podem ocorrer em amostras de materiais, pode-se citar: fusão, perda de massa da amostra (vaporização de água, aditivos ou produtos voláteis de reação ou de decomposição), dessorção, sublimação e reações de redução. Eventos exotérmicos podem ser: cristalização, reações de polimerização, cura, oxidação, degradação oxidativa, adsorção entre outros. As transições de segunda ordem caracterizam-se pela variação de capacidade calorífica, porém sem variações de entalpia. Assim, estas transições não geram picos nas curvas de DSC, apresentando-se como um deslocamento da linha base em forma de S. Exemplos característicos são a transição vítrea e relaxações de tensões térmicas da cadeia polimérica [42]-[44].

Existem, basicamente, dois tipos de equipamentos de calorimetria exploratória diferencial: o DSC que trabalha com o princípio de operação de compensação de potência e o DSC que possui a operação baseada no princípio de fluxo de calor.

Incondicionalmente, as grandezas físicas obtidas dos testes em quaisquer dos tipos de instrumentos são as mesmas, como mostra a Figura 22.

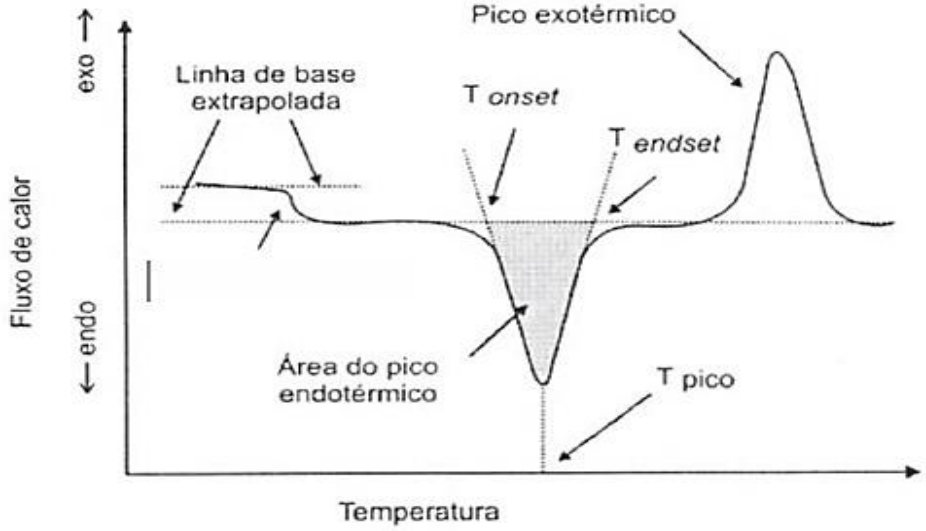


Figura 22 – Tipos de eventos térmicos registrados pelo DSC
Fonte: Ref [42]

Na literatura encontra-se menção a alta estabilidade térmica das metaloftalocianinas, porém poucos trabalhos relatam o comportamento deste composto com o aumento da temperatura.

2.12 Análise por infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção, em que a energia absorvida se encontra na região do infravermelho do espectro eletromagnético. A radiação infravermelha (IR) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e micro-ondas. A porção de maior utilidade na análise e identificação de materiais está situada entre 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} (2,5 μm e 25 μm), o chamado infravermelho médio. Abaixo a Tabela 01 com frequência de alguns grupos funcionais.

Tabela 01 – Frequência de absorção de alguns grupos funcionais

Ligação	Função	Faixa de absorção(cm^{-1})
–O–H	Acool, fenol, enol, acido carboxilico	3650 –3200, aguda aberta
–R2NH	Aminas secundarias, 1 banda	3400 – 3140, media
–NH2	Amina primarias. 2 bandas	3400 – 3350, media
–C–H	Em alcanos	2962 – 2853, forte
–C–H	Em alcenos	3095 –3010
–CO–C–H	Em aldeidos	2900 – 2800, 2700 – 2775
–C≡C–, C≡N	Alcinos e nitrilas	2500 – 2000
R2C=O	Em carbonilas	1630 – 1850
H2C=CH2	Em alcenos	1680 – 1650
–C=C–	Em aromáticos	1600 – 1650,1450 – 1500

Fonte: Ref [45]

Baseia-se no fato de que as ligações químicas das substâncias possuem frequências de vibração específicas, as quais correspondem a níveis de energia das moléculas. Tais frequências dependem da forma da superfície de energia potencial da molécula, da geometria molecular, das massas dos átomos e eventualmente acoplamento vibrônico.

-Preparação da amostra

As amostras líquidas podem ser prensadas entre duas placas de um sal de alta pureza como o cloreto de sódio. Essas placas têm de ser transparente à luz infravermelho e, dessa forma, não introduzirem nenhuma linha no espectro da amostra. Essas placas obviamente são bem solúveis em água, então a amostra, os reagentes de lavage e o meio precisam ser anídros (isto é, sem sal).

-Método típico

Um feixe de luz infravermelha é produzido e dividido em dois raios separados. Um passa pela a amostra, e o outro por uma referência que é normalmente a substância na qual a mostra está dissolvida ou misturada. Ambos os feixes são refletidos de volta ao detector, porém primeiro eles passam por divisor que rapidamente alterna qual dos dois raios entra no detector. Os dois sinais são comparados e então os dados são coletados (Figura 23).

-Uma referência é usada por duas razões:

- Previne que flutuações da energia elétrica da saída da fonte afetem os resultados finais, uma vez que tanto a amostra quanto a referência são afetadas da mesma forma;
- Por essa mesma razão, também previne a influência de variações no resultado final devido ao fato de que a fonte não necessariamente emite a mesma intensidade de luz para todos os comprimentos de onda;
- Permite que os efeitos do solvente sejam cancelados, já que a referência é normalmente a forma pura do solvente na qual ela se encontra.

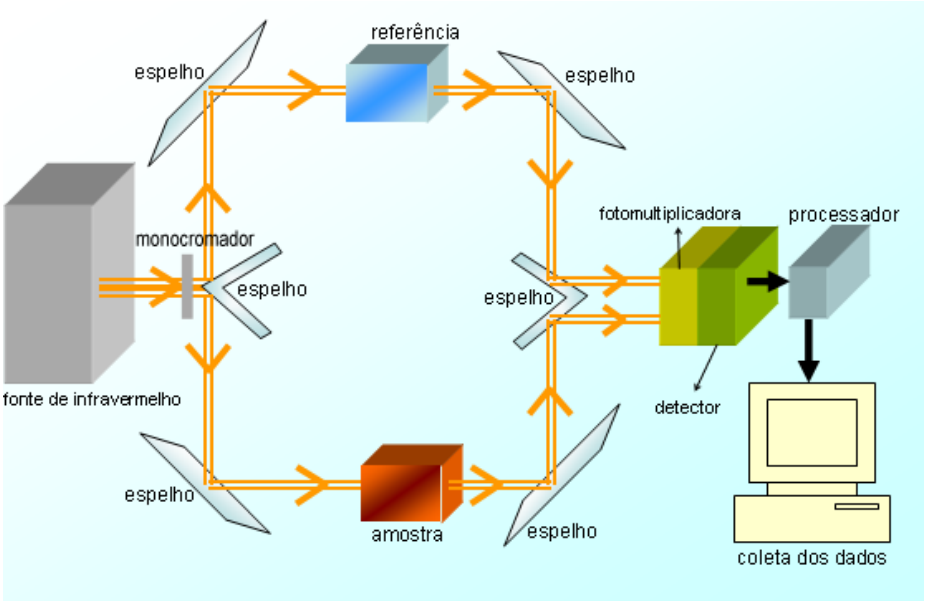


Figura 23 – Diagramas esquemáticos de espectrofotômetros
Fonte: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Aparato_de_espectroscopia_IV.png

2.13 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (MET ou em inglês transmission electron microscopy – TEM) é uma ferramenta fundamental para caracterização de materiais já que permite não só visualizar morfologia como também permite identificar defeitos, estrutura cristalina, relações de orientação entre fases, entre outros. Foi uma técnica desenvolvida na década de 1930.

A importância do conhecimento e das análises quantitativas da microestrutura tem levado a um contínuo desenvolvimento das técnicas experimentais, particularmente da microscopia. No estudo dos materiais três tipos de microscopia são utilizados em grande extensão: microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia eletrônica de transmissão (MET). Em menor extensão, mas em uma faixa exclusiva de alto aumento e excelente resolução, encontra aplicação a microscopia de campo iônico (MCI).

Deve-se destacar que essas técnicas são complementares e cada uma delas tem seu campo específico de aplicação. Entretanto, podemos destacar a principal potencialidade de cada uma, poderíamos afirmar que:

- a microscopia óptica permite a análise de grandes áreas em curto espaço de tempo, além de ser de utilização simples, rápida e pouco dispendiosa;
- a microscopia eletrônica de varredura, por apresentar excelente profundidade de foco, permite a análise com grandes aumentos de superfícies irregulares, como superfícies de fratura;
- a microscopia eletrônica de transmissão permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e pequenas partículas de segunda fase;
- a microscopia de campo iônico, por apresentar excelente resolução, permite estudos difíceis de serem realizados com as outras técnicas, tais como observação de defeitos puntiformes, aglomerados de átomos de soluto ("cluster") e análise da "estrutura" de contornos e de interfaces.

A técnica de caracterização por MET requer que as amostras sejam estáveis em alto vácuo (10^{-5} a 10^{-8} Torr), suportem a incidência do feixe de elétrons com alta

energia (> 70 keV) e possuam espessuras extremamente delgadas, geralmente inferiores a 100 nm (50 – 200 nm). O contraste das imagens de MET depende do número atômico dos elementos presentes na amostra. Na Figura 23, apresenta em esquema geral do TEM com os respectivos modos analíticos.

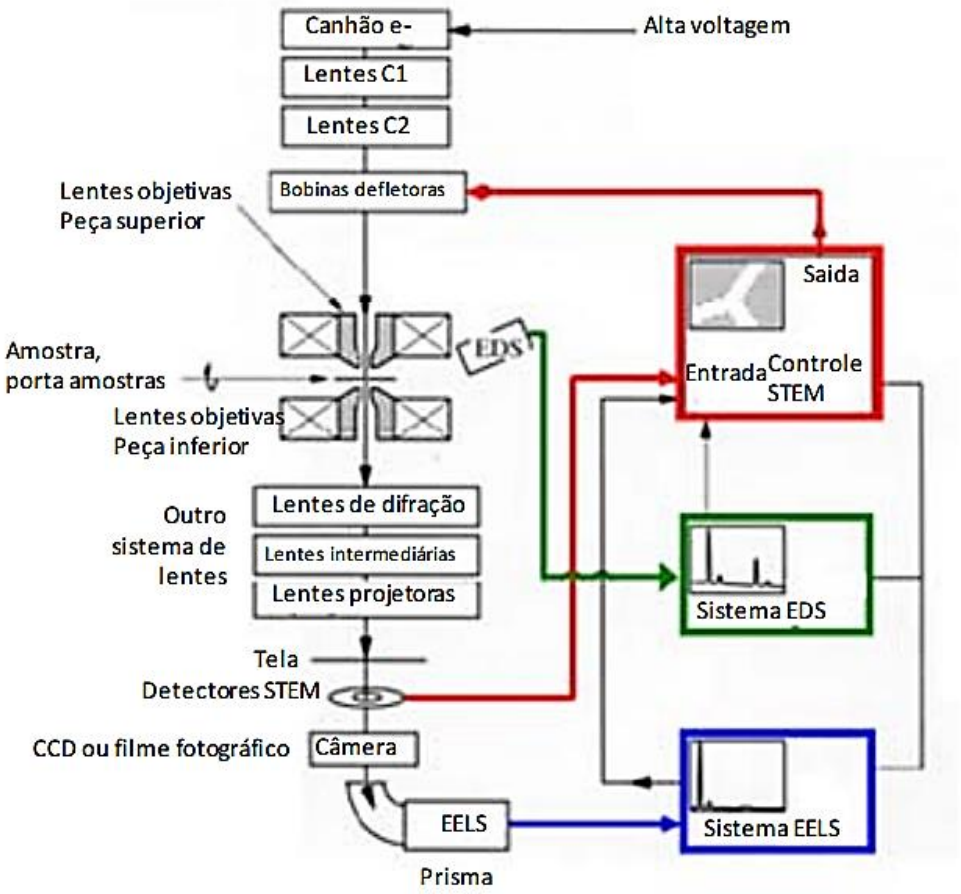


Figura 23 – Esquema geral TEM (modelos analíticos)
Fonte: https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/21808/21808_5.PDF

O fundamento do TEM consiste na geração de um feixe de elétrons, o qual é transmitido através de uma amostra suficientemente fina. Os feixes resultantes da interação com a amostra, combinados através da lente objetiva vão trazer informação interna do material analisado como morfologia, estrutura cristalina, defeitos etc. O instrumento usa como fonte de iluminação elétrons devido a seu pequeno comprimento de onda que é inversamente proporcional a energia do feixe incidente na amostra, por exemplo, 0,0025 nm a 200 kV e 0,0017 nm a 300 kV, permitindo observar estruturas com resolução inclusive na escala atômica.

3 MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1 EQUIPAMENTOS

-Tempo de Vida (τ_F)

Os tempos de vida de fluorescência (τ_F) e as curvas de decaimento de fluorescência na faixa de comprimento de onda (λ) entre 245 nm a 1550 nm foram obtidos no equipamento Espectrofotômetro FluoTime 300 (Fluorescence Lifetime Spectrometer-Pico Quant).

As sínteses das ftalocianinas foram realizadas usando Microwave CEM Discovery (Laboratório de Transformações Químicas – L201 da UFABC).

Os espectros de excitação e emissão dos compostos foram realizados no Espectrofotômetro de fluorescência, modelo Cary Eclypse, marca Varian, utilizando-se cubetas de quartzo com 1,000 cm de caminho óptico.

Os tempos de vida (τ_F) foram obtidos utilizando a técnica de tempo correlacionado de contagem de único fóton (Time Correlated Single Photon Counting - TCSPC). A Figura 25 mostra o diagrama de um fluorímetro de contagem de fóton único. O princípio deste método se baseia no fato de que a probabilidade de detectar um fóton único no tempo t depois de um pulso de excitação, a curva de decaimento da intensidade de fluorescência e reconstruída.

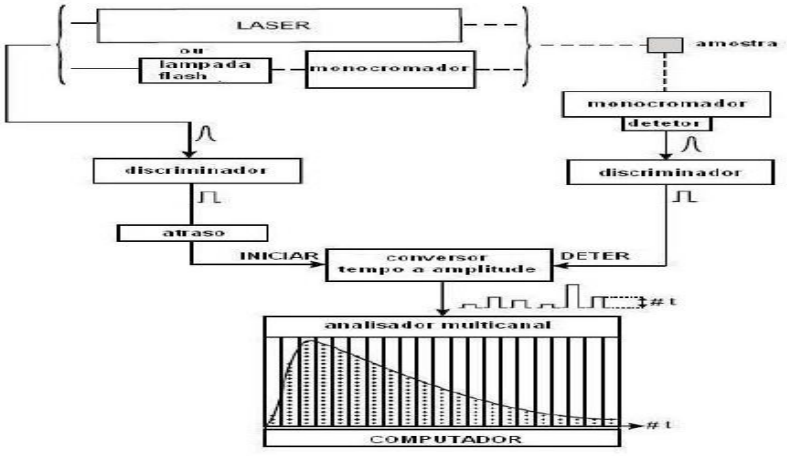


Figura 25 – Diagrama esquemático de um fluorímetro de contagem de fóton único (Valeur, 2001)
Fonte: Ref.[47]

Os decaimentos foram analisados pelo software de análise de decaimento de fluorescência global FluoFit da PicoQuant (PicoQuant FluoFit Global Fluorescence Decay Analysis Software). As curvas de decaimento de fosforescência em 1089 nm foram obtidas no mesmo equipamento acima descrito (PicoQuant). As foto-irradiações foram feitas utilizando laser de diodo pulsado em picosegundos (LDH-P-635 conduzido por PDL 800-B, 635 nm, taxa de repetição de 80 MHz, largura do pulso de 72 ps, PicoQuant, GmbH).

Espectros de Absorção na região do ultravioleta-visível foram obtidos no Espectrofotômetro UV-Vis Cary 60 da Agilent. Os espectros de Emissão de fluorescência foram obtidos no Espectrofotômetros de Fluorescência Cary Eclipse da Agilente, usando cubeta de quartzo com caminho óptico de 1cm de temperatura ambiente.

-Análise Térmica (TGA)

É a técnica na qual a massa de uma substância é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura.

Os resultados obtidos por análise térmica (TGA) foram realizados em um equipamento de TGA modelo 2950 marca TA Instruments, utilizando-se uma faixa de temperatura entre 30ºC e 900ºC e umidade relativa: (55±2%), em atmosfera inerte de N_2 com fluxo de 50 mL/min, com razão de aquecimento de 10ºC por minuto.

-Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

É uma técnica na qual se mede a diferença de energia fornecida à substância e a um material de referência, termicamente inerte, em função da temperatura enquanto a substância e o material de referência são submetidos a uma programação controlada de temperatura [47].

Os ensaios foram realizados por análise Calorimetria Exploratória Diferencial foram obtidas em um aparelho de DSC marca PerkinElmer modelo 8500 com acessório de resfriamento tipo Intracooler 2.

Condições ambientais –Temperatura (23±2)ºC e Umidade relativa: (55 ±2%).

-Análise por Infravermelho

Como o espectro de IV têm muitos picos de absorção, a possibilidade de dois compostos terem o mesmo espectro é praticamente inexistente. Por isso, o espectro de IV é a “impressão digital” da molécula. As absorções são registradas em números de onda (cm^{-1}).

A análise por Infravermelho (IV) foi realizado num equipamento Espectrofotômetro Shimadzu, modelo IRPrestige-21.

-Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

A Microscopoia Eletrônica de Transmissão é uma ferramenta fundamental para caracterização de materiais já que permite não só visualizar morfologia como também permite identificar defeitos, estrutura cristalina, relações de orientação entre fases, entre outros.

A análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi realizado num equipamento da marca FEI modelo Tecnai G^2.

3.2 Materiais

O material híbrido denominado Ka_TRIS foi cedido pelo grupo de pesquisa UNIFRAN-Universidade de Franca [31].

3.2.1 Síntese da ftalocianinas

A metalocarboxiftalocianias foi sintetizado utilizando-se a descrição da literatura grupo de pesquisa da UNIFRAN-Universidade de Franca e colaboradores [31]. Metaloftalocianinas foram sintetizadas por método de modelagem pelo íon metálico (template), em que os centros metálicos são construídos.

3.3 Imobilização da tetracarboxi-ftalocianinas de Platina com caulinita (PcTcPt_KaTRIS) e a Imobilização da tetracarboxi-ftalocianinas de Ferro com caulinita (PcTcFe_KaTRIS)

Para a imobilização das MPc na caulinita aminofuncionalizada foram suspensos, na proporção molar 100:1 (KaTRIS:PcTcPt e KaTRIS:PcTcFe) e em meio aquoso (água destilada) sob agitação magnética durante 60 minutos em tubos de ensaio, as MPc foram suspensas em água destilada, em seguida foi adicionada a matriz KaTRIS. Segundo Mack et al. e De Oliveira et al [48], [49], a associação de MPc com as aminas acontece a desprotonação do grupo carboxílicos, levando a imobilização MPc. Após a síntese os materiais foram lavados com água destilada para retiradas das impurezas que não foram imobilizadas, retira-se o sobrenadantes, agita-se novamente na centrífuga, retira-se novamente o sobrenadantes e repete-se por 5 (cinco) vezes, para eliminação do excesso e em seguida secos em estufa a 115ºC.

Sendo a fórmula caulinita $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ e a massa molar é de 258,172 g, após o reajuste provenientes dos óxidos formados em massa tem um aumento para 263 g e foram utilizados para os cálculos que se seguem: 1 mol de PcTcPt em 833 g para 0,005 gramas, temos $6{,}0.10^{-6}$ molaridade da amostra PcTcPt.

Considerando que a proporção 100:1, (isto é 100 vezes) temos $6{,}0.10^{-4}$, portanto para PcTcPt, a relação abaixo: 1 mol de $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ para 263 grama temos $6{,}0.10^{-4}$ mol temos a quantia de $157{,}8.10^{-3}$ gramas para a amostra PcTcPt_KaTRIS.

Para o PcTcFe_KaTRIS, temos o mesmo procedimento: 1 mol de PcTcFe em 733 gramas para 0,005 gramas, temos $6{,}72.10^{-6}$ mol da amostra PcTcFe.

Considerando que a proporção 100:1, (isto é 100 vezes) temos $6{,}72.10^{-4}$, portanto: 1 mol de $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ para 263 gramas temos $176{,}7.10^{-3}$ gramas PcTcFe_KaTRIS.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Espectros de fluorescência

Os espectros de absorção e emissão dos compostos (TcPcPt e TcPcFe) estudados estão representados nas Figuras 26 e 27. Os máximos de emissão dos espectros de fluorescência dos compostos estudados em condições de solventes (DMSO) apresentando um grande deslocamento de Stokes, esse comportamento é devido a agregação neste meio.

As ftalocianinas, como dito anteriormente, apresentam duas bandas de absorção significativas. A primeira e mais energética conhecida como Banda B, a outra banda característica é chamada de Banda Q e absorve próximo a região do infravermelho. As bandas Q estreitas e agudas (azul) em 730 nm, evidenciam o comportamento monomérico [58] dos compostos e enquanto que o espectro (vermelho) apresenta um comportamento de agregação. A absorção da Banda B ocorre entre 590-650 nm em DMSO para o composto TcPcPt e que estão representadas na Figura 26.

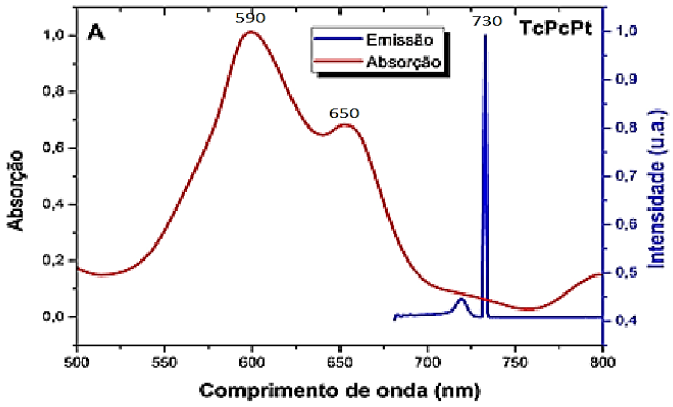


Figura 26 -Espectro de absorção e emissão de fluorescência do composto TcPcPt
Fonte: do autor

O espectro de absorbância da TcPcFe demonstra que a absorbância máxima está localizada na faixa de 670 nm do espectro, como mostra a Figura 27. Este comprimento de onda está de acordo com outras Ftalocianinas que possuem seu coeficiente de excitação na região vermelha do espectro (630-750 nm), demonstrando propriedades e eficiência fotossensibilizante, como descreveu Ferreira et al.2004 [50].

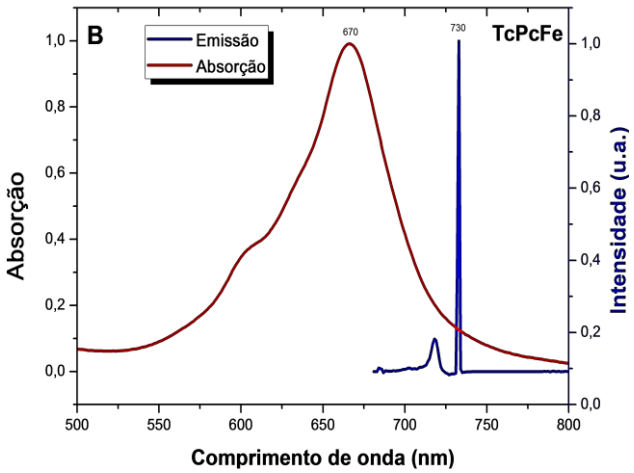


Figura 27 – Espectro de absorção e emissão de fluorescência do composto TcPcFe
Fonte: do autor

4.2 Espetroscopia de absorção na região do ultravioleta e do visível para os compostos de PcTcPt e PcTcPt_KaTRIS, PcTcFe e PcTcFe_KaTRIS

Os espectros de absorção na região do ultravioleta e do visível das amostras após a imobilização das MPs na caulinita foram realizadas em meio aquoso e a concentração da solução das ftalocianinas está relacionada linearmente com a absorbância, como mostra a Lei de Lambert-Beer e que os resultados são apresentadas nas Figura 28 (a e b).

Quanto ao comportamento de agregação o metal central ferromagnético e paramagnético nestes complexo também têm influência no espectro de absorção e outros fenômenos fotofísicos [51].Na Figura 28(b), temos Banda Q alargadas com pico e intenso de ftalocianinas de ferro em 668 nm, são observadas em outros solventes e está de acordo com a literatura [52].

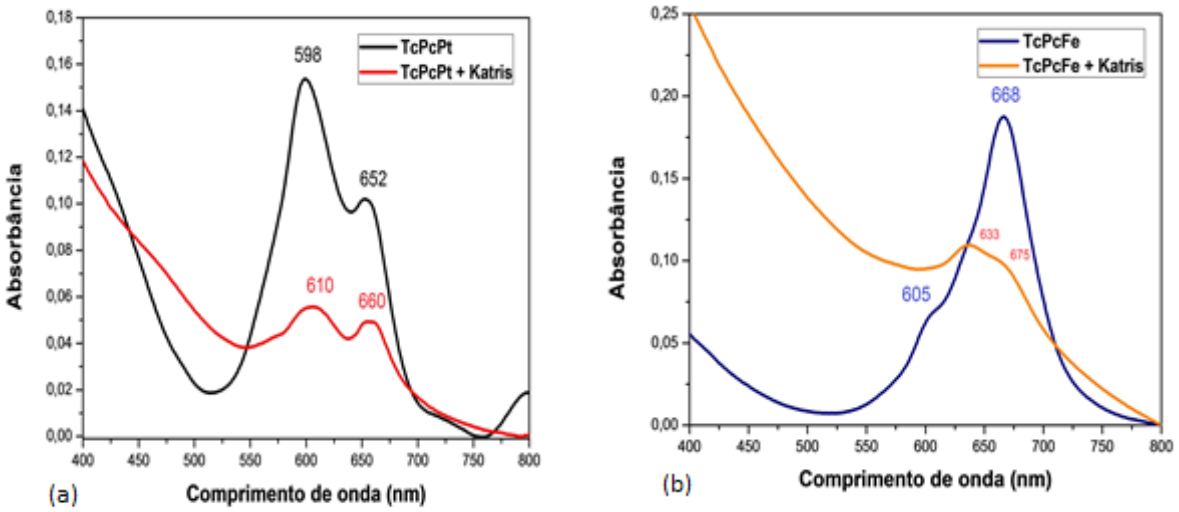


Figura 28 – Espectros de absorção na região do ultravioleta visível da amostra: (a) PcTcPt, PcTcPt_KaTRIS, (b) PcTcFe e PcTcFe_KaTRIS
Fonte: do autor

Os espectros demonstram que ocorreram mudanças após a imobilização das MPs na caulinita funcionalizada com TRIS, como observada nos espectro e apresentada na banda Soret.

Na Figura 28 (a), Os espectros de absorção destas PcTcPt pode-se distinguir duas bandas, exibindo dois máximos, uma banda de fluorescência forte e larga em 598 nm e uma mais fraca em 652 nm para TcPcPt e deslocada em 610 nm e em 660 nm para TcPcPt-KaTRIS, ou seja, bandas em comprimentos próximos aos esperados para Ftalocianinas tetracarboxi de Platina com caulinita, demonstram que ocorreram mudanças no ambiente químico ao redor do íon metálico após a imobilização das Mpc na caulinita funcionalizada com TRIS.

Esse deslocamento pode ser atribuído à interação entre a matriz e as metaloftalocianinas e que mostra que para os solventes estudados houve deslocamento significativo da banda Q, o que é um indicativo de agregação.

Para as amostras TcPcFe, temos os seguintes valores da banda em 605 nm e 668 nm e para TcPcFe_KaTRIS deslocada em 633 nm e 675 nm com valores da banda próximos aos esperados para Ftalocianinas tetracarboxi de Ferro com caulinita.

Ao promover a imobilização MPc na caulinita amino funcionalizada, o grupo amina interagiu com o íon metálico, promovendo deslocamento e desdobramento das bandas podendo ser explicado pelo fato que o grupo amina está interagindo

com o íon metálico, influenciando na interação desse íon metálico e o macrociclo ftalocianínico. No centro da ftalocianina promove um rearranjo estrutural para melhor acomodar o íon metálico no macrociclo interferindo nas ligações duplas conjugadas da estrutura das ftalocianinas, e esse rearranjo promove o deslocamento das bandas Q das metaloftalocianias [53], [54] e que mostra também que para os solventes estudados houve deslocamento significativo da banda Q, o que é atribuído a formação de agregado.

As ftalocianinas apresentam duas bandas de absorção significativas: A banda Q estreitas e agudas (PcTcFe) evidenciam o comportamento monomérico dos compostos (Figura 29.a), enquanto que o composto PcTcPt (preto) apresentam um comportamento de agregação. As PcTcPt e PcTcFe apresentam absorção da banda Q entre 598-668 nm em DMSO.

Na Figura 29.b temos os espectros das amostras e o deslocamento da banda estão na região entre 610-675 nm que confirma que a metaloftalocianina formada *in situ* está imobilizada na caulinita. A banda de absorção em 620 nm refere-se a região absorção visível (região vermelho). Composto que absorvem na região do vermelho tem forte reflexão característicos de metaloftalocianinas.

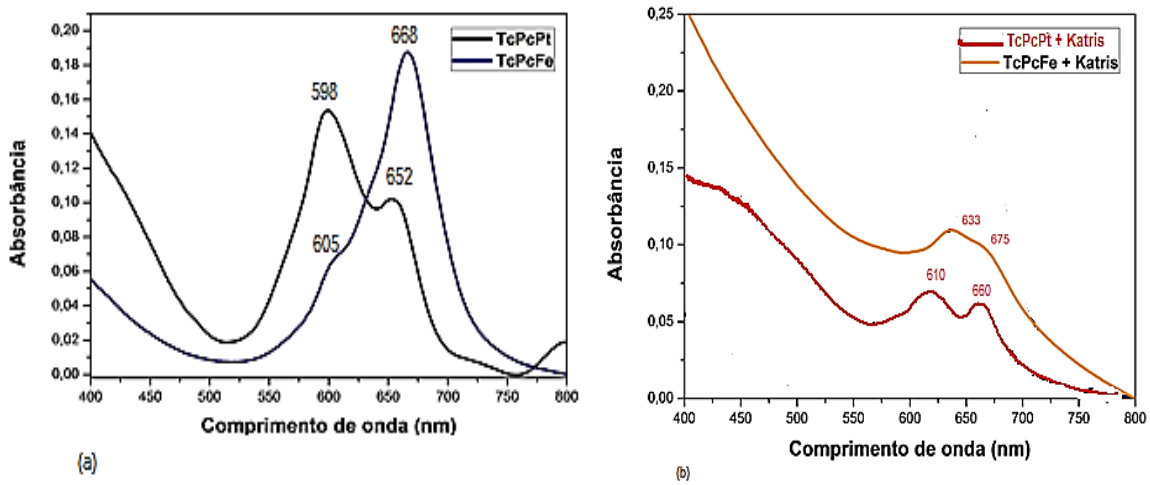
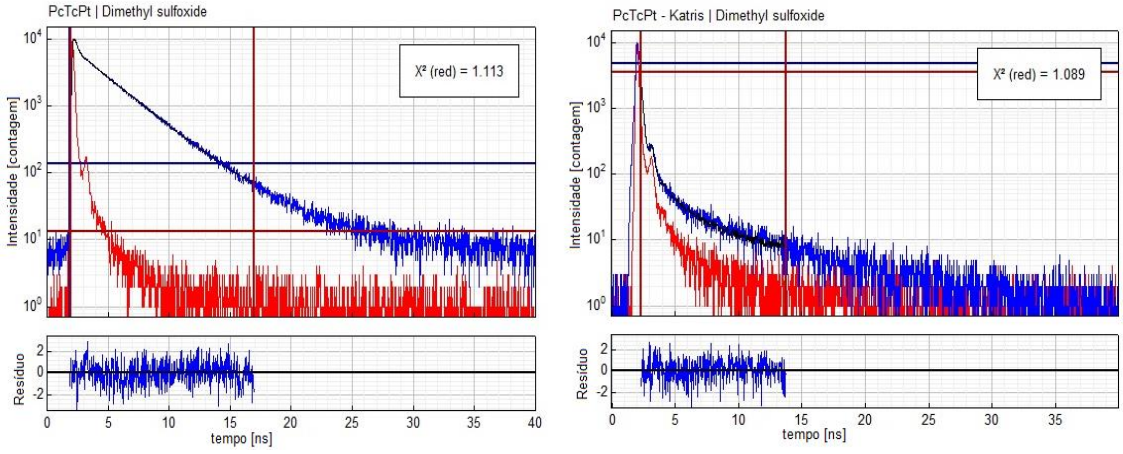


Figura 29 – (a) As curvas das amostras metalocarboxiftalocianas de Platina (PcTcPt) e Ferro (PcTcFe) e (b) as curvas das amostras metalocarboxiftalocianinas de Platina com caulinita (PcTcPt-KaTRIS) e Ferro com caulinita (PcTcFe-KaTRIS)
Fonte: do autor

4.3 Técnicas de Caracterização Ópticas

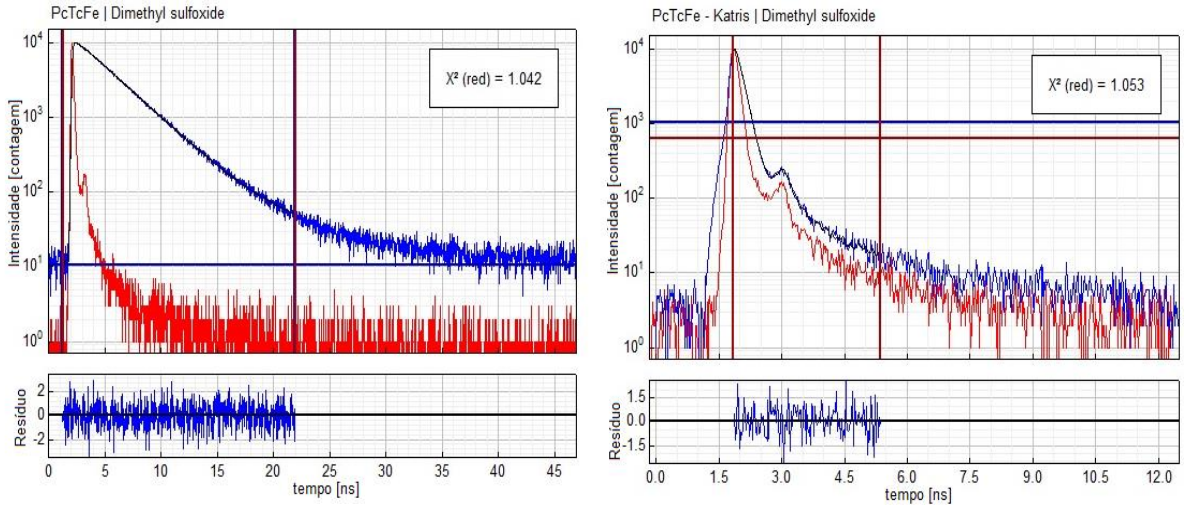
No gráfico a seguir temos duas curvas características obtidas Técnica de Tempo Correlacionado de Contagem de único fóton (TCSPC), e a curva de cor vermelha corresponde à função resposta (do inglês, Instrument Response Function, IRF) do laser de excitação e da cor azul correspondente à curva de decaimento de fluorescência da amostra. Na curva na cor preta, temos a curva de ajuste monoexponencial obtida pela equação e gerada pela software Fluofit®. após calcular o tempo de vida, também informa o resíduo e o qui-quadrado (x^2), estes valores são parâmetros do ajuste que informam a precisão do procedimento de análise.

Valores de resíduo ponderados estão distribuídos em torno de zero (0,0) e com pouco ruído, e x^2 próximos de 1,0 são considerados bons ajustes, conforme mostrados nos gráficos a seguir. Valores aceitáveis estão no intervalo de 0,8 a 1,2, valores baixos indicam que o conjunto de dados é pouco demais e valores altos são causados por expressivos desvios do modelo.



(a) (b)

Figura 30 – Curvas de decaimento para (a) PcTcPt e (b) PcTcPt_KaTRIS, obtidas com as excitações em 635 nm e taxas de repetição 80MHz
Fonte: do autor



(a) (b)

Figura 31 – Curvas de decaimento para (a) PcTcFe e (b) PcTcFe_KaTRIS, obtidas com as excitações em 635 nm e taxas de repetição 80MHz
Fonte: do autor

O decaimento triplete da PcTcPt e PcTcPt_KaTRIS, e PcTcFe e PcTcFe_KaTRIS a partir do tratamento matemático dessas curvas, torna possível a obtenção dos valores τ_F(médio) .

Nas Figuras 30 e 31 já mostradas, temos a PcTcPt e PcTcPt_KaTRIS, PcTcFe e PcTcFe_KaTRIS, mostrando duas curvas características obtidas pela Técnica de Tempo Correlacionado de contagem de um único Fóton (TCSPC), sendo a curva vermelha correspondente à função resposta (IRF) do laser de excitação e a de cor azul correspondente à curva de decaimento de fluorescência da amostra, e o ajuste utilizando o software Fluofit®. A seguir em azul, resíduo do ajuste e no canto superior direito qualidade do ajuste (x^2)

Os valores de τ_F estão representados na Tabela 2. Os decaimentos bi-exponenciais podem ser atribuídos a supressão, representando menor tempo de vida das Ftalocianinas tetracarboxi de Platina com caulinita, e o tempo de vida não suprimido, representado pelos tempos de vida mais longos.

Enquanto que tempo de vida do composto PcTcPt-KaTRIS é menor, este comportamento já era esperado.

Tabela 2 – Tempo de Vida de fluorescência PcTcPt e com caulinita

Composto	$\tau_{F(médio)}$ **(ns)**	X^2
PcTcPt	1,267	1,113
PcTcPt-KaTRIS	0,182	1.089

Fonte: do autor

Tabela 3 – Tempo de Vida de fluorescência PcTcFe e com caulinita

Composto	$\tau_{F(médio)}$ **(ns)**	X^2
PcTcFe	3.087	1.042
PcTcFe-KaTRIS	1,748	1.053

Fonte: do autor

4.3.1 Tempo de Vida (τ_F)

A função resposta do detector ou IRF apresentada as curvas de decaimento da fluorescência obtidas (Figura 30.b e 31.b) com o composto PcTcPt-KaTRIS e PcTcFe-KaTRIS. O Tempo de Vida médio de fluorescência é comparada com os compostos da Tabela 4:

Tabela 4 – Compara de valores entre os $\tau_{F(médio)}$

Composto	$\tau_{F(médio)}$ **(ns)**	X^2
PcTcPt-KaTRIS	0,182	1.089
PcTcFe-KaTRIS	1,748	1,053

Fonte: do autor

O tempo de vida não suprimido, representado pelos tempos de vida mais longos, pode ser atribuído pelas pequenas quantidades de agregados em solução em adição ao efeito solvente.

4.4 Análise por termogravimetria (TGA) para as soluções de PcTcFe_KaTRIS e PcTcPt_KaTRIS

4.4.1 Procedimentos Aplicados

Inicialmente foi realizado a calibração interna do equipamento de termogravimetria, segundo procedimento usual do fabricante, utilizando-se:

- Massa padrão de aço inoxidável de 20 mg, para calibração do equipamento em massa;
- Padrões metálicos de índio e estanho com elevada pureza, para calibração do equipamento em temperatura.

Para determinação do perfil térmico das amostras a análise foi realizado seguindo procedimento descrito, que é baseado na norma Sociedade Americana de Testes de Materiais (ASTM) E113-08, sendo:

- massa amostra 5mg;
- temperatura inicial: 30ºC;
- temperatura final: 900ºC;
- taxa de aquecimento: 10ºC/min.
- atmosfera inerte de N250ml/min.

4.4.2 Resultados: TGA (PcTcFe-KaTRIS)

As curvas TGA das amostras metalocarboxiftalocianas com caulinita de Ferro (PcTcFe-KaTRIS) são apresentadas na Figuras a seguir.

Na Figura 32 são representadas as curvas TGA (verde) e DTG (azul) das amostras de PcTcFe_KaTRIS. Observa-se que a amostra apresenta 3 etapas de decomposição térmica, indicadas pelas 3 regiões de pico na derivada. Verifica-se que a primeira etapa de massa ocorre de forma contínua desde o início do experimento indicando que existem voláteis associadas a amostra (perda entre 20ºC a 155ºC, de 3,2% em massa). A segunda perda de massa (de 4,0%) ocorre entre

155ºC e 354ºC sendo uma região com eventos térmicos sobrepostos (vários pequenos picos na derivada). Já a última etapa de decomposição térmica ocorre entre 354ºC e 700ºC, com perda de massa aproximadamente 18%. Observa-se ainda um resíduo de 74,3% em massa em 800ºC.

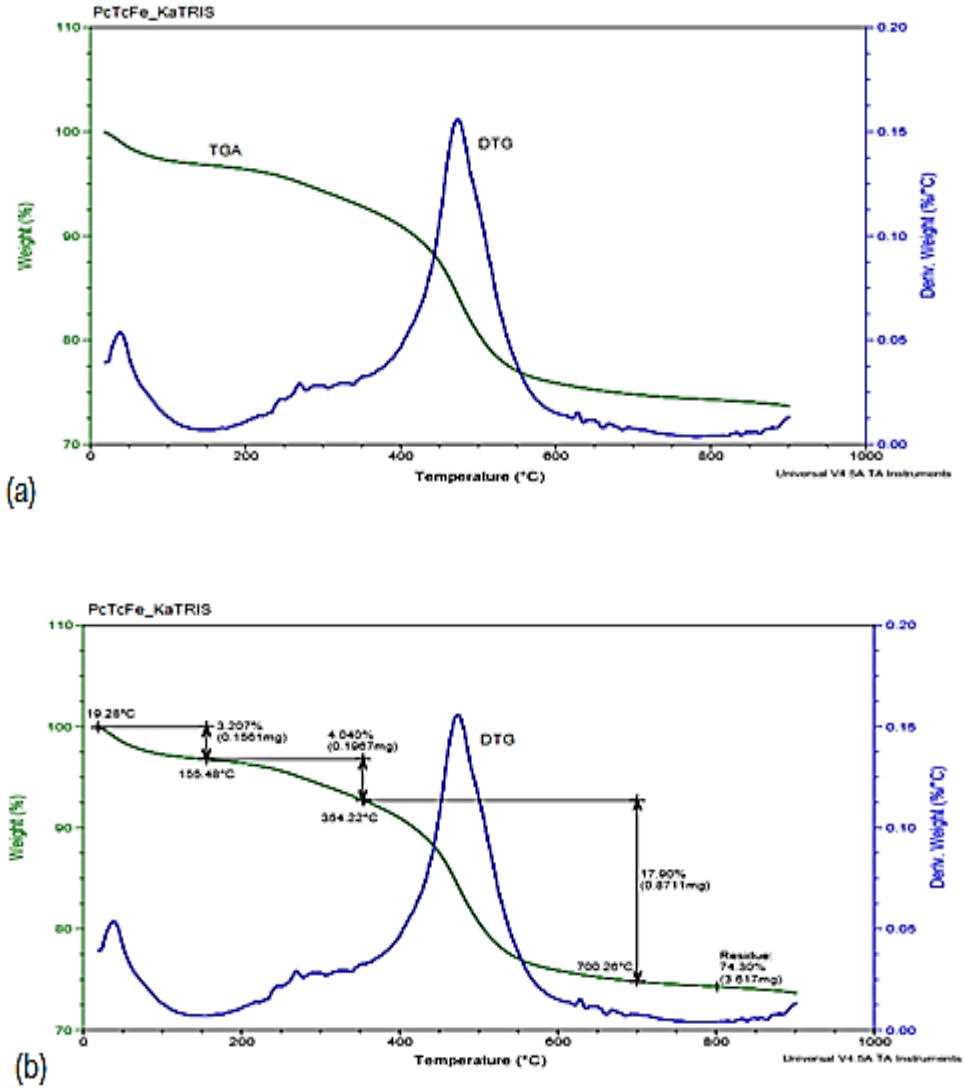


Figura 32 – O gráfico da Figura apresenta as curvas TGA(verde) e DTG(azul) das amostras metalocarboxiftalocianas com caulinita de Ferro (PcTcFe-KaTRIS)
Fonte:do autor

As curvas TGA (verde) e DTG(azul) das amostras metalocarboxiftalocianas com caulinita de Platina (PcTcPt-KaTRIS) são apresentadas na Figura 33. Observa-se, como anteriormente, que a amostra apresenta pelo menos 3 etapas de decomposição térmica, indicadas pelas 3 regiões de pico na derivada. Verifica-se

que a primeira perda de massa ocorre de forma contínua desde o início do experimento, indicando que existem voláteis e/ou umidade associadas a amostra (perda entre 20ºC a 130ºC, de 3,8% em massa). A segunda perda de massa (4,4%) ocorre entre 179ºC e 399ºC sendo uma região com eventos térmicos sobrepostos (vários pequenos picos na derivada). Já a última etapa de decomposição térmica ocorre entre 399ºC e 700ºC, com perda de massa aproximadamente 17%. Observa-se um resíduo de 74% em massa em 800ºC.

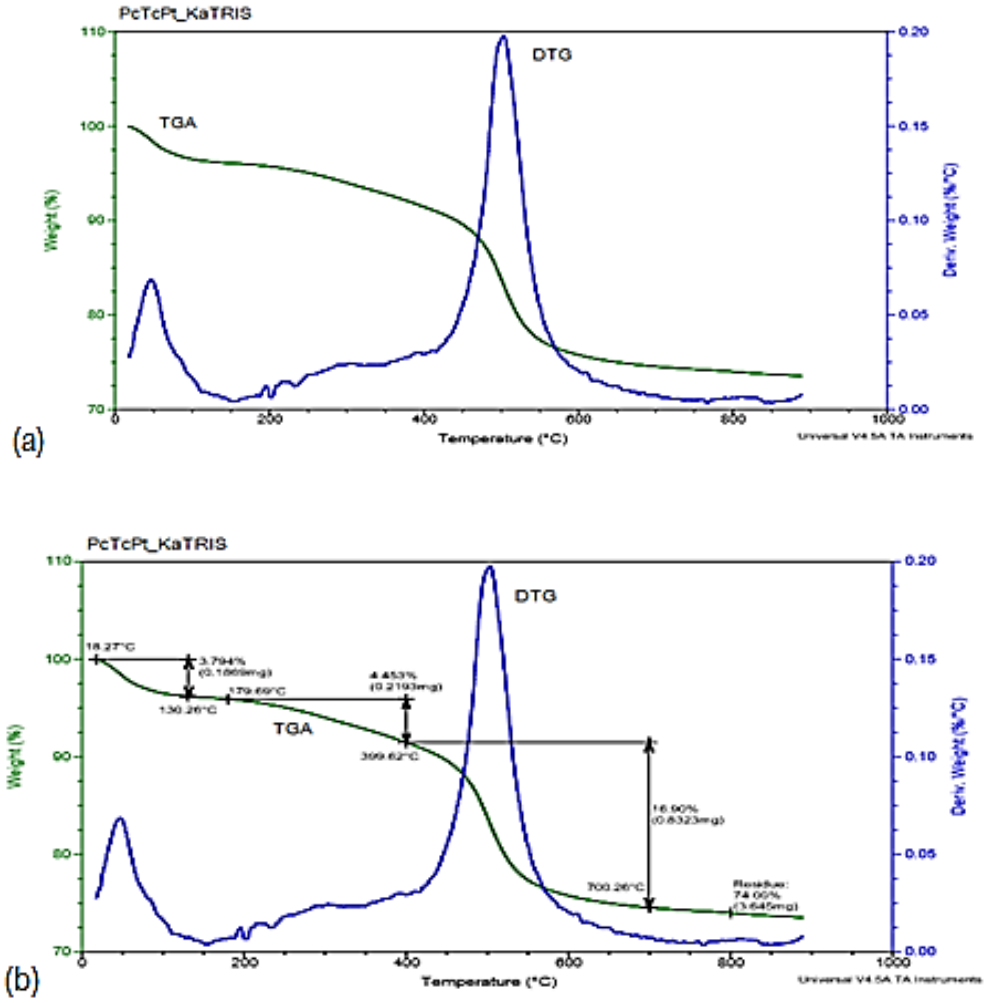


Figura 33 – O gráfico da Figura apresenta as curvas TGA(verde) e DTG(azul) das amostras metalocarboxiftalocianas com caulinita de Platina (PcTcPt-KaTRIS)
Fonte: do autor

Curvas de sobreposição TGA das amostras de PcTcPt_KaTRIS e PcTcFe_KaTRIS

A Figura 34 apresenta a sobreposição das curvas de TGA das amostras. Verifica-se que ambas as amostras possuem comportamento térmico semelhantes, bem como as etapas e perdas de massa relacionadas são similares.

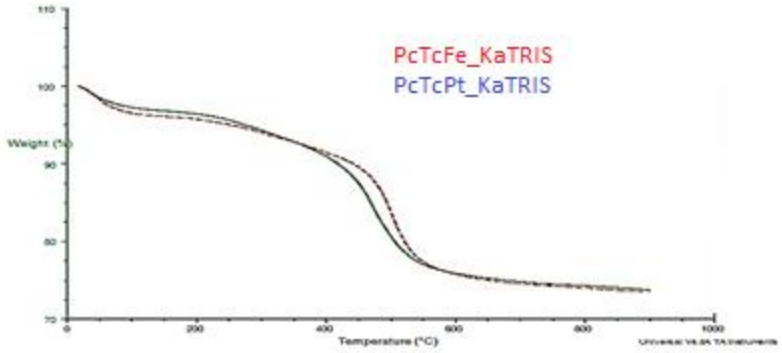


Figura 34 – As curvas de sobreposição de TGA das amostras metalocarboxiftalocianas com caulinita de Platina e Ferro (PcTcPtKaTRIS e PcTcFeKaTRIS
Fonte: do autor

4.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC) para as soluções de PcTcFe_KaTRIS E PcTcPt_KaTRIS

4.5.1 Procedimentos Aplicados

Inicialmente foi realizada a calibração interna do equipamento de DSC, segundo procedimento usual do fabricante, utilizando-se:

- Padrão metálico de índio com elevada pureza, para calibração do equipamento em temperatura.
- Calibração do forno.
- Calibração da linha base.

Para determinação do perfil térmico das amostras, a análise foi realizada seguindo o procedimento descrito, que é baseado nas normas ASTM E 794-06 e E793-06, sendo:

- massa amostra: 5mg.
- porta-amostra não-hermético de alumínio.
- taxa de aquecimento: 10ºC/min.
- aquecimento de 30ºC a 600ºC.
- atmosfera inerte de N2 20mL/min;

4.5.2 Resultados: DSC (PcTcFe-KaTRIS)

Os gráficos da Figura 35 apresentam curvas de DSC das amostras metalocarboxiftalocianas com caulinita de Ferro (PcTcFe-KaTRIS) são apresentadas na Figuras a seguir.

Pode-se observar que a amostra estudada é estável termicamente, não apresentando fusão, mas verifica-se um pico endotérmico em 534ºC, que pode estar associado à sublimação das ftalocianinas, que geralmente ocorre em temperaturas superiores a 500ºC, quando submetidas à atmosfera de gás inerte, como o nitrogênio utilizado no ensaio.

A seguir temos o resumo do evento térmico encontrado para PcTcFe-KaTRIS.

$T_{inicial}$	T_{onset}	T_{pico}	T_{final}	ΔH
473°C	501°C	534°C	570°C	372,54 J/g

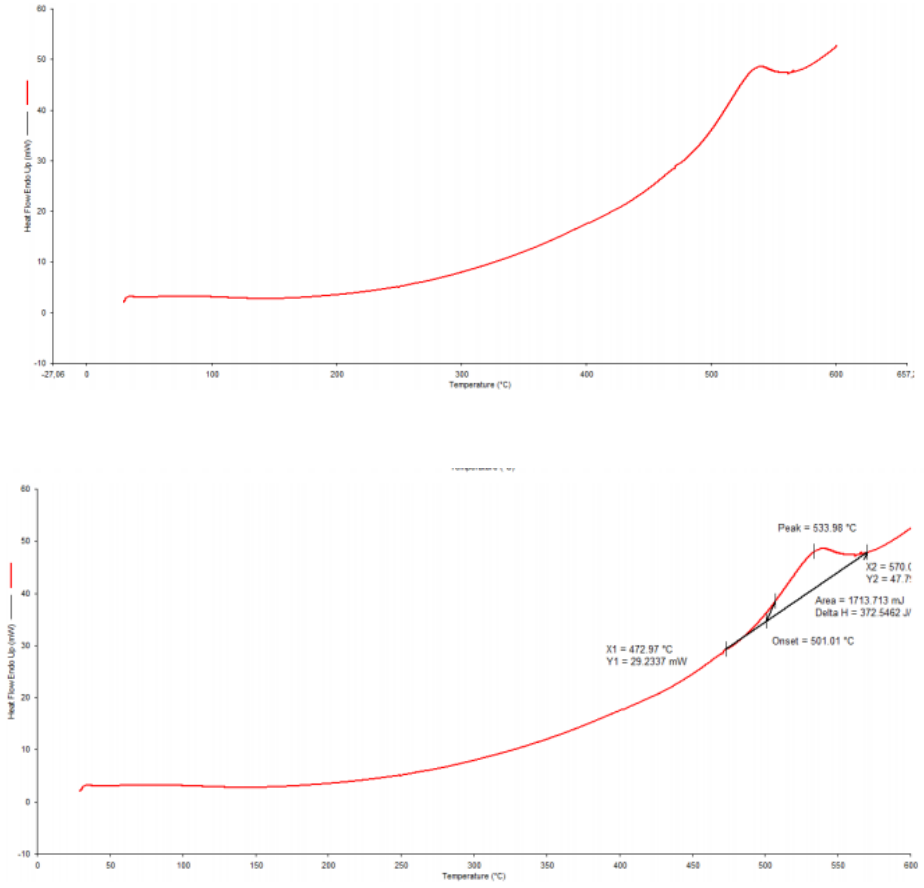


Figura 35 – Curvas de DSC da amostra PcTcFe_KaTRIS. Fonte: do autor

4.5.3 Resultados: DSC (PcTcPt-KaTRIS)

Os gráfico da Figura 36 apresentam as curvas de DSC da amostra metalocarboxiftalocianas com caulinita de Platina (PcTcPt_KaTRIS), são apresentadas na Figura a seguir.

Pode-se observar que a amostra estudada é estável termicamente, não apresentando fusão, mas verifica-se um pico endotérmico em 551ºC, que pode estar associado à sublimação das ftalocianinas, que geralmente ocorre em temperaturas superiores a 500ºC, quando submetidas a atmosfera de gás inerte, como o nitrogênio no ensaio.

A Figura 36, nas curva abaixo assume o evento térmico encontrado para PcTcPt-KaTRIS.

$T_{inicial}$	T_{onset}	T_{pico}	T_{final}	ΔH
498°C	516°C	551°C	599°C	437,92 J/g

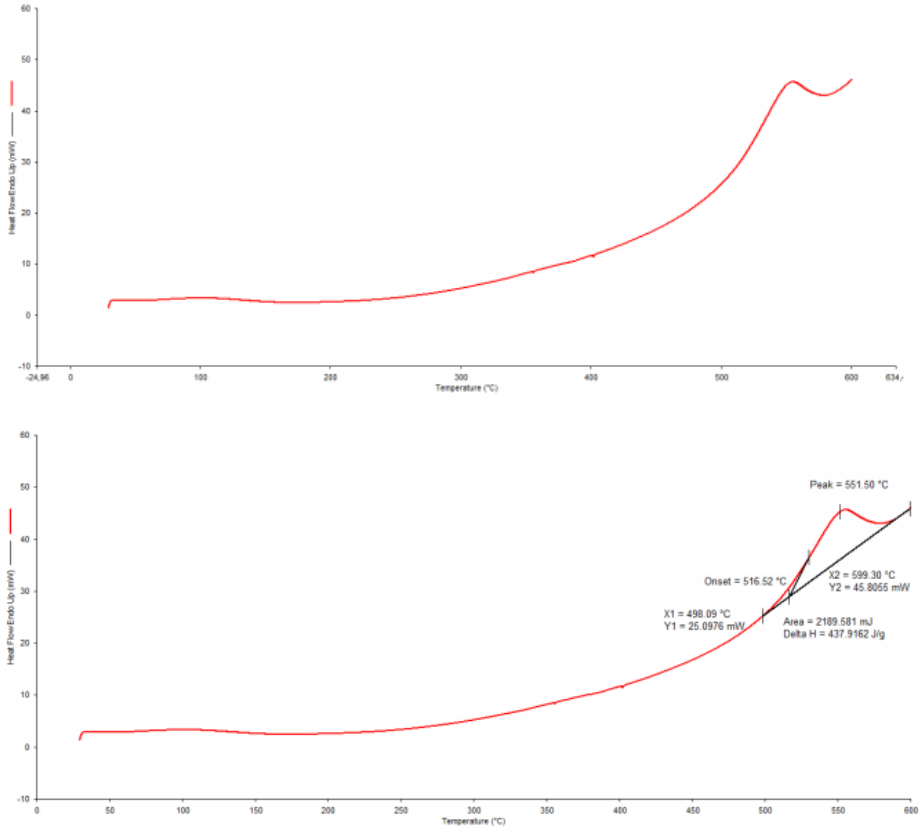


Figura 36 – Curvas de DSC da amostra PcTcPt_KaTRIS
Fonte: do autor

4.5.4 Curvas de sobreposição DSC das amostras de PcTcPt_KaTRIS e PcTcFe_KaTRIS

As amostras de PcTcPt_KaTRIS e PcTcFe_KaTRIS foram ensaiadas por DSC, sendo observadas em ambos os casos, muita similaridade das amostras, conforme os gráficos sobrepostos (Figura 37).

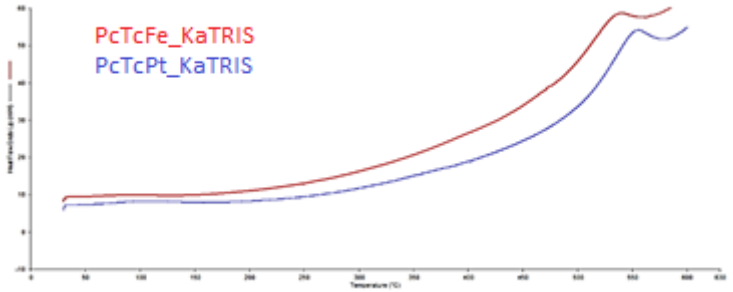


Figura 37 – As curvas de sobreposição de DSC das amostras metalocarboxiftalocianas com caulinita de Platina e Ferro (PcTcPt-KaTRIS e PcTcFe-KaTRIS)
Fonte: do autor

4.6 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

4.6.1 Resultados da análise

Para a aquisição dos espectros de transmitância das amostras das PcTcFe e PcTcPt, foi utilizado um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), baseia-se nas vibrações do átomo em uma molécula quando se incide radiação eletromagnética na faixa do infravermelho (4000 – 400 cm^{-1}) sobre a mesma [55].

-Na Figura 38 está representado o espectro de absorção na região do infravermelho da caulinita funcionalizada com TRIS (KaTRIS) e da caulinita purificada (Ka). (Espectros cedido prof. Calefi do grupo pesquisa da Unifram).

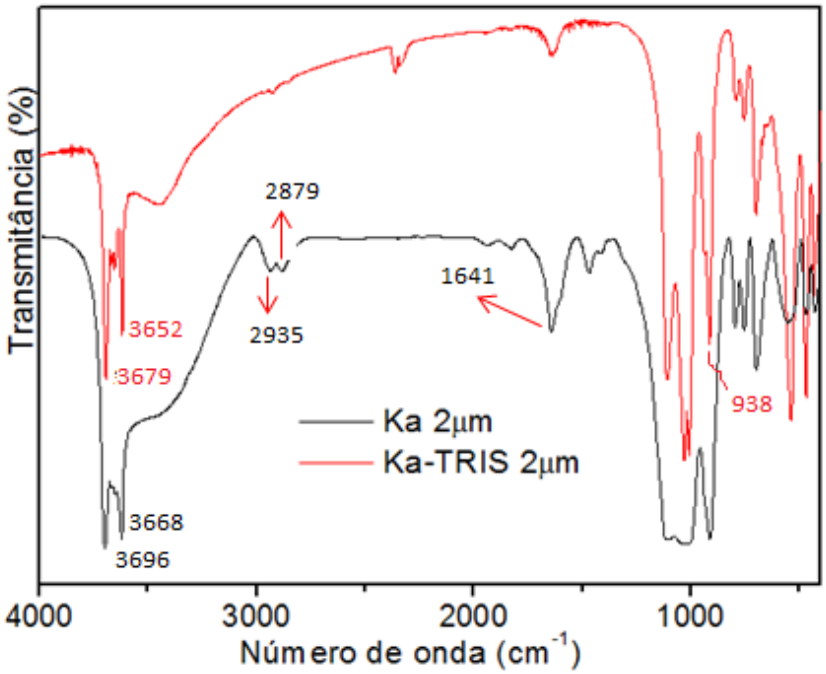


Figura 38 - Representação o espectro de absorção na região do infravermelho da caulinita funcionalizada com TRIS (KaTRIS) e da caulinita purificada (Ka).

Na Figura 39 está apresentado o espectro resultante da análise de FTIR realizada na amostra metalocarboxiftalocianas com caulinita de Ferro PcTcFe_KaTRIS.

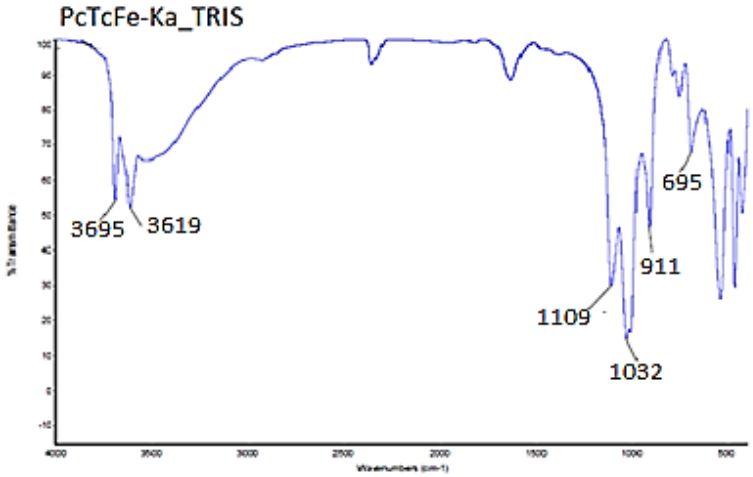


Figura 39 – Espectros no infravermelho das amostras metalocarboxiftalocianas com caulinita de Ferro (PcTcFe-KaTRIS)
Fonte: do autor

Os espectros de absorção na região do infravermelho são apresentados os resultados na Tabela 5.

Tabela 5 – Grupamento químicos presentes na amostra PcTcFe-KaTRIS

Número de Onda cm^{-1}	Grupamento Característico
3695	Deformação de -OH (Hidroxila)
3619	Deformação de -OH (Hidroxila)
1109	Deformação de Si-CH
1032	Deformação de -OH (Hidroxila)
911	Deformação de Si-OH
695	Deformação de S=O

Fonte: do autor

Na Figura 40 está apresentado o espectro resultante da análise de FTIR realizada na amostra PcTcPt_KaTRIS.

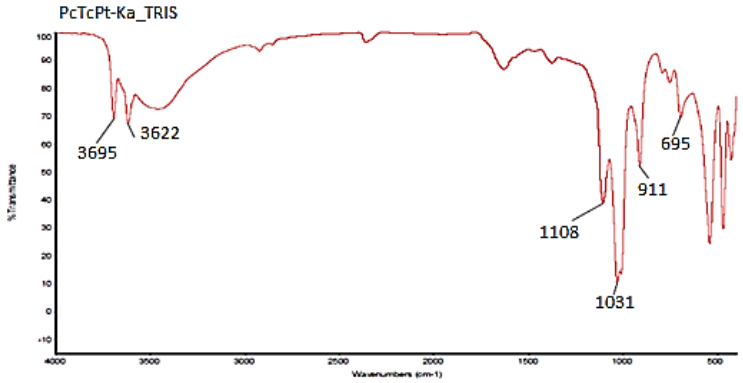


Figura 40 – Espectros no infravermelho das amostras metalocarboxiftalocianas com caulinita de Platina (PcTcPt-KaTRIS)
Fonte: do autor

Os espectros de absorção na região do infravermelho são apresentados os resultados na Tabela 6.

Tabela 6 – Grupamentos químicos presentes na amostra PcTcPt-Ka_TRIS

Número de Onda cm^{-1}	Grupamento Característico
3695	Deformação de -OH (Hidroxila)
3622	Deformação de -OH (Hidroxila)
1108	Deformação de Si-CH
1031	Deformação de -OH (Hidroxila)
911	Deformação de Si-OH
695	Deformação de S=O

Fonte: do autor

4.6.2 Comparação entre os espectros no Infravermelho das amostras de KaTRIS, PcTcPt_KaTRIS e PcTcFe_KaTRIS.

Os resultados obtidos nas análise de espectroscopia no infravermelho (FTIR) indicam que as amostras não apresentam diferenças significativas (Figura 41)

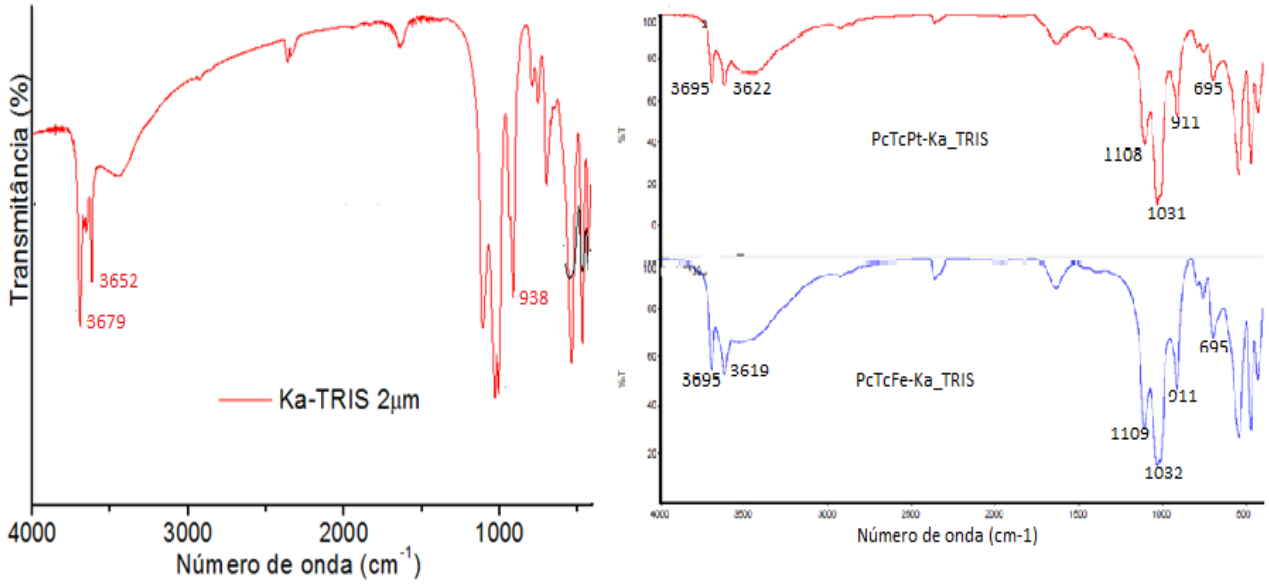


Figura 41 – Comparação entre os espectros no Infravermelho das amostras
Fonte: do autor

4.6.3 **Resultados:** Comparação entre os espectros no Infravermelho das amostras.

Na análise dos resultados, a Figura 40 demonstra o espectro de infravermelho das principais bandas das ligações características dos compostos PcTcPt-KaTRIS e PcTcFe-KaTRIS no intervalo 400 a 4000 cm^{-1} . No espectro da caulinita, as bandas em 1108, 1031, 1109 e 1032 cm^{-1} correspondem a vibrações de estiramento das ligações da Si-CH. As bandas de deformação em 695, 911, 1108 e 1109 cm^{-1} correspondem às ligações dos grupos silanol, Si-OH [56] As bandas com números de onda 3695, 3622, 3619 cm-1 estão relacionadas aos grupos hidroxila aluminol, Al-OH, da caulinita [56]. As hidroxilas (-OH) presentes no argilomineral são os grupos mais reativos e capazes de participar de muitas reações químicas [57]. Essa constatação pode ser atribuída à presença dos grupos silanol e aluminol do

argilomineral que favorecem forte afinidade eletrostática pelas moléculas do corante, que possuem carga negativa, por meio de interações de hidrogênio.

"Outras Hidroxilas estão localizadas nas superfícies interplanares basais da caulinita e podem ser funcionalizáveis. Estas hidroxilas são responsáveis pela coesão da estrutura da caulinita, pois estão localizadas na capa octaédrica de Al e interagem com a capa tetraédrica de Si por meio de ligações de hidrogênio. Estas hidroxilas possuem vibrações no espectro de absorção na região do infravermelho em torno de 3650, 3670 e 3696 cm^{-1} , e qualquer alteração nessas bandas, provenientes da modificação da caulinta, dá indícios que a caulinita sofreu modificação química" [32].

As hidroxilas 3695 cm^{-1} estão presente tanto na amostra PcTcFe-KaTRIS quanto na amostra PcTcPt-KaTRIS.

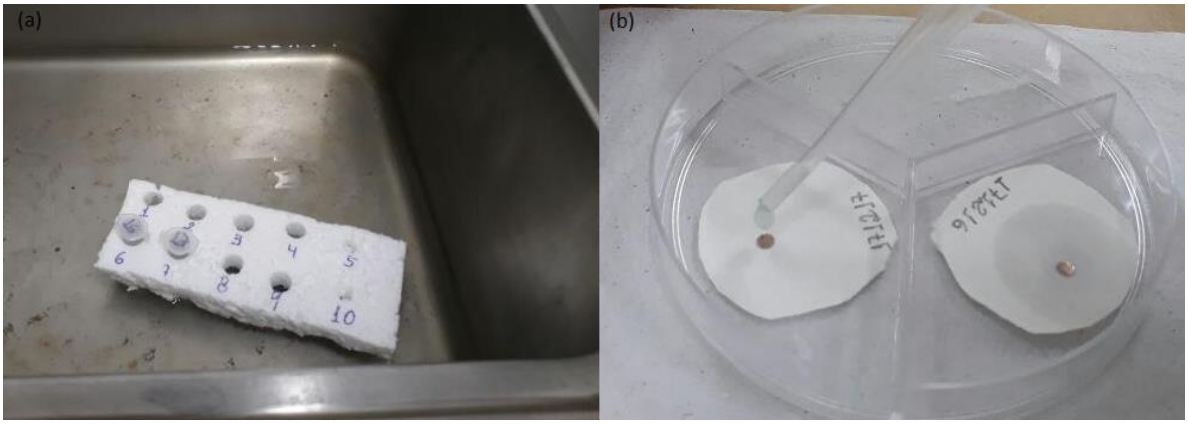
Nos espectros do infravermelho percebemos a permanência das bandas na caulinita e ativada como em 3695 cm-1 banda característica do grupo Al-OH, apresenta banda característica do grupo OH (3622 cm-1 e 3619 cm-1), assim como banda característica –CH(1108 cm-1 e 1109 cm-1) e grupo SiO (695 cm-1), tendo essa banda considerada característica para identificação dos compostos.

4.7– **MET- Microscopia eletrônica de transmissão**

4.7.1 - Procedimentos Aplicados

As amostras foram dispersas em um Eppendorf com água, agitada mecanicamente e em seguida o conteúdo foi deixado em banho de ultrassom (Equipamento Thornton, T50) por 5 minutos. Do sobrenadante, com o material disperso diluído, coletou-se com uma micropipeta e gotejou-se sobre o grid (CF200-CU, Carbon Film 200 Mesh, Copper, 25/bx) (Figura 42a e 42b).

A análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) foi realizada num equipamento da marca FEI modelo Tecnai G^2.



(a) (b)

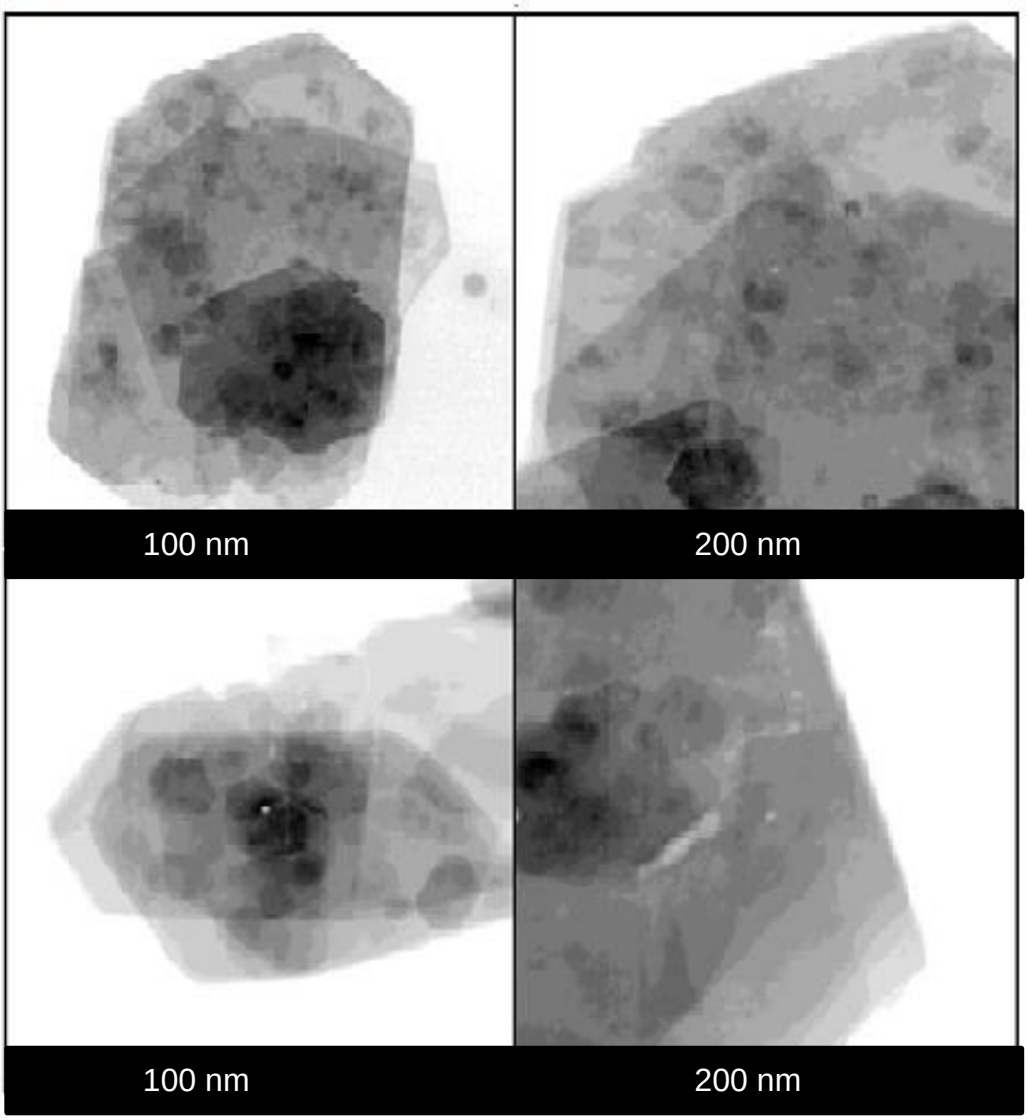
Figura 42: a) Amostra no banho de ultrassom, b) amostra no grid.

4.7.2...Resultados da análise MET

As imagens a seguir apresentam micrografias das amostras, de Ferro e Platina.

Os microcristais que têm formato de placas com perfil hexagonal resultante dos arranjos de oxigênio nas folhas silicato e hidrogênio, sendo essa morfologia podendo ser vista na Figura 43, que apresenta cristais lamelares de perfil hexagonal de caulinita.

(a)



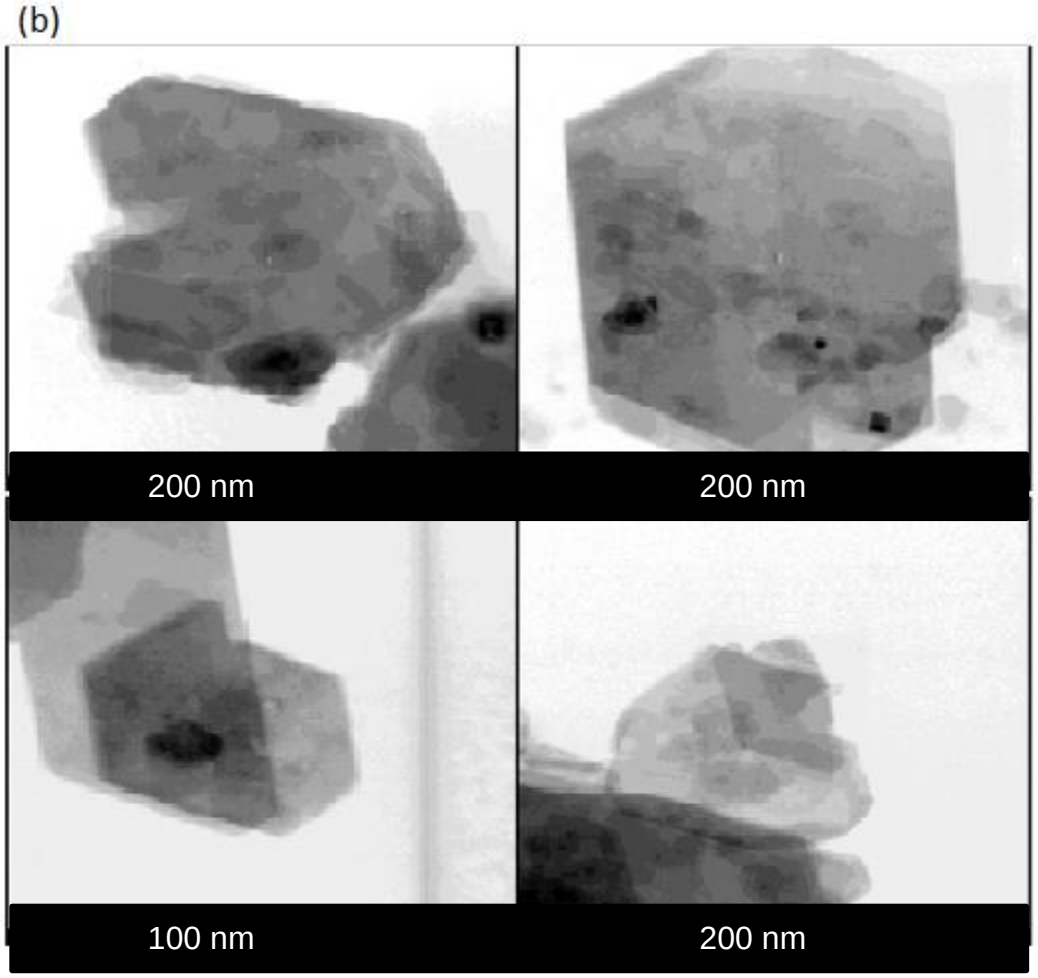


Figura 43(a e b) – Micrografias de MET de amostras (a) PcTcFe_KaTRIS e (b) PcTcPt_KaTRIS menores 0,5 μm

5 CONCLUSÃO

O espectro de absorção TcPcPt nas Bandas Q é estreitas e agudas em 730 nm, evidenciam o comportamento monoméricos [58] dos compostos e enquanto que o espectro da Banda B ocorre em 590 e 650 nm, apresentam um comportamento de agregação em DMSO e o espectro de absorbância da TcPcFe demonstra que a absorbância máxima está localizada na faixa de 670 nm do espectro. Este comprimento de onda está de acordo com outras Ftalocianinas que possuem seu coeficiente de excitação na região vermelha do espectro (630-750nm), demonstrando excelentes propriedades e alta eficiência fotossensibilizante, como descreveu Ferreira et al. 2004 [50].

O tempo de vida (τ_F) do composto PcTcPt-KaTRIS é menor em relação ao PcTcFe-KaTRIS, este comportamento podem ser atribuído a supressão, representado pelo menor tempo de vida das ftalocianinas. Os tempos de vida suprimidos são provavelmente devido às pequenas moléculas agregados em solução que são fluorescentes, sendo assim suprimem a fluorescência dos monômeros, este comportamento foi reportado na literatura [51].

As amostras de PcTcPt-KaTRIS e PcTcFe-KaTRIS foram analisadas por TGA, sendo observado similaridade entre o perfil térmico das amostras.

Se considerada a última etapa de decomposição, pode-se afirmar que a amostra PcTcPt possui uma estabilidade térmica ligeiramente superior a PcTcFe.

As amostras de PcTcPt-KaTRIS e PcTcFe-KaTRIS foram analisadas por DSC, sendo observado em ambos os casos, apenas um pico endotérmico, que provavelmente está associado a sublimação das ftalocianinas.

A presença da banda de absorção a 3622 cm^{-1} e 3619 cm^{-1} nas amostras indicam que Hidroxila presente na Caulinita não sofreu alteração com a intercalação e funcionalização da Caulinita [32].

O espectro de infravermelho das principais bandas das ligações características dos compostos PcTcPt-KaTRIS e PcTcFe-KaTRIS no intervalo 400 a 4000 cm^{-1} , temos a presença da banda de absorção a 3622 cm^{-1} e 3619 cm^{-1} nas amostras indicam que Hidroxila presente na Caulinita não sofreu alteração com a intercalação e funcionalização da Caulinita [32]. Comprovando assim a

funcionalização da caulinita com TRIS e o grupamento carboxílico, presente nas MPc.

Os objetivos proposto de obter a matriz híbrida a partir da caulinita funcionalizada com TRIS e a imobilização PcTcPt_KaTRIS e PcTcFe_KaTRIS foram alcançados com sucesso e os materiais são promissores para aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia, como por exemplo, terapia fotodinâmica, fotocatálise, indústria de papel, tintas dentre outras.

6 REFERÊNCIAS

[1] Taffa, D.H.; Kathiresan,M.; Arnold,T.; Walder,L.; Erbacher,M.; Bauer,D.; et al. Dye sensitized membranes within mesoporous TiO2: Photocurrents in aqueous solution. J. Photochem. Photobiol. A. 216 (2010) 35-43, http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2010.09.003.

[2] Kushto,G.P.; Mäkinen,A.J.; Lane, P.A.; Organic Photovoltaic Cells Using Group 10 Metallophthalocyanine Electron Donors. IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron. 16 (2010) 1552-1559, http://dx.doi.org/10.1109/JSTQE.2010.2052354

[3] Yang, F.; Forrest, S.R.; Photocurrent Generation in Nano Structured Organic Solar Cells. ACS Nano 2. (2008) 1022-1032, http://dx.doi.org/10.1021/nn700447t.

[4] Ao, R.;Kümmerl, L.; Haarer, D.; Present Limits of Data Storage using Dye Molecules in Solid Matrices. Adv. Mater., 7 (1995) 495-499, http://dx.doi.org/10.1002/adma.19950070522.

[5] Emmelius, M.; Pawlowski, G.; Vollmann, H. W.; Materials for optical data storage. Angew. Chem. Int. Ed., 28 (1989) 1445-1471, http://dx.doi.org/10.1002/anie.198914453.

[6] Mustroph, H.; Stollenwerk, M.; Bressau, V.; Current Developments in Optical Data Storage with Organic Dyes. Angew. Chem. Int. Ed., 45 (2006) 2016-2035, http://dx.doi.org/10.1002/anie.200502820.

[7] Lin, C-L.; C.-C. Lee, K.-C. Ho. Spectroelectrochemical Studies of Manganese Phthalocyanine Thin Films for Applications in Electrochromic Devices. J. Electroanal. Chem., 524-525 (2002), 81-89, http://dx.doi.org/10.1016/S0022-0728(02)00757-X

[8] Duro, J. A.; de La T. Gema, Barberá, J.; Serrano, J. L.; Torres, T.; Synthesis and Liquid-Crystal Behavior of Metal-Free and Metal-Containing Phthalocyanines Substituted with Long-Chain Amide Groups. Chem. Mater., 8 (1996), 1061-1066, http://dx.doi.org/10.1021/cm950478f.

[9] Loutfy, R.O.; Hor,A. –M.; Hsiao,C.-K.; Baranyi, G.; Kazmaier, P.; Organic photoconductive materials. Pure Appl. Chem., 60 (1988) 1047-1054, http://dx.doi.org/10.1351/pac198860071047.

[10] Rosenthal, I.; Phthalocyanines as Photodynamic Sensitizers. Photochem. Photobiol., 53 (1991) 859-870, http://dx.doi.org/10.1111/j.1751-1097.1991.tb09900.x.

[11] Leznoff, C.C.; Lever, A.B.P.; Phthalocyanines, Properties and Applications, vol. 4, VCH Publisher, New York, 1996.

[12] Maduray, K.; Odhav, B.; The in Vitro Photodynamic Effect of Laser Activated Gallium, Indium and Iron Phthalocyanine Chlorides on Human Lung Adenocarcinoma Cells. J. Photochem. Photobiol., B., 128 (2013) 58-63, http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2013.08.003.

[13] Zanfolim; Volpati; Olivati; Job; Constatino, Structural and Electric-Optical Properties of Zinc Phthalocyanine Evaporated Thin Films: Temperature and Thickness Effects. v. 114, (2010) p. 12290–12299.
DOI: 10.1021/jp1008913

[14] Kingston H.M. and Haswell S.J. (Eds.) *Micro- wave-Enhanced Chemistry, Fundamentals, Sample Preparation and Application, ACS, Washington D. C. 1997.*

[15] Tanaka K and Toda F. Solvent-Free Organic Synthesis.
Chem. Rev., 2000, *100* (3), pp 1025–1074
DOI: 10.1021/cr940089p

[16] Kadish, K.M.; K.M. Smith; R. Guilard, The Porphyrin Handbook: Aplications of phthalocyyyanines. Academic Press, 19, (2003) 105-146.

[17] Centurion, Lilian. Imobilização de ftalocianinas em filmes nanoestruturadas e aplicações em sensores. Dissertação (Mestrado-Programa de Pós Graduação em Física Aplicada) Instituto de física de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2010.

[18] Huang, Jian-Dong et al. Photodynamic Activities OF A Dicationic Silicon(IV) phthalocyanine and its bovine serum albumin conjugates. tetrahedron lett., CHINA, V. 44, (2003) P.8029-8032.

[19] Castano, A. P.; Demidova, T. N.; Hamblin, M. R. Mechanisms in photodynamic therapy: part two: cellular signaling, cell metabolism and modes of cell death. Photodiagnosis and Photodynamic Therapy, v.2,n.1,(2005) p.1-23.
DOI:10.1016/S1572-1000(05)00030-X

[20] Marques, A. D. S,; Takahata, T.; Junior, J.R.L.; Souza, M.C.; Simões, S.S.; Azevedo, W.M.; de AS, G.F.J. Luminesc. (2002) 97,237.

[21] Kessel, D.; Promotion of PDT Efficacy by a Bcl-2 Antagonist, 2007.
DOI: 10.1111/j.1751-1097 (2007) 00267

[22] Bliss,J.M. et al. Susceptibility of Candida Species to photodynamic effectes of photofrin. Antimicrobial Agents and Chemotherapy, v.48, n.6, (2004) p.200-2006.
DOI:10.1128/AAC.48.6.200-2006.2004.

[23] Brown, S.B.; Brown, E.A.; Walker, I. The presente and future role of photodynamic therapy in câncer treatment. The Lancet Oncol, v.5, (2004) p.497-508.
DOI:10.1016/S1470-2045(04)01529-3

[24] Buggiani, G. et al. Photodynamic therapy: off-label and altenative use in dermatological practice. Photodiagnosis and Photodynamic Therarapy, v.5, n.2, (2008) p. 134-138.
DOI:10.1016/jdpdt 2008.03.001

[25] Costa, C. B.; Propriedades fotofísicas da hidróxido ftalocianina de alumínio em diferentes meios. 2016. P.20. Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2016.

[26] Agostinis, P. et al. Photodynamic Therapy of Cancer: An Update. CA: Cancer Journal for Clinicians, v. 61, n. 4, (2011) p. 250-281.
DOI:10.3322/caac.20114.

[27] Ventruz. Caulim. Disponível em http://www.ventruz.com.br/Caulim.html - acesso 05/08/2017.

[28] Cardoso, S. R. F. et al. Caracterização e propriedades cerâmicas de alguns caulins e argilas usados em cerâmica branca no Estado de São Paulo. Cerâmica Industrial, v. 3, n. 3, (1998) p. 39-57.

[29] Cheng H.; Liu, Q.; Yang, J.; Du, W.; Frost, R. L. Influencing factors on kaolinite–potassium acetate intercalation complexes. Applied Clay Science. v. 50, (2010) p. 476–480.

[30] Cheng H.; Liu, Q.; Cui, X.; Zhang, Q.; Zhang, Z.; Frost, R. L. Mechanism of dehydroxylation temperature decrease and high temperature phase transition of coal-bearing strata kaolinite intercalated by potassium acetate. Journal of Colloid and Interface Science. n. 376, (2012) p. 47–56.

[31] de Faria E.H., Ciuffi K.J., Nassar E.J., Vicente M.A., Trujillano R., Calefi P.S. Novel reactive amino-compound: tris(hydroxymethyl)aminomethane covalently grafted on kaolinite. Appl Clay Sci (2010) p. 48:51e21.

[32] da Silva, T.H. Imobilização de metaloftalocianinas em caulinita. Dissertação de Mestrado, p. 10-11, Franca 2013.

[33] Nakagaki, S., Machado, G.S., Halma, M., Marangon, A.A.S., Castro, K.A.D.F., Mattoso,N., Wypych, F.; JournaL of Catalysis 242 (2006) 110.

[34] Eisberg, R. and R. Resnick, Fisica Quantica- Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas, ed. Campus1986, Rio de Janeiro.

[35] Edwards, L.; Dolphin, Dh.; Gouterman, M.;. Porphyrins XVII. Vapor absorption spectra and redox reactions: Tetraphenylporphins and porphin, 1971.

[36] Biral, C. S.; Propriedades Espectroscópicas de Ftalocianinas com diferentes ligantes e núcleos metálicos., 2016. Dissertação (Mestrado em Ciências & Tecnologia - Química) – Centro de Ciências Naturais e Humanas, Universidade Federal do ABC, Santo André, 2016.

[37] Lee, J. D.; Química Inorgânica não tão Concisa*;* Tradução: Toma, H. E.; Rocha, R. C.; Edgard Blücher Ltda.: São Paulo, 1999, cap. 29.

[38] Eisberg, R & RESNICK, R. Física Quântica. Tradução: Paulo Costa Ribeiro e Enio Frota da Silveira. Editora Campus. Rio de Janeiro. 1988.

[39] Lakowicz, J.R.; Gryczynski, I. In Topics in Fluorescence spectroscopy Vol 1; Lakowicz, J.R.; Ed.; Plenum Press; New York (1991) p 293.

[40] Lakowicz, J. R. Principles of Fluorescence Spectroscopy. Ed. 3, Baltimore, Springer; 2006.

[41] Krasovitskii, B. M.; Bolotin, B.M. Organic Luminescent Materials. VCH: Weinheim, (1988) p88.

[42] Canevarolo Jr, S. V.. *Técnicas de Caracterização de Polímeros*. São Paulo: Artliber Editora, (2003) 448p

[43] Giolito, I.; Ionashiro, M. A nomenclatura em análise térmica parte II. Cerâmica, São Paulo, v.34, n.225, (1988) p.163-164.

[44] Turi, E.A. Thermal Characterization of Plolymeric Materials, Academic Press, San Diego, 1977.

[45] Silverstein, R.M., Webster, F.X. Identificação Espectroscópica de Compostos Orgânicos. Sexta Edição, 2000, LTC – Livros Técnicos e científicos Editora S. A.

[46] Valeur B - Molecular Fluorescence Princeples And Applications - (Wiley-Vch (2001) p 399.

[47] Rocco, J.A.F.F.; Lima,J.E.S.; Frutuoso, A.G.; Ilha, H.; Ionashiro; M.; Matos, J.R.; Suárez-Iha, M.E.V.; Thermal degradation of a composite solid propellant examined by DSC. 2004.

[48] Mack, J., Kobayashi, N, Phosphorus(V)-Corrole: Synthesis, Spectroscopic Properties, Theoretical Calculations, and Potential Utility for in Vivo Applications in Living Cells - Inorg. Chem. , (2014) 53 (6), pp 2797–2802.
DOI: 10.1021/ic402347w

[49] De Oliveira, K. T., de Assis, F.F., Ribeiro, A. O., Neri, C.R., Fernandes, A.U., Baptista, M. S., Lopes, N.P., Serra, O.A., Iamamoto, Y., Synthesis of Phthalocyanines−ALA Conjugates: Water-Soluble Compounds with Low Aggregation. J. ORG CHEM, 74 (2009) 7962.
DOI: 10.1021/jo901633a

[50] Ferreira, S.D.R.M; Tedesco, A.C.Souza, G; zangaro, r.a.; silva, n.s; PACHECO, M.T.T; PACHECO-SOARES, C. Analysis oh mitochondria, endoplasmatic reticule and actin filaments after PDT with AIPcS4. Laser in Medical Science. V.18,(2004) p.207-212.

[51] Gürel, E.; Piskin,M.; Altun, S.; Odabas, Z.; Durmus, M.; The novel mesityloxy substituted metallo-phthalocyanine dyes with long fluorescence lifetimes and high singlet oxygen quantum yields. J. Photochem. Photobiol. A., 315 (2016) 42-51, http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem. (2015).09.009

[52] Saka,E. T.; Biyiklioglu, Z.; Co(II) and Fe(II) phthalocyanines: Synthesis, characterization and catalytic activity on cyclohexene oxidation with different

oxygen source. J. Organomet. Chem., 745-746 (2013) 50-56, http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.07.018.

[53] Lee, J.D. Química inorgânica não tão concisa, 5º edição, 1999

[54] Atkins, P., Jones, L. Príncipio de Química, 5º edição, 2011.

[55] Constantino, M. G. Espectroscopia no Infravermelho. In:; Química Orgânica, volume 3: Curso básico universitário. [s.l:s.n.].p. 95-137

[56] Frost, R. L.; Kristof, J. Raman and infrared spectroscopic studies of kaolinite surfaces modified by intercalation. Clay surfaces: fundamental and applications, v. 1, (2004) p. 184-215.

[57] Ming, H. Modification of kaolinite by controlled hydrothermal deuteration – a DRIFT Espectroscopic study. Clay Minerals, v. 39,(2004) p. 349-362.

[58] Sessler, J.L.; Jayawickramarajah, J.; Gouloumis, A.; GPantos, G. D.; Torres, T.; Guanosine and Fullerene Derived de-Aggregation of a New Phthalocyanine-Linked Cytidine Derivative. Tetrahedron. 62 (2006) 2123-2131, http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2005.05.110.

[59] Demirbas, U.; Bayrak, R.; Piskin, M.; Akçay, H. T.; Durmus, M.; Kantekin.H.; Synthesis, Photophysical and Photochemical Properties of Novel Tetra Substituted Metal Free and Metallophthalocyanines Bearing Triazine Units. J. Org. Chem. 724 (2013) 225-234, http://dx.doi.org/10.1016/j.jorganchem.2012.11.001

ANEXO 1 – TABELA DE VIDA DO COMPOSTO PCTCPT-KA_TRIS

São documentos que foram gerada pela software Fluofit®

PcTcPt-KaTRIS 1/26/2017

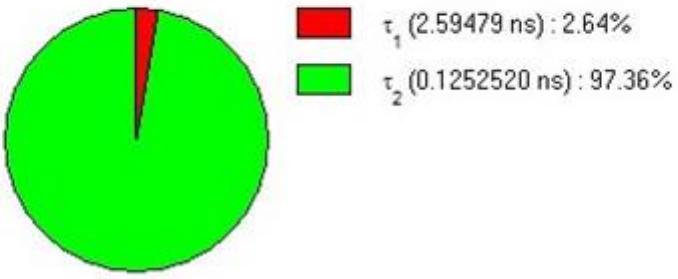
Parameter	Value	Conf. Lower	Conf. Upper	Conf. Estimation
A_1 [Cnts]	411.040	-0.233	+0.233	Fitting
τ_1 [ns]	2.59479	-0.00175	+0.00175	Fitting
A_2 [Cnts]	15187.97	-4.87	+4.87	Fitting
τ_2 [ns]	0.1252520	-0.0000364	+0.0000364	Fitting
A_3 [Cnts]	-393.904	-0.233	+0.233	Fitting
τ_3 [ns]	2.59410	-0.00183	+0.00183	Fitting
Bkgr. $_{Dec}$ [Cnts]	4705.226	-0.717	+0.717	Fitting
Bkgr. $_{IRF}$ [Cnts]	3486.357	-0.532	+0.532	Fitting
Shift $_{IRF}$ [ns]	-0.04095	-0.00708	+0.00708	Fitting
A $_{Scat}$ [Cnts]	73763.9	-22.0	+22.0	Fitting

Average Lifetime:

$\tau_{Av.1}$=0.18235 ns (intensity weighted)

$\tau_{Av.2}$=0.12805 ns (amplitude weighted)

Fractional Amplitudes of the Positive Decay Components:



ANEXO 2 – TABELA DE VIDA DO COMPOSTO PCTCFE-KA_TRIS

São documentos que foram gerada pela software Fluofit®

PcTcFe-KaTRIS 1/26/2017

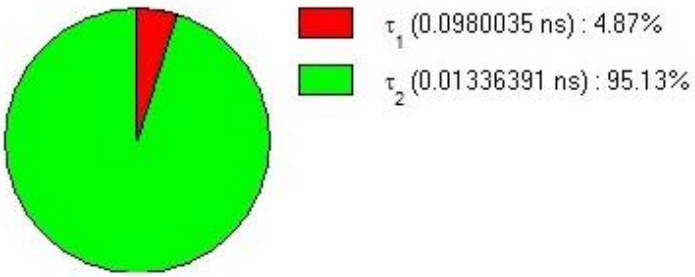
Parameter	Value	Conf. Lower	Conf. Upper	Conf. Estimation
A_1 [Cnts]	69447.2	-51.5	+51.5	Fitting
τ_1 [ns]	0.0980035	-0.0000644	+0.0000644	Fitting
A_2 [Cnts]	1357821	-969	+969	Fitting
τ_2 [ns]	0.01336391	-0.00000431	+0.00000431	Fitting
A_3 [Cnts]	-78576.5	-76.4	+76.4	Fitting
τ_3 [ns]	0.0696086	-0.0000570	+0.0000570	Fitting
Bkgr. Dec [Cnts]	1020.72	-1.11	+1.11	Fitting
Bkgr. IRF [Cnts]	624.354	-0.681	+0.681	Fitting
Shift IRF [ns]	-0.16262510	-0.00000668	+0.00000668	Fitting
A Scat [Cnts]	-146073	-176	+176	Fitting

Average Lifetime:

$\tau_{Av.1}$=0.0271419 ns (intensity weighted)

$\tau_{Av.2}$=0.0144453 ns (amplitude weighted)

Fractional Amplitudes of the Positive Decay Components:

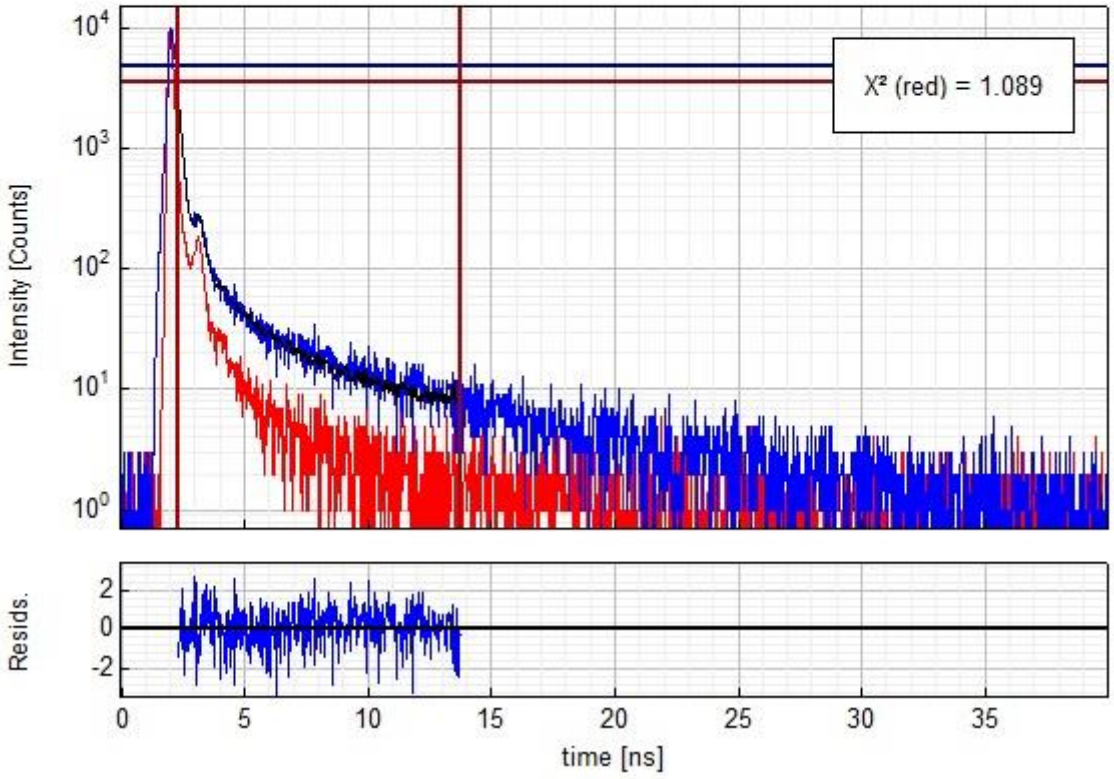


ANEXO 3 – GRÁFICO DECAIMENTO DO COMPOSTO PCTCPT-KA_TRIS

São documentos que foram gerada pela software Fluofit®

PcTcPt - Katris | Dimethyl sulfoxide

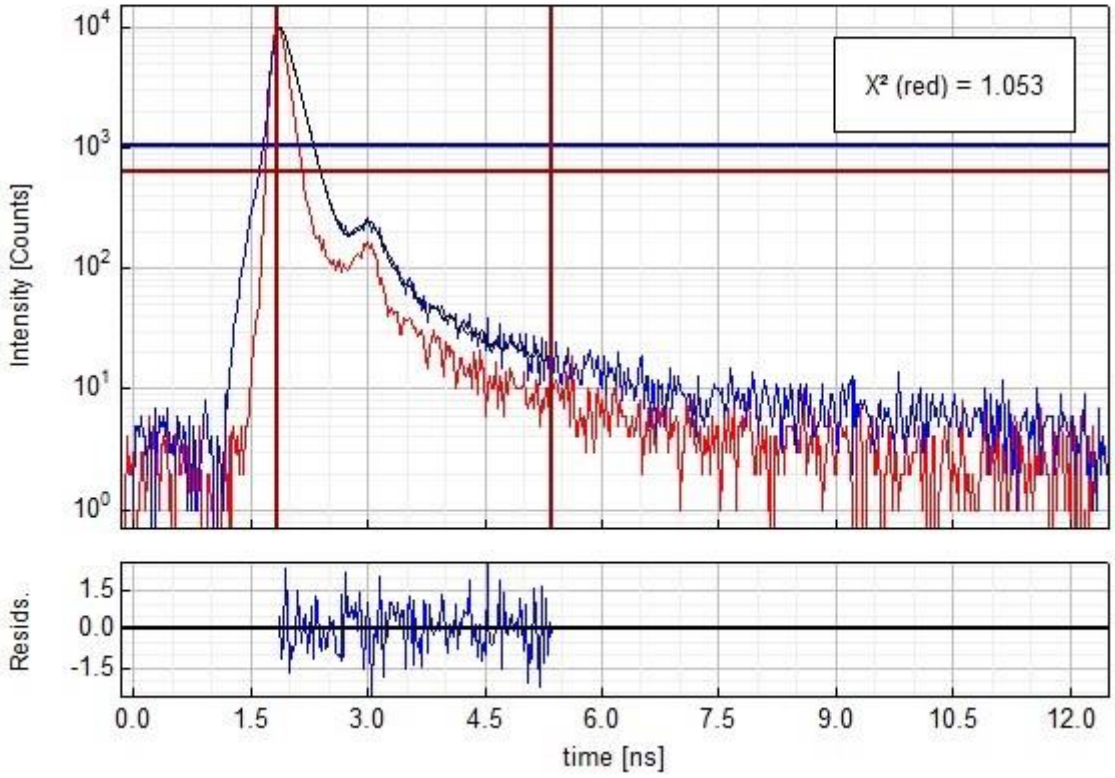
$$I(t) = \int_{-\infty}^{t} IRF(t') \sum_{i=1}^{n} A_i \, e^{-\frac{t-t'}{\tau_i}} \, dt'$$



ANEXO 4 – GRÁFICO DECAIMENTO DO COMPOSTO PCTCFE-KA_TRIS

São documentos que foram gerada pela software Fluofit®

PcTcFe - Katris | Dimethyl sulfoxide

Model: Exp. [Reconv.] (Exponential)
Plotted Data Set #0 Decay: "\..\Decay+IRF_20170126_1355.etf" (1)
Plotted Data Set #0 IRF: "\..\Decay+IRF_20170126_1355.etf" (0)
X²(reduced): 1.0527 ; Fitted Data Points: 0

Main Plot