



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ERICLEITON RODRIGUES DE MACEDO**

**FOTOFÍSICA DAS RODAMINAS B E 6G: PROCESSOS  
FOTOCALÍTICOS E DE ENGRADECIMENTO DA FLUORESCÊNCIA**

**Juazeiro-BA  
2012**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO  
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**ERICLEITON RODRIGUES DE MACEDO**

**FOTOFÍSICA DAS RODAMINAS B E 6G: PROCESSOS  
FOTOCALÍTICOS E DE ENGRADECIMENTO DA FLUORESCÊNCIA**

Dissertação apresentada a Universidade Federal do Vale do São Francisco - UNIVASF, Campus Juazeiro, como requisito da obtenção do título de mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira

**Juazeiro-BA  
2012**

Macedo, Ercicleiton Rodrigues de.  
M141f      Fotofísica das rodaminas B e 6G: processos fotocatalíticos e de  
engrandecimento da fluorescência / Ercicleiton Rodrigues de Macedo. -  
Juazeiro, 2012.  
xiv, 69 f. : il. ; 29 cm.

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade  
Federal do Vale do São Francisco, Campus Juazeiro-BA, 2012.

Orientador (a): Prof. Dr. Helinando Pequeno de Oliveira.

1. Resistências dos Materiais. 2. Fluorescência. 3. Fotocatálise. I.  
Título. II. Oliveira, Helinando Pequeno. III. Universidade Federal do  
Vale do São Francisco

CDD 620.19



**FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO**  
Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA  
Tel/Fax: (74)3614-1932, [www.univasf.edu.br/~cpgcm](http://www.univasf.edu.br/~cpgcm)  
**COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA  
DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

Mestrando: Ericleiton Rodrigues de Macedo

Título da dissertação

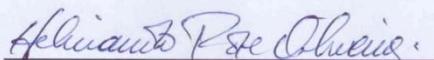
Fotofísica das Rodaminas B e 6G: processos fotocatalíticos e de engrandecimento da fluorescência

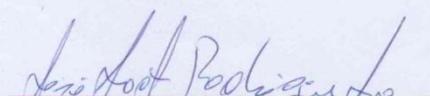
A banca examinadora, composta pelos professores Helinando P. de Oliveira (Presidente e Orientador), José Joatan Rodrigues Júnior, da Universidade Federal de Sergipe e Leonardo de Boni, da Universidade de São Paulo, consideram o candidato:

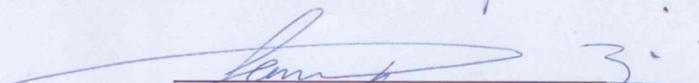
Aprovado

Reprovado

Secretaria do Colegiado de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Vale do São Francisco ao décimo quinto dia do mês de março de 2012.

  
Prof. Helinando P. de Oliveira  
Presidente e Orientador

  
Prof. José Joatan R. Júnior

  
Prof. Leonardo de Boni

*Este trabalho é dedicado a minha família: minha mãe Francisca Maria, meu Pai João Neto Macedo, meu irmão Francisco Rodrigues, pela paciência, carinho e ajuda nos momentos de impaciência e nervosismo.*

## **Agradecimentos**

*À Deus por ter me dado à chance de viver e poder superar desafios como este.*

*Aos meus pais pelos ensinamentos, paciência e amor.*

*Ao meu irmão Francisco, que sempre em sua fé enorme me incentivou a não parar.*

*À minhas tias e avó Maria Ana que me acolheram e me acolhem na busca de um ombro amigo.*

*Ao professor Helinando pela sua incrível inteligência e vontade de disseminá-la, pela sua paciência, amizade e dedicação sem igual.*

*Aos professores Telio, Joatan, Nikifor, Wagner e Militão pelos momentos de ensinamentos nas aulas e pelos corredores do Instituto.*

*Ao Jacinto e Ginetton por sempre ajudar, através de grande imaginação e vontade de fazer.*

*Aos amigos Newton, Cícero, Jaderson e Francisco Miguel que sempre estiveram juntos e prontos para qualquer desafio.*

*Aos amigos Evando, Ariadne e Sandro pelos momentos no laboratório, onde sempre me ajudaram e motivaram na busca pelos meus objetivos.*

*À dona Maria Helena pela preocupação com minha saúde, sempre com suas opiniões sinceras e otimismo que foi importante nessa etapa de minha vida.*

“Se eu creio em Deus e Deus existe, eu ganhei tudo.

Se eu creio em Deus e Deus não existe, eu não perdi nada.

Se eu não creio em Deus e Deus não existe, eu não ganhei nada.

Se eu não creio em Deus e Deus existe, então eu perdi tudo. ”

*Blaise Pascal*

## **Resumo**

Nesta dissertação de mestrado foi abordado o estudo de agregação de corantes catiônicos rodamina B e 6G sob a influência do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) em diversas concentrações. Através da verificação da presença de H- agregados, por medida do espectro de absorção, redução da intensidade de fluorescência e mudanças no tempo de vida de fluorescência foi possível identificar as regiões de pré-micelização e pós-micelização dos sistemas corantes/surfactantes. Na concentração pré-micelar é verificada uma forte interação em sistemas formados por corante/semicondutor/surfactante, o que permite uma aplicação como um sistema fotocatalítico, dado que nesta concentração, uma quantidade muito pequena de dióxido de titânio é requerida (0.02 g/L) e o tempo necessário para fotodegradar o corante é da ordem de poucos minutos. Uma aplicação imediata desse tipo de fenômeno é na purificação da água contaminada, sejam os resíduos provenientes das indústrias, ou mesmo lagos que são contaminados por estes.

O sistema formado por corante/surfactante na região pré-micelar ainda pode ser usado na otimização da fluorescência de sistemas formados por nanopartículas metálicas e corantes. O aumento de fluorescência comumente se dá para uma concentração específica de nanopartículas de ouro (10%) devido à perfeita ressonância dos plásmons de superfície com a luz incidente sobre sistema. A inclusão de SDS permite que apenas 2% do ouro sejam necessários para o máximo de fluorescência ser atingido. Além disso, esse processo promove a diminuição no tamanho das partículas, e com isso uma menor quantidade de material é necessária para promover a formação de estruturas casca/núcleo, de maneira que se otimiza a fluorescência.

## ***Abstract***

In this work we have studied the aggregation process of cationic (dyes rhodamine B and rhodamine 6G) under influence of anionic surfactant sodium dodecil sulphate (SDS) at different concentration.

The verification of H-aggregates from measurement of absorbance in the UV-vis region, intensity of fluorescence and changes in the fluorescence lifetime allowed the verification of pre e post-micellization critical concentration of mixed dye/surfactant systems.

At premicellar concentration, a strong interaction between oppositely charged molecules dominates, optimizing the application of aggregates as photocatalysts, with additional inclusion of small aliquots of titanium dioxide (0.02 g/L). In the situation, the degradation of rhodamine B is established is a scale of 10 minutes. This property introduces strong advantage in the treatment of wastewater.

In the second part of this work, we have explored the interaction of metal nanoparticles and rhodamine B. The enhancement of fluorescence is based on plasmons surface resonance at specific concentration of gold nanoparticles.

The inclusion of SDS reduces the required concentration of gold nanoparticles to values in order of 2% in an indication that mixed aggregates of SDS/rhodamine B/gold nanoparticles interact strongly, with subsequent minimization in the medium distance between metal nanoparticles and dye.

## Sumário

<b>Lista de Figuras</b> .....	xi
<b>Lista de Tabelas</b> .....	xiv
<b>Capítulo I Processos de emissão em derivados de xantenos</b> .....	<b>1</b>
1.1 <i>Corantes</i> .....	1
1.1.1 <i>Classe dos xantenos</i> .....	1
1.2 <i>Surfactantes</i> .....	4
1.2.1 <i>Grupos polares e apolares presentes nos surfactantes</i> ...	5
1.2.2 <i>Classificação dos surfactantes</i> .....	6
1.2.2.1 <i>Surfactantes iônicos</i> .....	6
1.2.2.2 <i>Surfactantes zwitteriônicos</i> .....	7
1.2.2.3 <i>Surfactantes não-iônicos</i> .....	8
1.2.3 <i>Estudo da agregação em surfactantes</i> .....	8
1.3 <i>Fotocatálise heterogênea</i> .....	11
1.4 <i>Interação entre corantes e nanopartículas de ouro – estruturas do tipo casca/núcleo</i> .....	17
<b>Capítulo II Técnicas Experimentais</b> .....	<b>21</b>
2.1 <i>Métodos espectroscópicos</i> .....	21
2.1.1 <i>Espectroscopia de absorção no visível e UV- próximo</i> ..	22
2.1.2 <i>Espectroscopia de fluorescência</i> .....	26

2.1.2.1	<i>Medidas de fluorescência estacionária</i> .....	28
2.1.2.2	<i>Espectroscopia de fluorescência com resolução temporal</i> .....	32
2.2	<i>Potencial Zeta</i> .....	35
2.2.1	A dupla camada .....	36
2.2.3	Teoria DLVO .....	37
<b>Capítulo III Agregação de corantes e influência das pré-micelas na fotocatalise heterogênea</b> .....		40
3.1	<i>Introdução</i> .....	40
3.2	<i>Procedimento experimental</i> .....	43
3.3	<i>Resultados</i> .....	44
3.3.1	<i>Interação corante/surfactante</i> .....	44
3.3.2	<i>Fotofísica da fotocatalise heterogênea</i> .....	53
3.4	<i>Conclusões</i> .....	59
<b>Capítulo IV Aumento da fluorescência da rodamina B pelo uso de nanopartículas de ouro</b> .....		61
4.1	<i>Nanopartículas de ouro</i> .....	61
4.2	<i>Interação entre nanopartículas de ouro e corantes</i> .....	62
4.3	<i>Resultados e discussões</i> .....	64
4.4	<i>Conclusões</i> .....	68
<b>Capítulo V Conclusões</b> .....		69

**Referências 73**

## Lista de Figuras

<i>Figura 1. Cromóforo do xanteno.....</i>	<i>1</i>
<i>Figura 2. Fórmula molecular da rodamina B.....</i>	<i>3</i>
<i>Figura 3. Fórmula molecular da rodamina 6G.....</i>	<i>4</i>
<i>Figura 4. Representação esquemática de um surfactante.....</i>	<i>5</i>
<i>Figura 5. Estrutura do surfactante catiônico quaternário de amônio.....</i>	<i>6</i>
<i>Figura 6. Estrutura molecular do dodecil sulfato de sódio.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 7. Estrutura molecular de uma sulfobetaína.....</i>	<i>7</i>
<i>Figura 8. Estrutura molecular do Triton X-100.....</i>	<i>8</i>
<i>Figura 9. Moléculas surfactantes. (A) Na interface água/ar, (B) na forma de arranjo micelar.....</i>	<i>9</i>
<i>Figura 10. Influência da natureza iônica da cabeça do tensoativo no valor da CMC.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 11. Pré-micelas de rodamina com o surfactante dodecil sulfato de sódio.....</i>	<i>10</i>
<i>Figura 12. J - Agregado de pseudoisocianina (PIC) e H - agregado de pinacianol (PIN).....</i>	<i>11</i>
<i>Figura 13. Formas estruturais do TiO<sub>2</sub> na forma a) anatase e b) rutilo.....</i>	<i>13</i>
<i>Figura 14. Fotoativação do TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>15</i>
<i>Figura 15. Representação dos tipos de interação das nanopartículas metálicas com a luz.....</i>	<i>18</i>
<i>Figura 16. Modelo da estrutura de núcleo/casca de ouro e rodamina B.....</i>	<i>19</i>
<i>Figura 17. Níveis de energia dos orbitais moleculares do formaldeído.....</i>	<i>23</i>
<i>Figura 18. Níveis eletrônicos de energia e transições eletrônicas.....</i>	<i>24</i>
<i>Figura 19. Esquema de um espectrofotômetro à esquerda e espectrofotômetro usado neste trabalho a direita (FEMTO modelo 800XI).....</i>	<i>26</i>
<i>Figura 20. Diagrama de Jablonsk.....</i>	<i>27</i>
<i>Figura 21. Transições eletrônicas entre estados singlete e tripleto.....</i>	<i>28</i>
<i>Figura 22. Esquema de um espectrofluorímetro (ISS PC1).....</i>	<i>31</i>
<i>Figura 23. Espectrofluorímetro ISS PC1.....</i>	<i>32</i>
<i>Figura 24 Medida de tempo de vida de fluorescência- método pulsado.....</i>	<i>34</i>
<i>Figura 25. Aparato experimental para medida de tempo de vida de fluorescência (Laboratório de Fotônica, USP- São Carlos).....</i>	<i>35</i>

<i>Figura 26 Visualização da dupla camada</i> .....	37
<i>Figura 27 Curva de repulsão, atração eletrostática e energia de interação resultante</i> .....	39
<i>Figura 28. Espectro da solução aquosa de rodamina 6G em diversas concentrações de surfactante</i> .....	44
<i>Figura 29. Espectro da solução aquosa de rodamina 6G em diversas concentrações de surfactante</i> .....	45
<i>Figura 30. Gráfico da rodamina 6G + SDS (10mM) deconvoluído</i> .....	46
<i>Figura 31. Gráfico da rodamina B +SDS (10 mM) deconvoluído</i> .....	46
<i>Figura 32. Absorção no pico do dímero como função da concentração de SDS para rodamina 6G(■) e rodamina B (●).</i> .....	47
<i>Figura 33. Fluorescência da rodamina 6G em função da concentração de surfactante</i> .....	48
<i>Figura 34. Fluorescência da rodamina B em função da concentração de surfactante</i> .....	49
<i>Figura 35. Área sob a curva de fluorescência da rodamina 6G(■) e rodamina B (●) em função da concentração de surfactante</i> .....	50
<i>Figura 36. Rendimento quântico de fluorescência da rodamina 6G(■) e rodamina B (●), em função da concentração de surfactante.</i> .....	51
<i>Figura 37. Tempo de vida de fluorescência da rodamina 6G(■) e rodamina B(●) em função da concentração de SDS. A inserção mostra o decaimento de fluorescência da rodamina B em função da concentração de SDS</i> .....	52
<i>Figura 38. Curva de calibração da rodamina B em solução aquosa contendo TiO<sub>2</sub> (0.02 g/ L) e SDS (5 mM) em condição de pré-micelas. Na inserção é mostrado espectro da fonte luz usada no experimento de fotodegradação.</i> .....	53
<i>Figura 39. Cinética de fotodegradação medida a partir do pico de absorção da RB (R), RB + SDS (R+S), RB + TiO<sub>2</sub> (R + T), Rb + SDS + TiO<sub>2</sub> (R + S + T), sob incidência contínua de luz branca.</i> .....	54
<i>Figura 40. Cinética de fotodegradação de rodamina B (10<sup>-6</sup> M) com concentração fixa de TiO<sub>2</sub> (0.02 g/L) e diferentes concentrações de SDS.</i> .....	55
<i>Figura 41. Fluorescência da rodamina B nas pré-micelas de SDS na presença de TiO<sub>2</sub> em condições de escuro (■) e após irradiação com luz visível durante 10 min (●).</i> .....	56

<i>Figura 42. Comparação entre fluorescência (em 578 nm) do sistema rodamina + SDS em condição de escuro (■) e rodamina B + SDS + TiO<sub>2</sub> após irradiação com luz visível durante 10 min (●). A inserção mostra a razão entre a fluorescência em 578 nm da rodamina antes (FD) e depois (FI) da fotodegradação promovida pela luz visível. ....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 43. (a) Sistema RB/ TiO<sub>2</sub>/ SDS no início da irradiação e (b) após 10 min de irradiação.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 44. Esquema de interação de pre-micelas/TiO<sub>2</sub>/RB (lado esquerdo) e micelas/TiO<sub>2</sub>/Rb (lado direito) e diagrama de banda de energia para transferência de elétrons em ambos os casos.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 45. Esquema ilustrando o Au<sup>3+</sup> na superfície das moléculas de TX-100 (esquerda) e a molécula de TX -100 na superfície das nanopartículas de ouro (direita). ....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 46. Fluorescência em função da concentração de ouro em solução. ....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 47. Fluorescência do sistema ouro + rodamina B + SDS.....</i>	<i>66</i>
<i>Figura 48. Tamanho de partículas em função da concentração de ouro para o sistema contendo Rb+ouro e Rb+SDS+ouro. ....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 49. Potencial zeta das soluções de rodamina + ouro e rodamina +ouro+SDS .....</i>	<i>68</i>

## Lista de Tabelas

<i>Tabela 1 Alguns grupos polares e apolares presentes em moléculas surfactantes ....</i>	<i>5</i>
<i>Tabela 2. Estrutura das micelas em função do PCE.....</i>	<i>9</i>
<i>Tabela 3. Potenciais de redução de algumas substâncias.....</i>	<i>12</i>
<i>Tabela 4. Transições eletrônicas em diversos compostos .....</i>	<i>24</i>

## Prefácio

Essa dissertação de mestrado tem como tema central o estudo da agregação de corantes xantênicos (rodamina B e rodamina 6G) sob a influência do surfactante aniônico dodecil sulfato de sódio (SDS) em concentrações específicas. O que caracteriza um fator importante no estudo da fotocatalise heterogênea e em processos de engrandecimento de fluorescência pela utilização de nanopartículas de ouro.

A dissertação está estruturada em quatro capítulos. No primeiro é feita uma revisão bibliográfica mostrando as principais características dos corantes xantênicos, características dos surfactantes, sua classificação e as transições que dependem da concentração. Uma revisão dos processos de fotocatalise, como a fotocatalise homogênea e a fotocatalise heterogênea também é realizada neste capítulo.

No Capítulo 2 são apresentadas as técnicas utilizadas na análise da formação de agregados de corantes, assim como a análise do rendimento da fotocatalise heterogênea e otimização do engrandecimento de fluorescência pelo uso de surfactantes nos sistemas formados por nanopartículas de ouro e corantes. Os resultados são mostrados e discutidos nos Capítulos 3 e 4. No Capítulo 3 é estudado o efeito dos surfactantes na agregação das rodaminas B e 6G, e a influencia das premicelas de surfactante na fotocatalise heterogênea.

No Capítulo 4 são mostrados os efeitos da inserção de nanopartículas de ouro em soluções contendo rodamina B, sendo o engrandecimento de fluorescência verificado em concentrações específicas de ouro, que pode ser otimizado pelo uso de agregados premicelares de corante e surfactante.

---

# Capítulo I

## Processos de emissão em derivados de xantenos

### 1.1 Corantes

Corantes são todas as moléculas orgânicas formadas por anéis de benzeno, por isso também chamadas de benzenóides. São substâncias ditas cromóforas, pois possuem cor. Os corantes são usados em muitas áreas como na indústria alimentícia, na produção de tintas plásticas e têxteis, na citologia para revelação de biomoléculas de células e tecidos, como corantes lasers, como padrão de fluorescência e em outras tantas aplicações [1-4].

Esses materiais podem ser naturais ou artificiais, aniônicos ou catiônicos, ou mesmo neutros, mas geralmente possuem carga positiva. São chamados diá Cromos quando não possuem fluoró Cromo (parte da molécula que fluoresce quando excitada por um comprimento de onda específico [5]) responsável pela fluorescência, e chamados fluoró Cromos quando são fluorescentes. Uma das classes mais utilizadas dos corantes é a dos xantenos [3].

#### 1.1.1 Classe dos xantenos

São chamados de corantes xantenos aqueles que possuem a estrutura molecular parecida com a da Fig. 1 como cromóforo:

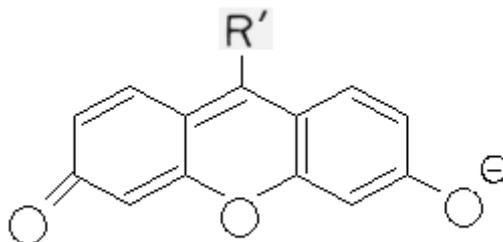


Figura 1. Cromóforo do xanteno

---

Devido à estrutura rígida, corantes xantenos tem um alto rendimento quântico de fluorescência. Assim como as fluoresceínas, os corantes xantenos possuem um pequeno deslocamento de Stokes, em torno de 20 a 30 nm. Corantes xantenos são normalmente mais estáveis que os derivados de fluoresceína e cumarina em condições aquosas. Possuem em sua maioria cargas positivas e solubilidade em água geralmente abaixo de  $5 \times 10^{-3}$  M [4]. Para aumentar a solubilidade em água visando aplicações biotecnológicas, os cromóforos xantenos são tipicamente modificados pela ligação de grupos sulfonados.

No cromóforo dos xantenos os elétrons  $\pi$  podem ser descritos aproximadamente por duas estruturas mesoméricas idênticas, em que a carga positiva é localizada em qualquer um dos átomos de nitrogênio. O momento de dipolo de transição do principal comprimento de onda da banda de absorção é orientado paralelamente ao longo do eixo da molécula. Alguns dipolos de transição em curtos comprimentos de onda são orientados perpendicularmente ao longo do eixo. O espectro de absorção dos xantenos é determinado pelo sistema de elétron  $\pi$  simétrico ao longo da estrutura de diaminoxanteno. O máximo de absorção mostra pequena dependência em relação a polaridade do solvente. Em relação à desprotonação do grupo carboxílico, por exemplo, no caso da rodamina B, um pequeno desvio hipsocrômico ocorre para pequenos comprimentos de onda.

A eficiente fluorescência dos corantes mostra uma peculiar dependência em relação ao padrão de substituição dos grupos amina. Se os grupos amina são totalmente alquilados, como no caso da rodamina B, a eficiência de fluorescência é fortemente dependente do solvente e da temperatura. Esses efeitos podem ser atribuídos a algum tipo de mobilidade dos grupos dietilamina no estado excitado, com o engrandecimento da mobilidade pelo aumento da temperatura e redução da mesma pelo aumento da viscosidade. Entretanto, a diminuição do tempo de vida de fluorescência pela mudança do etanol por água, um solvente com viscosidade quase similar, demonstra que outras propriedades dos solventes, como a polaridade do solvente também pode influenciar o tempo de vida do estado excitado e consequentemente a eficiência de fluorescência.

Dependendo dos grupos das extremidades, em particular o tipo e o número de grupos que constituem o radical R, o máximo da banda de absorção principal está entre 480 a 580 nm [6]. Com  $R' = H$  e amino nos grupos das extremidades tem-se os

---

corantes chamados pironinas. Devido a uma síntese conveniente com anidrido ftálico, muitos corantes xantenos tem R'=carboxifenil e são classificados como rodaminas quando os radicais O são aminas ou fluoresceína quando os radicais O são grupos cetonas e hidroxilas [6, 7].

➤ **Rodamina B**

Rodamina B é um corante catiônico pertencente à família dos compostos orgânicos xantenos (estrutura básica) sendo sua fórmula molecular é mostrada na Fig. 2 abaixo (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl). A rodamina B é um corante fluorescente, possui cor vermelha e é básico possuindo carga positiva. É encontrado na forma de cristais esverdeados ou pó vermelho-violeta. É solúvel em água e em diversos alcoóis [3, 8]. Seu peso molecular é 479,02 g/mol e possui densidade de 1,31 g/cm<sup>3</sup> [9]. O rendimento quântico da rodamina B fica no intervalo entre 0,41 a 0,97 [1]. O comprimento de onda de excitação usado nesta dissertação foi de 310 nm.

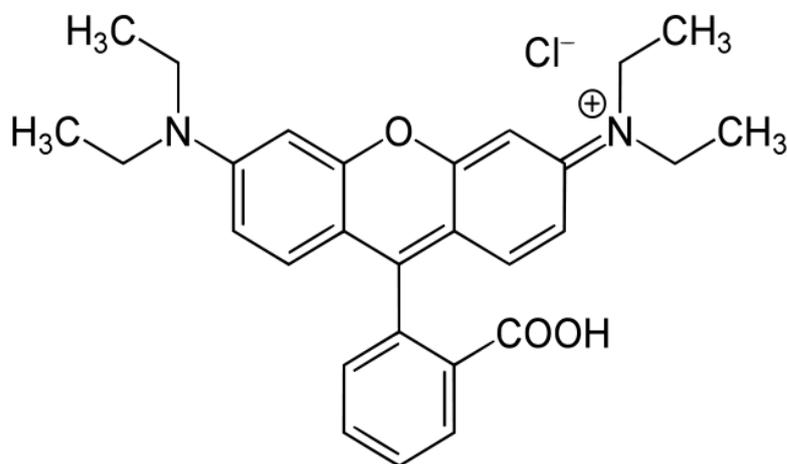


Figura 2. Fórmula molecular da rodamina B

➤ **Rodamina 6G**

---

Pertencente à mesma família da rodamina B, também é um corante catiônico. Sua fórmula molecular é mostrada na Fig. 3 ( $C_{28}H_{29}ClN_2O_3$ ). Também fluorescente, a rodamina 6G é solúvel em água e em diversos solventes orgânicos. Seu peso molecular é igual ao da rodamina B, possui densidade de  $1,26 \text{ g/cm}^3$ . Possui rendimento quântico entre 0,93 a 0,95 [10]. Nesta dissertação a rodamina 6G foi excitada em 476nm.

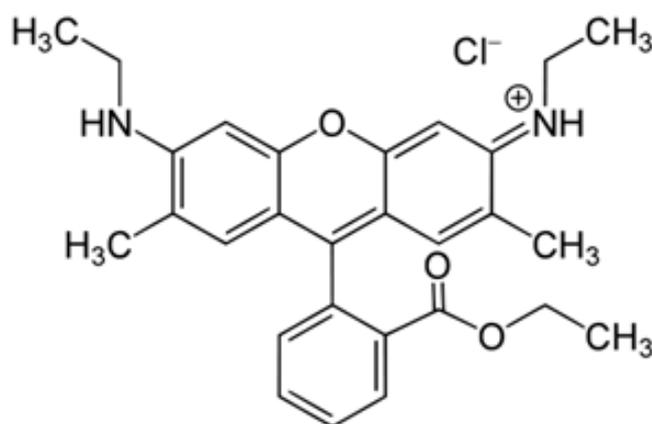


Figura 3. Fórmula molecular da rodamina 6G

Normalmente corantes catiônicos deste tipo são usados em lasers e como moléculas de prova em diversas aplicações biológicas, principalmente por causa de sua baixa toxicidade, eficiência quântica, pequena dependência de fatores ambientais, e suas características fluorescentes não se alteram ao longo de várias horas se sua solução aquosa for continuamente agitada [11, 12]. Sua solubilidade em água é baixa e dessa maneira há uma tendência à formação de agregados que chamamos de dímeros. A formação de dímeros é caracterizada por uma mudança no espectro de absorção em torno do seu pico principal no espectro visível. Uma maneira de resolver este problema é através do uso de surfactantes iônicos com carga oposta, neste caso, um surfactante aniônico, que devido à sua forte interação com o corante promoverá micelas mistas na solução.

## 1.2 Surfactantes

Surfactantes são substâncias anfífilas constituídas por porções hidrofóbicas e hidrofílicas. A porção hidrofílica, chamada de grupo cabeça (grupo polar ou iônico), está conectada à porção hidrofóbica por uma longa cadeia de hidrocarboneto ou fluorcarboneto (linear, ramificada ou contendo anéis aromáticos)[13]. Os surfactantes alteram as propriedades da superfície e da interface de soluções aquosas [14, 15], viabilizando aplicações científicas e industriais, tais como, flotação de partículas minerais, estabilização de partículas, detergência, destintamento, produção de cosméticos e fármacos e muitas outras [16-18]. A Fig. 4 ilustra um exemplo de surfactante (Dodecil Sulfato de Sódio).

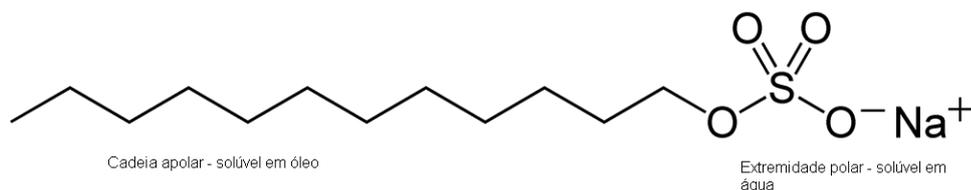


Figura 4. Representação esquemática de um surfactante.

### 1.2.1 Grupos polares e apolares presentes nos surfactantes

Entre os grupos apolares podem ser destacados as cadeias carbônicas com mais de 10 átomos de carbono e os anéis aromáticos. Relativamente aos grupos polares, destacam-se os iônicos e não-iônicos, como mostrados na Tabela 1.

Grupos iônicos		Grupos não-iônicos	
Carboxilas	COO <sup>-</sup>	<b>Hidroxilas</b>	OH
Grupos sulfônicos	SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>Aminas</b>	NH <sub>2</sub>
Sulfatos	OSO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	<b>Cadeias alcoiladas</b>	(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O) <sub>n</sub> - H
Quaternários de Amônio	NR <sub>3</sub> <sup>+</sup>		

Tabela 1 Exemplos de grupos polares e apolares presentes em moléculas de surfactantes

---

De acordo com o tipo de grupo polar (cabeça), podemos classificar os surfactantes em três grupos principais, surfactantes iônicos (catiônicos ou aniônicos), não-iônicos e anfóteros (chamados também de zwitteriônicos).

## 1.2.2 Classificação dos surfactantes

### 1.2.2.1 Surfactantes iônicos

Caracterizam-se pela carga que liberam ao dissociar o grupo polar em água, podem ser catiônicos ou aniônicos.

#### ➤ **Catiônicos**

Quando dissociados em água originam íons carregados positivamente. Sais de aminas graxas (ou sais amoniacais) foram primeiramente desenvolvidos como surfactantes catiônicos, sendo sensíveis ao pH, podendo, em elevados pHs, desprotonar a amina e retornar a uma molécula sem carga. Como consequência, surgiu os sais de amônio (quaternários de amônio devido aos quatro substituintes para os hidrogênios ligados ao átomo de nitrogênio da molécula amoniacal), eles são muito estáveis e podem ser usados em várias condições. A Fig. 5 mostra esse surfactante.

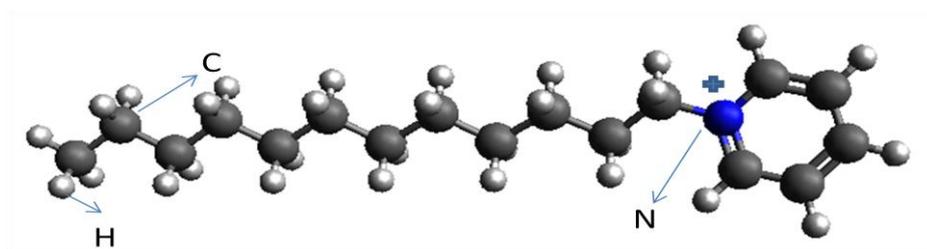


Figura 5. Estrutura do surfactante catiônico quaternário de amônio.

#### ➤ **Aniônicos**

Neste caso, a cabeça hidrofílica possui carga negativa, e esta, quando dissociada em água, origina íons carregados negativamente. Existem três classes

principais de surfactantes aniônicos: alquilbenzeno sulfonato linear, sulfatos de alquiléter e sulfato de alquila [19]. Apresenta capacidade de reduzir a tensão superficial e é capaz de funcionar em sinergismo com a de outros surfactantes [20]. Entre os mais utilizados está o dodecil sulfato de sódio (SDS) que pode ser visto na Fig. 6.

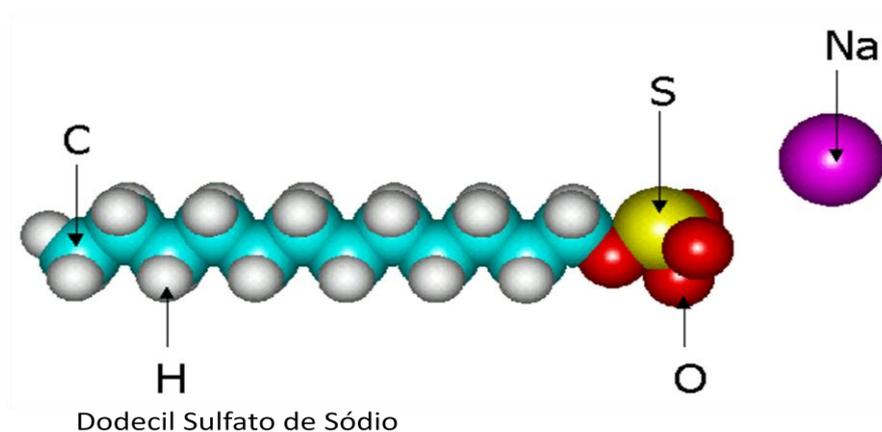


Figura 6. Estrutura molecular do dodecil sulfato de sódio.

### 1.2.2.2 Surfactantes zwitteriônicos

Esses surfactantes possuem tanto um grupo cabeça catiônico, quanto aniônico ou até mesmo não-iônico. A espécie hidrofílica nesses surfactantes variam em função do pH da solução. Em pH ácido tem-se carga positiva na cabeça e então um típico surfactante catiônico, em pH básico tem-se carga negativa e um típico surfactante aniônico. Surfactantes zwitteriônicos possuem alta solubilidade em água, são biodegradáveis e ecologicamente corretos [21]. Exemplos comuns desses surfactantes são as betaínas. A Fig. 7 mostra uma típica sulfobetaína.

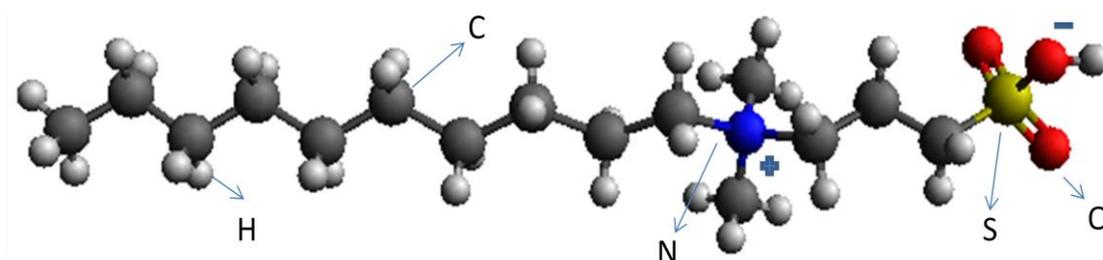


Figura 7. Estrutura molecular de uma sulfobetaína



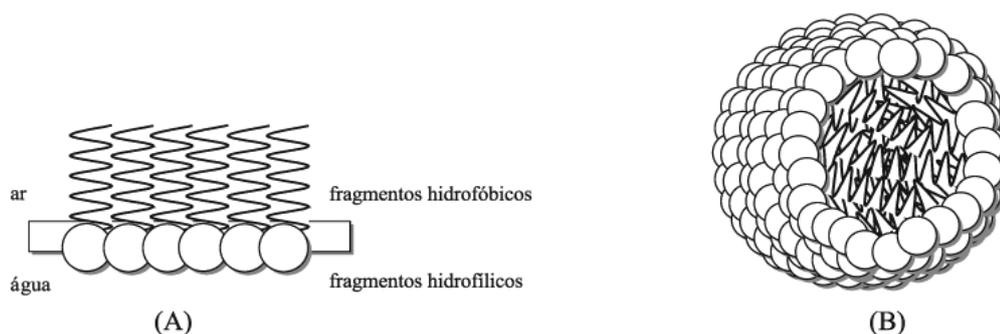


Figura 9. Moléculas surfactantes. (A) Na interface água/ar, (B) na forma de arranjo micelar.

A concentração na qual esse fenômeno de agregação ocorre é chamado de concentração micelar crítica (CMC). Abaixo da CMC tem-se basicamente a presença de monômeros de surfactante [26]. Uma das mais importantes propriedades dessas estruturas é a capacidade de solubilizar solutos de diferentes características. A geometria das micelas depende de fatores tais qual a área da cabeça hidrofílica  $A$ , volume da cadeia hidrofóbica  $V$  e o comprimento da cadeia hidrofóbica,  $L$ . Através destes fatores, a Eq.1 define o parâmetro crítico de empacotamento (PCE) [27].

$$PCE = \frac{V}{A \cdot L} \quad \text{Eq. 1}$$

A Tabela 2 ilustra a estrutura micelar em função do PCE.

PCE	Estrutura micelar
<1/3	Esférica
1/3-1/2	Cilíndrica
1/2-1	Vesícula
Aprox. 1	Lamela plana
>1	Micela invertida

Tabela 2. Estrutura das micelas em função do PCE

Existem alguns fatores que influenciam o valor da CMC, como por exemplo, a natureza iônica da cabeça hidrofílica, pH da solução, pressão, temperatura e aditivos [28]. Para tensoativos catiônicos ou aniônicos a repulsão eletrostática da cabeça provoca o aumento da CMC em relação aos análogos não-iônicos. A Fig. 10 mostra esquematicamente essa repulsão das cabeças hidrofílicas.

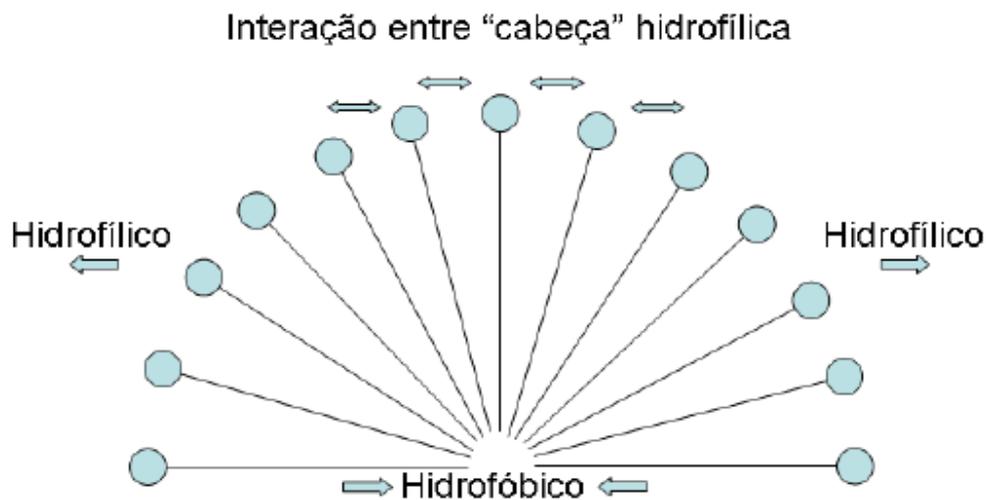


Figura 10. Influência da natureza iônica da cabeça do tensoativo no valor da CMC.

Em sistemas formados por corantes e surfactantes, ambos iônicos e de cargas opostas, espécies menores, que são chamadas de agregados premicelares ou premicelas, são formadas antes das micelas [29, 30]. Antes da formação desses agregados premicelares há a formação de pares de íons hidrofóbicos entre o corante iônico e a carga oposta da molécula surfactante [30].

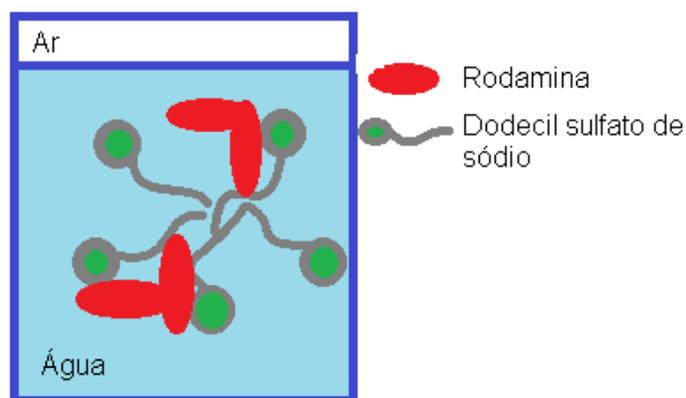


Figura 11. Pré-micelas de rodamina com o surfactante dodecil sulfato de sódio

Aumentando a concentração do surfactante na solução até a CMC, os agregados premicelares deixam de existir dando origem às micelas, que podem promover a separação dos agregados de corante, uma vez que eles se alojam no interior das micelas.

A agregação geralmente afeta as propriedades espectrais dos corantes que por sua vez podem fornecer informações sobre a estrutura dos agregados. O espectro de absorção dos chamados H-agregados mostram um desvio hipsocrômico, enquanto os J-agregados mostram um desvio batocrômico no espectro de absorção [31]. Nos agregados do tipo H, as moléculas de corante alinham-se face a face dando origem a arranjo do tipo sanduíche, enquanto que os agregados do tipo J são compostos por moléculas de corante escalonados em uma configuração de ponta a ponta [31, 32], como esquematizado na Fig. 12.

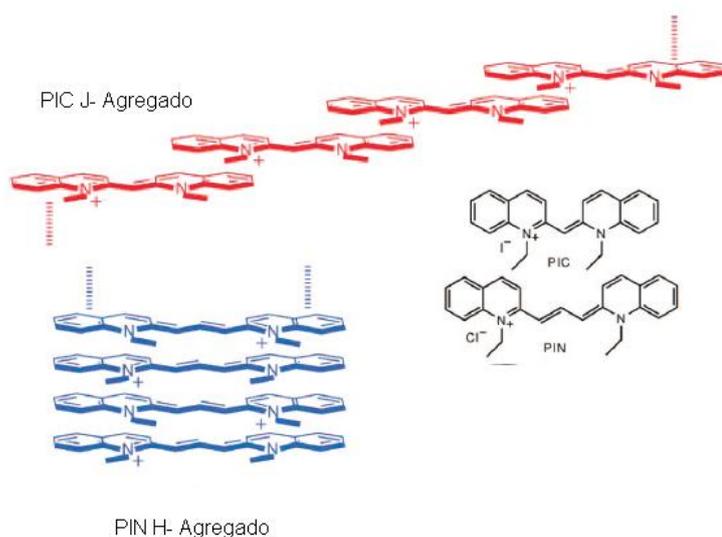


Figura 12. J - Agregado de pseudoisocianina (PIC) e H - agregado de pinacianol (PIN)

Uma aplicação importante desses agregados premicelares é o desenvolvimento de sistemas rápidos de fotodegradação de corantes usando processos oxidativos avançados, como a fotocatalise heterogênea.

### 1.3 Fotocatálise heterogênea

#### Processos Oxidativos Avançados (POA)

O processo em que elétrons são removidos de uma substância, aumentando seu estado de oxidação, é chamado de oxidação química. Processos avançados de oxidação são métodos que promovem a formação de espécies altamente reativas, tais como hidroxila  $\cdot\text{OH}$ , que permitem a degradação de compostos poluentes

orgânicos e não orgânicos [33]. Devido à sua alta reatividade ( $E=2,8$  V), radicais hidroxilas podem reagir com uma grande variedade de compostos promovendo sua total mineralização para compostos inócuos como  $\text{CO}_2$  e água [34]. Para a geração desses radicais livres  $\bullet\text{OH}$  os métodos podem ser fotoquímicos ou não. No âmbito dos métodos fotoquímicos, podem-se utilizar dois métodos para gerar radicais hidroxilas:

A fotocatalise homogênea, consistindo de soluções homogêneas contendo  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  ou mesmo uma combinação de ambos é usada para obter as radicais hidroxilas. São possíveis reações diretamente com radiação ultravioleta, decomposição de  $\text{H}_2\text{O}_2$  catalisada por  $\text{F}_2^+$  que é chamada de reação *fenton* e ainda a combinação desses últimos que é chamada de reação *fóton-fenton*.

A fotocatalise heterogênea, envolvendo semicondutores, como o dióxido de titânio, permite a absorção de luz ultravioleta gerando a hidroxila na interface semicondutor/solução.

Não somente os radicais  $\bullet\text{OH}$  são usados em diversas aplicações dos POA, mas também outros como ilustra a Tabela 3.

	Potencial Padrão de Redução(V)
Flúor, $\text{F}_2$	+3,06
$\text{OH}\bullet$	+2,77
Oxigênio, O	+2,42
Ozônio, $\text{O}_3$	+2,07
Peróxido de hidrogênio, $\text{H}_2\text{O}_2$	+1,77
Permanganato, $\text{MnO}_4^-$	+1,67
Hipoclorito, $\text{ClO}_4^-$	+1,43
Cloro, $\text{Cl}_2$	+1,36
Cr (VI)	+1,33
Oxigênio, $\text{O}_2$	+1,23
$\bullet\text{HO}_2$	-0,30
$\bullet\text{O}_2^-$	-0,33

Tabela 3. Potenciais de redução de algumas substâncias [35, 36].

---

## Dióxido de Titânio ( $TiO_2$ )

Entre os diversos catalisadores existentes, o dióxido de titânio é amplamente utilizado devido ao seu baixo custo e alta fotoestabilidade [37, 38]. Além destas, o  $TiO_2$  é insolúvel em água, não tóxico e possui estabilidade em uma larga faixa de pH. O mesmo apresenta três formas alotrópicas: anatase, rutilo e brookite, sendo as duas primeiras as mais comuns. A anatase é a mais utilizada, pois possui alta fotoatividade em função de sua alta área superficial ( $50m^2/g$ ), partículas (30nm) e sua estrutura complexa que facilita a separação de carga e ainda inibe recombinação de elétrons e buracos. Ainda comparando suas formas alotrópicas, a anatase tem energia de “band gap” de 3,2 eV, que é maior que a forma rutilo possuindo 2,02 eV. A estrutura cristalina do  $TiO_2$  em suas formas anatase e rutilo podem ser vistas na Fig. 13.

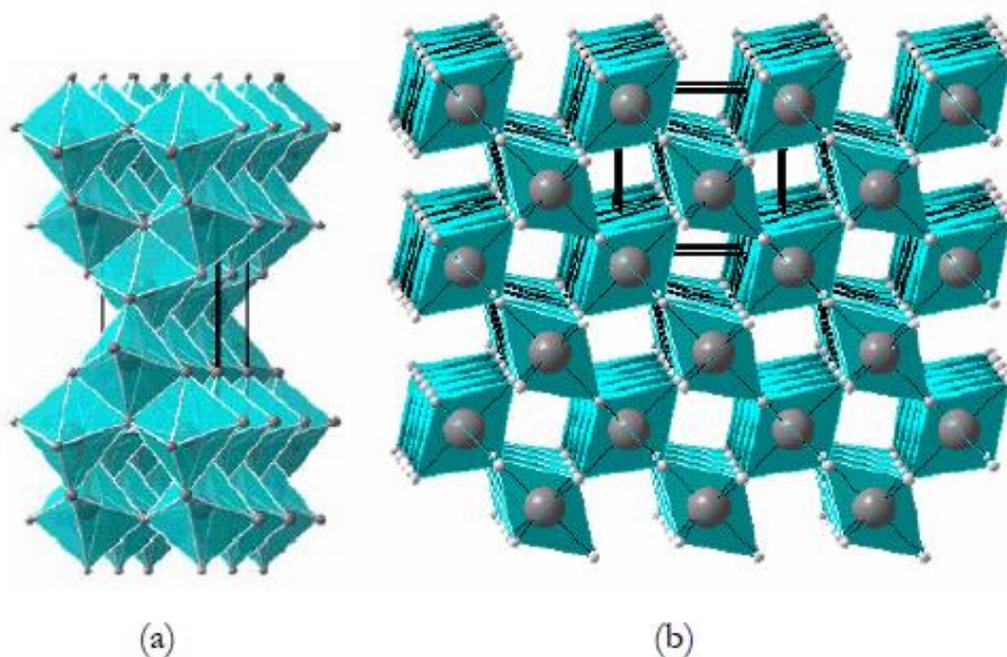


Figura 13. Formas estruturais do  $TiO_2$  na forma a) anatase e b) rutilo.

O comprimento de onda correspondente à energia de ativação do dióxido de titânio é menor que 387 nm conforme Eq. 2:

---

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{h\nu} \quad \text{Eq. 2}$$

Em que:

$\lambda$ : comprimento de onda (nm)

$h$ : Constante de Plank =  $4.136 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$

$c$ : velocidade da luz =  $2.998 \times 10^8 \text{ m/s}$

$h\nu$ : energia de ativação do  $\text{TiO}_2$  =  $3.2 \text{ eV}$

### *Fotocatálise heterogênea*

O termo fotocatalise vem da junção das palavras fotoquímica e catálise, onde é definido como aumento da velocidade de uma reação fotoquímica por intermédio de um agente catalisador. A fotocatalise heterogênea baseia-se na oxidação química dos contaminantes mediada por um semicondutor ativado por radiação luminosa [39]. Os agentes catalisadores são semicondutores minerais, com as reações de oxidação e redução induzidas pela radiação em sua superfície, sendo exemplos desses minerais semicondutores os:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{BiO}_3$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  [40].

De maneira geral, ao promover a incidência de fótons sobre um fotocatalisador, como, por exemplo, o  $\text{TiO}_2$  ele absorve energia do fóton igual ou maior à energia mínima requerida para excitar o elétron e provocar uma transição eletrônica, essa energia mínima é chamada de energia do “*band gap*”. Com a promoção do elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), são originados sítios oxidantes e redutores que promovem a catálise das reações químicas, resultando em  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  os compostos orgânicos oxidados, e reduzindo metais dissolvidos ou outras espécies em solução. A Fig. 14 ilustra o processo de fotoativação do  $\text{TiO}_2$  [41].

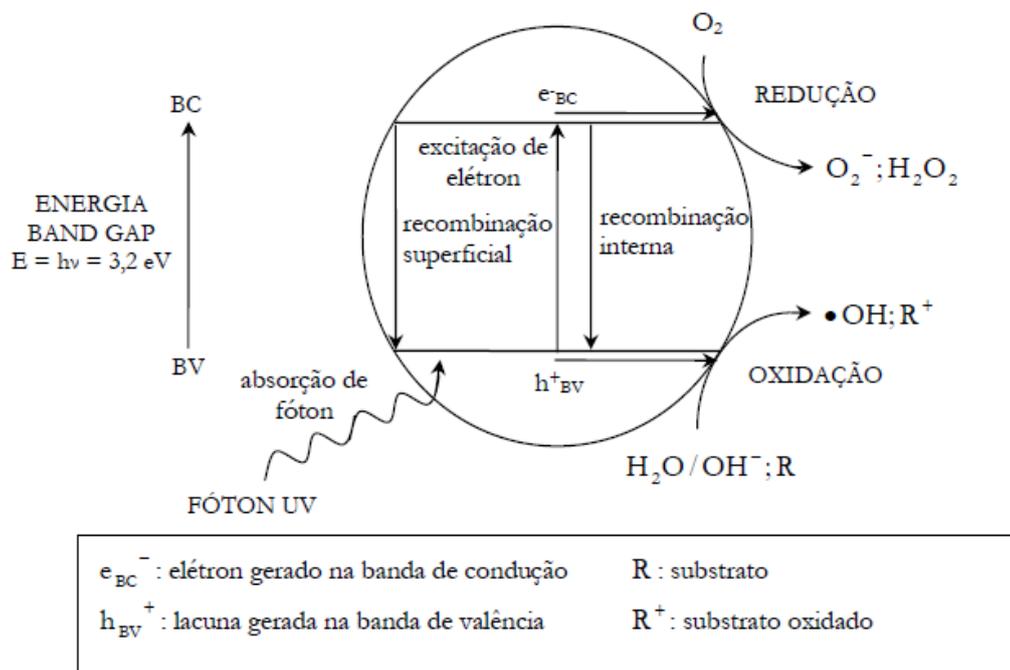
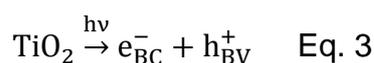


Figura 14. Fotoativação do  $TiO_2$

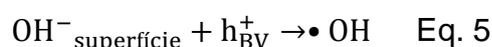
O dióxido de titânio absorve um fóton com a transição eletrônica de um elétron da BV para a BC, nesse processo é gerado um elétron na banda de condução e uma lacuna é gerada na banda de valência, como mostra a Eq. 3 [41].



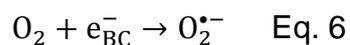
A água adsorvida reage com a lacuna formada dando origem à  $\bullet OH$  e  $H^+$ , Eq. 4 [36]:



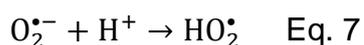
A hidroxila originada reage com a lacuna na superfície do dióxido de titânio, Eq. 5.



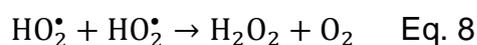
Formação do íon radical superóxido ( $O_2^{\bullet -}$ ),



O íon radical superóxido formado reage com íon de hidrogênio formando peridroxila:



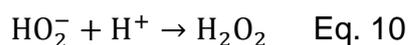
Os radicais peridroxila formam peróxido de hidrogênio e oxigênio:



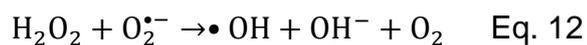
Superóxido também reage com o radical peridroxila formando o ânion peridroxila e oxigênio:



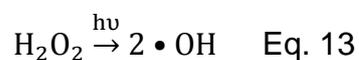
O ânion peridroxila, por sua vez, reage com o cátion de hidrogênio produzindo peróxido de hidrogênio:



Radicais hidroxilas são criados pela quebra do peróxido de hidrogênio:



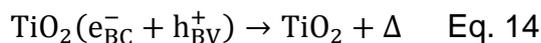
Sob irradiação (fotólise), a molécula de peróxido de hidrogênio se quebra e produz radicais hidroxilas:



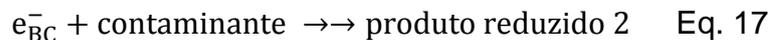
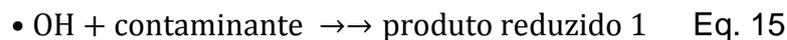
---

Esses radicais estarão em solução ou na superfície do catalisador, dependendo do substrato e das condições de reações, na maioria dos casos, ambos os fenômenos.

A eficiência da fotocatalise depende da competição entre os processos de recombinação do elétron/lacuna e da retirada do elétron da superfície do semicondutor. A recombinação elétron lacuna promove a liberação de calor:



O radical hidroxila, sendo forte agente oxidante, pode reagir, como já foi dito, com a molécula presente ou próxima a superfície do  $\text{TiO}_2$  devido ao seu tempo de vida curto:



## *1.4 Interação entre corantes e nanopartículas de ouro – estruturas do tipo casca/núcleo*

### **➤ Plásmons de Superfície**

Plasmons de superfície (PS) são ondas que se propagam ao longo da superfície de um condutor, suas aplicações vão desde ao armazenamento de dados, microscopia, biofotonica entre outras, devido à grande capacidade de engrandecimento do campo local [42]. Estas são ondas de luz presas à superfície devido a sua interação com os elétrons livres do condutor. Os elétrons viajando rapidamente na superfície de um metal perdem muita energia, essa perda de energia, análoga a oscilação de plasma em uma descarga gasosa, deu origem ao

termo plásmom de superfície. Os plásmoms confinados em uma interface metal-dielétrico dão origem ao termo plasmón de superfície. No caso de nanopartículas, especifica-se como plásmoms de superfície localizados. Os picos nos espectros ópticos de nanopartículas metálicas são denominados de ressonâncias de plásmom de superfície, ou SPR, do inglês, *surface plasmon resonance*.

Dependendo da escala de tamanho das nanopartículas metálicas, a interação das mesmas com a luz pode ser dividida em duas espécies, a primeira, quando o diâmetro é muito menor que o comprimento de onda de radiação, chamado regime quase-estático, a segunda, quando o diâmetro é da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda, chamado de caso geral. A Fig.15 mostra as duas situações.

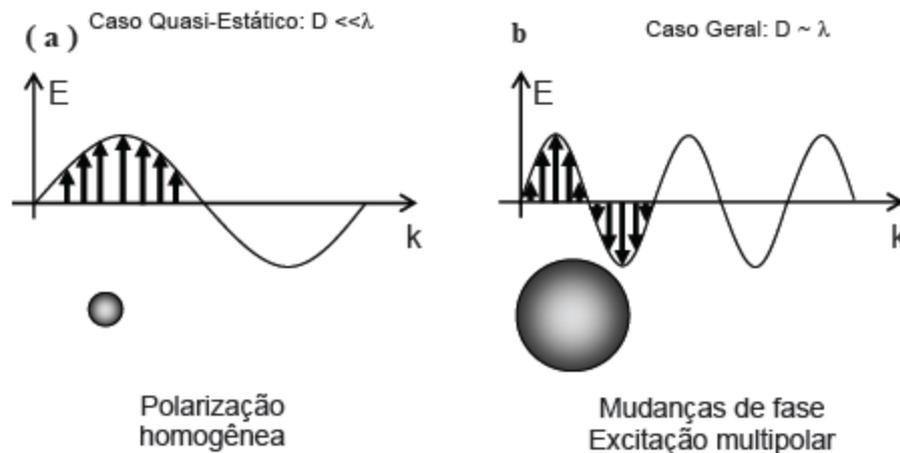


Figura 15. Representação dos tipos de interação das nanopartículas metálicas com a luz.

Um parâmetro importante no estudo de estruturas do tipo núcleo/casca é o fator de campo local  $R$ , definido como a razão entre o campo elétrico em torno das nanopartículas metálicas e o campo elétrico externo aplicado. O modelo adequado de estrutura núcleo/ casca é uma esfera com raio  $r_1$  e função dielétrica  $\epsilon_1$  que depende da frequência (caracterizando o núcleo formado pela nanopartícula), uma casca dielétrica (corante) com espessura  $r_2 - r_1$  e constante dielétrica  $\epsilon_2$  dentro de um meio (água) com condutividade não desprezível e conseqüentemente uma função dielétrica  $\epsilon_3$  dependente da frequência (Como mostra Fig. 16).

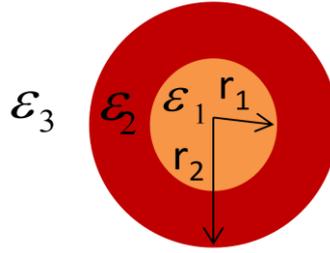


Figura 16. Modelo da estrutura de núcleo/casca de ouro e rodamina B

Como o diâmetro da partícula é muito menor que o comprimento de onda, esta é submetida a um campo quase uniforme e pode-se usar a abordagem quase-estática. De acordo com a teoria quase-estática, o campo elétrico na casca corante pode ser encontrado pela equação de Laplace. A solução para o potencial no corante é dado por:

$$\varphi_2 = \left( a_2 r + \frac{b_2}{r^2} \right) \cos\theta \quad \text{Eq. 18}$$

Já no núcleo de ouro, o potencial é dado por:

$$\varphi_1 = a_1 r \cos\theta \quad \text{Eq. 19}$$

Enquanto que fora, o potencial é dado por:

$$\varphi_3 = \left( -E_0 r + \frac{b_3}{r^2} \right) \cos\theta \quad \text{Eq. 20}$$

Sendo  $a_i$  e  $b_i$  são as constantes multiplicando os termos de monopolo e dipolo;  $E_0$  é o campo incidente,  $r$  é o módulo do vetor posição  $\vec{r}$ ;  $\theta$  é o ângulo que o campo incidente faz com o vetor posição  $\vec{r}$ . As condições de contorno são dadas por:

$$\varphi_1|_{r=r_1} = \varphi_2|_{r=r_1} \quad \text{Eq. 21}$$

$$\varphi_2|_{r=r_2} = \varphi_3|_{r=r_2} \quad \text{Eq. 22}$$

$$\varepsilon_1 \frac{\partial \varphi_1}{\partial r} \Big|_{r=r_1} = \varepsilon_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial r} \Big|_{r=r_1} \quad \text{Eq. 23}$$

$$\varepsilon_2 \frac{\partial \varphi_2}{\partial r} \Big|_{r=r_2} = \varepsilon_3 \frac{\partial \varphi_3}{\partial r} \Big|_{r=r_2} \quad \text{Eq. 24}$$

Usando a Equação de Laplace e as condições de contorno do problema:

$$\begin{aligned} \vec{E} &= -\nabla \varphi_2 \\ &= \left( 3\varepsilon_3 \left\{ \left[ \varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 + 2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \frac{r_1^3}{r_3^3} \right] E_0 \cos\theta \hat{r} - \left[ \varepsilon_1 + 2\varepsilon_2 - (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \frac{r_1^3}{r_3^3} \right] E_0 \cos\theta \hat{\theta} \right\} \right) \\ &\quad \times (3\varepsilon_2(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_3) + 2p[(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)])^{-1} \quad \text{Eq. 25} \end{aligned}$$

Sendo  $p = 1 - (r_1/r_2)^3$ ;  $\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_{1r}(\omega) + i\varepsilon_{1i}(\omega)$  e  $\hat{r}$  e  $\hat{\theta}$  os vetores unitários.

O fator de campo local no exterior da superfície da casca de corante pode ser escrito como a razão do campo elétrico no exterior do corante pelo campo aplicado com  $r = r_2$  e  $\theta = 0$ ,

$$R = \frac{3\varepsilon_3 \left[ \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + 2(\varepsilon_1 - \varepsilon_2) \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^3 \right]}{3\varepsilon_2(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_3) + 2 \left( 1 - \left( \frac{r_1}{r_2} \right)^3 \right) [(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)(\varepsilon_3 - \varepsilon_2)]} \quad \text{Eq. 26}$$

Reforçada pelo campo local das partículas de ouro, a intensidade de fluorescência do corante ao redor da partícula metálica é dada por:

$$I_{\text{corante+ouro}} = I_{\text{corante}} \cdot R \quad \text{Eq. 27}$$

A inclusão gradativa de ouro em solução contendo corante induz o rearranjo das estruturas distribuídas na forma de núcleo/casca com a diminuição do diâmetro das partículas. Isto é consequência do aumento dos núcleos carregados inseridos em um meio com rodamina B fixa.

---

# Capítulo II

## Técnicas Experimentais

### 2.1 Métodos espectroscópicos

A espectroscopia estuda a interação da matéria com a radiação, seja essa interação de absorção, emissão ou espalhamento da radiação por átomos ou moléculas [43]. As ondas eletromagnéticas são caracterizadas por possuírem uma frequência e um comprimento de onda específico, estas estão relacionadas pela equação  $\lambda\nu = c'$ , onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\nu$  é a frequência e  $c'$  é a velocidade na luz em um meio particular [44]. Da mecânica quântica se sabe que a luz tem um comportamento dual, possuindo também comportamento de partículas, onde passa a ser chamada de fótons com energia bem definida  $E = h\nu$ , onde  $h$  é a constante de Planck. Desta forma, uma radiação eletromagnética que possui comprimento de onda  $\lambda$  é formada de fótons com energia  $E = hc/\lambda$ .

O estado de uma molécula é descrito por meio de uma função de onda  $\Psi$  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 [45].

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 desmembrado 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 através 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.

### 2.1.1 Espectroscopia de absorção no visível e UV- próximo

Absorção de radiação visível e ultravioleta (UV) próximo corresponde à excitação dos elétrons mais externos. Na Eq. 33, é representado o esquema de absorção do fóton por uma espécie molecular arbitrária. Nesse processo, a espécie  $M$  absorve a energia  $h\nu$  na região do visível ou no UV, e a excitação eletrônica forma a espécie  $M^*$ .



As características das transições envolvidas dependem dos diferentes tipos de orbitais moleculares envolvidos [46]. Normalmente esses orbitais moleculares originam-se principalmente da sobreposição dos orbitais atômicos  $s$  e  $p$ , subdividindo-se em três classes principais, os orbitais  $\sigma$  e  $\pi$  ligantes, os orbitais  $\sigma^*$  e  $\pi^*$  antiligantes e os orbitais não ligantes  $n$ .

A Fig. 17 ilustra os níveis de energia de uma molécula e as transições entre os três tipos de orbitais moleculares, o formaldeído é usado como exemplo. Nessa figura, também são mostrados os dois orbitais de maior importância, o orbital molecular ocupado de mais alta energia, HOMO (*highest occupied molecular orbital*), e o orbital molecular desocupado de menor energia, LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) [47], a diferença de energia representa a menor energia para promover uma transição, às vezes considerada como medida de excitação [48]

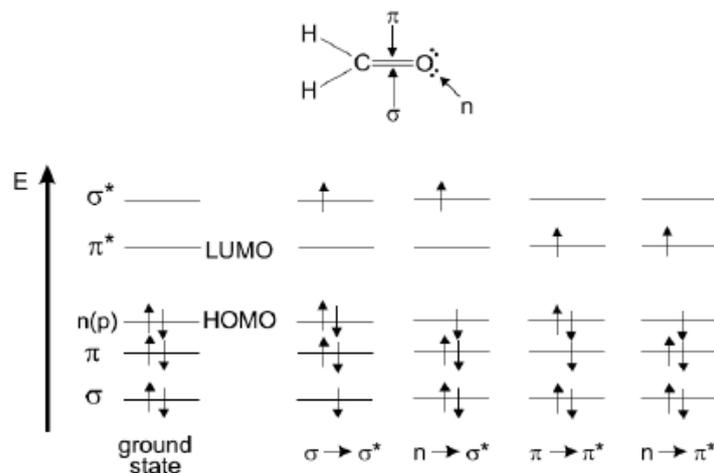


Figura 17. Níveis de energia dos orbitais moleculares do formaldeído

### Transição $\sigma \rightarrow \sigma^*$

Devido à grande estabilidade das ligações  $\sigma$ , essa transição entre os orbitais  $\sigma$  ligantes e antiligantes necessitam de muita energia, portanto só aparecem no ultravioleta distante. Pode ser verificada nos hidrocarbonetos saturados como o hexano e o ciclohexano [49].

### Transição $n \rightarrow \sigma^*$

Em átomos com pares de elétrons não-ligantes, como O, N, S e halogênios são observados as transições dos elétrons  $n$  ao orbital  $\sigma^*$  no espectro de UV-próximo com certa intensidade. Requerem menos energia que as transições  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , veja Fig. 18, sendo produzidas na região de 150 nm a 250 nm [49].

### Transição $n \rightarrow \pi^*$ e $\pi \rightarrow \pi^*$

Tem-se aqui a maioria da espectroscopia de absorção de compostos orgânicos, pois os picos estão situados numa região experimentalmente conveniente do espectro, 200 nm a 1000 nm. Estas transições necessitam um grupo insaturado na molécula para fornecer os elétrons  $\pi$ .

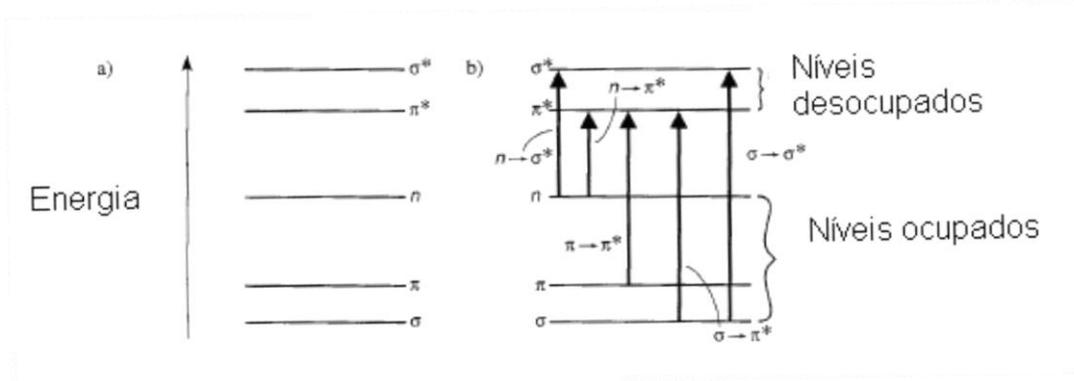


Figura 18. Níveis eletrônicos de energia e transições eletrônicas

Na Tabela 4 é mostrada as transições eletrônicas e alguns exemplos de compostos em que elas acontecem, as transições estão em ordem decrescente de energia.

Transição eletrônica	Classe de compostos
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	Alcanos
$\sigma \rightarrow \pi^*$	Compostos carbonílicos
$\pi \rightarrow \pi^*$	Alcenos, alcinos, iminas, compostos carbonílicos, azo compostos
$n \rightarrow \sigma^*$	Oxigênio, nitrogênio, enxofre, halogênios
$n \rightarrow \pi^*$	Compostos carbonílicos

Tabela 4. Transições eletrônicas em diversos compostos

Os diferentes comprimentos de onda em que se dão as absorções para essas transições tornam possível a identificação dos grupos funcionais que podem pertencer à substância a que se têm as medidas [50]. Além desse caráter qualitativo, pode-se através da relação de Lambert-Beer encontrar valores de concentração através da medida de absorção do sistema [51]. A lei de Lambert-Beer relaciona a quantidade de luz absorvida por uma amostra com sua espessura e a concentração da seguinte maneira:

$$I = I_0 10^{-\epsilon c l} \quad \text{Eq. 29}$$

---

Onde:

$I$  = Intensidade da luz transmitida

$I_0$  = Intensidade da luz incidente

$c$  = concentração da amostra em mols por litro

$l$  = espessura da amostra em cm

$\varepsilon$  = coeficiente de absorção molar, característico para cada substância

A razão  $I/I_0$  é chamada de transmitância ( $T$ ) e a absorbância ( $A$ ) é dada por:

$$A = -\log (I/I_0) \quad \text{Eq. 30}$$

Ou seja,

$$A = \varepsilon cl \quad \text{Eq. 31}$$

Há casos em que a absorção não obedece a uma função linear com a concentração, segundo a lei de Lambert – Beer, isso pode acontecer porque devido à alta concentração existe a possibilidade da formação de agregados, e estes indicam a possível formação de novos compostos até então não existentes. Assim, a técnica de absorção no UV-Vis possibilita determinar diferentes características de sistemas tais como concentração, ligações químicas, agregação molecular e interação entre diferentes moléculas. Nessa dissertação a espectroscopia de UV-Vis foi usada para medir a concentração de rodamina B degradada pelo efeito de fotocatalise heterogênea.

A Fig. 19 ilustra o esquema de um espectrofotômetro (esquerda) e o equipamento utilizado nas medidas de absorção deste trabalho, o espectrofotômetro FEMTO modelo 800XI.

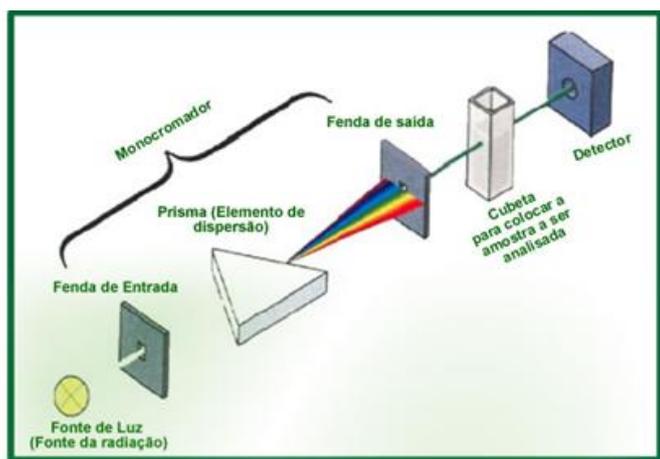


Figura 19. Esquema de um espectrofotômetro à esquerda e espectrofotômetro usado neste trabalho a direita (FEMTO modelo 800XI).

### 2.1.2 Espectroscopia de fluorescência

Uma molécula excitada é energeticamente instável com relação ao estado fundamental [46]. Se um processo químico, ou um rearranjo, ou uma fragmentação não ocorrer, ela buscará perder energia de outra maneira para retornar ao estado fundamental, neste caso, um processo físico [52]. Dentre os processos físicos, podemos ter ou não emissão de luz, sendo que na maioria das moléculas excitadas se encontram processos de relaxação não radiativos, de modo que numa pequena quantidade há radiação, ou seja, características de luminescência [53].

Processos não radiativos são os de relaxação vibracional, conversão externa, conversão interna e cruzamento intersistemas. A Relaxação vibracional: Uma molécula pode ser excitada a qualquer um dos níveis vibracionais dos níveis eletrônicos mais energéticos durante um processo de excitação eletrônica. Em um solvente, entretanto, este "excesso" de energia vibracional é muito rapidamente perdido para o meio, resultando em um pequeno acréscimo na temperatura deste e levando o elétron ao mais baixo nível vibracional do estado excitado. Na conversão interna a molécula passa para um estado de menor energia através de relaxação, é considerado um processo intermolecular. Conversão externa envolve transferência de energia entre a molécula excitada e o solvente ou outros solutos que existam no sistema por meio de colisão. O processo em que o *spin* de um elétron excitado inverte, gerando multiplicidade, é chamado de cruzamento intersistemas. Em todos esses processos não há emissão de fótons pela molécula.

Na Fig. 20, é mostrado o diagrama de Jablonski que ilustra os processos não radiativos (setas sinuosas) e os processos radiativos (setas retas), no caso da absorção de fótons e emissão de fótons, este último sendo caracterizados pelos processos luminescentes, sejam eles fluorescência ou fosforescência [54].

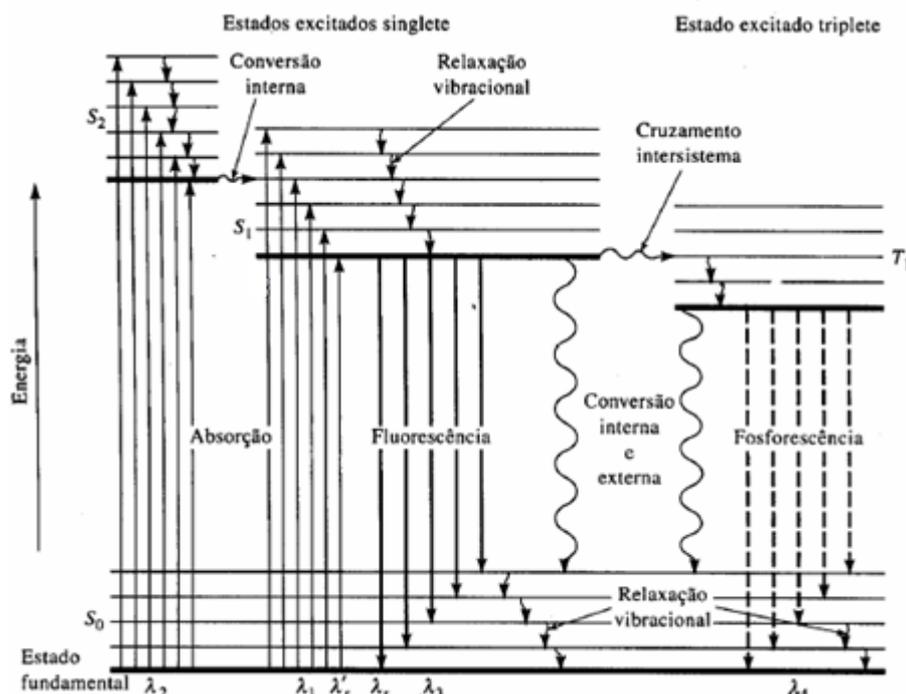


Figura 20. Diagrama de Jablonski

A técnica de luminescência está baseada no espectro de emissão característico que essa molécula produz ao retornar do estado excitado para o estado fundamental. Tanto pode se fazer uma análise quantitativa quanto qualitativa baseada nos perfis e intensidades de emissão. A luminescência pode ainda ser dividida em dois tipos, a fosforescência e a fluorescência, diferenciando entre si pelo tipo de transição eletrônica. Na fluorescência as transições não envolvem alteração de *spins* de elétrons [55]. Estados singletos excitados quando retornam ao estado fundamental caracterizam a fluorescência, que devido ao fato do estado excitado ser muito energético, possui alta instabilidade e tempos de decaimento muito rápidos chegando a um tempo de vida médio de  $10^{-5}$  a  $10^{-8}$  s. A Fig. 21 mostra o estado singlete fundamental, o excitado singlete e o excitado tripleto [56].

---

As transições que caracterizam a fosforescência são de estados excitados tripleto ao estado singlete fundamental. Estados tripleto possuem menor energia quando comparados aos estados singletos excitados, desse modo há uma maior estabilidade eletrônica e o tempo de decaimento ao estado fundamental situa-se em intervalos de tempo maiores que  $10^{-4}$ s, podendo chegar a muitos minutos, pode-se atribuir o longo tempo desses estados ao spin levando em conta o princípio da exclusão de Pauli.

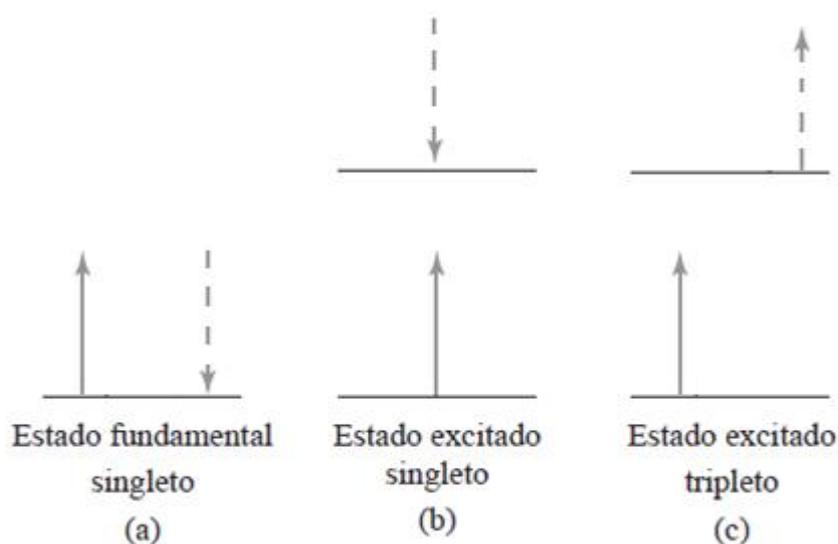


Figura 21. Transições eletrônicas entre estados singlete e tripleto

Estes efeitos de luminescência se diferem pelos seus tempos de decaimento, enquanto a fosforescência pode levar até minutos, continuando após o término da incidência de radiação pela fonte, a fluorescência emite em tempos muito curtos [43].

### 2.1.2.1 Medidas de fluorescência estacionária

#### *Espectro de emissão*

São as intensidades de fluorescência como uma função do comprimento de onda de emissão, mantendo fixo o comprimento de onda de excitação. O espectro

---

de emissão representa a transição do nível vibracional mais baixo do primeiro estado excitado  $S_1$  para o estado fundamental  $S_0$ . O comprimento de onda de excitação ideal para registrar o espectro de emissão de um composto fluorescente determinado, é em geral, escolhido em função de seu espectro de absorção. Na maior parte dos casos, este comprimento de onda corresponde ao máximo de absorção [57].

### *Espectro de excitação*

Representa as intensidades da fluorescência em função do comprimento de onda de excitação, mantendo fixo o comprimento de onda de emissão. Quando o sistema é homogêneo, esse espectro corresponde ao de absorção se o relaxamento radioativo ocorrer do nível vibracional fundamental do estado excitado. O comprimento de onda ideal é aquele que corresponde à posição do máximo do espectro de emissão do mesmo sistema [57].

### *Rendimento Quântico de Fluorescência*

Definimos como rendimento quântico de fluorescência a seguinte expressão:

$$\Phi_f = \frac{\text{n}^\circ \text{de moléculas fluorescentes por unidade de tempo por unidade de volume}}{\text{n}^\circ \text{de quanta absorvidos por unidade de tempo por unidade de volume}}$$

O rendimento quântico de fluorescência também pode ser expresso em função das velocidades ( $k$ ) de relaxação, onde há uma competição entre a fluorescência e as formas não radiativas [58], veja:

$$\Phi_f = \frac{k_f}{k_f + k_{CI} + k_{CEX} + k_{RV} + k_{ISC}} \quad \text{Eq. 32}$$

Sendo que  $k_f$  = fluorescência,  $k_{CI}$  = conversão interna,  $k_{CEX}$  = conversão externa,  $k_{RV}$  = relaxação vibracional. No entanto, deve-se lembrar que estados tripletes geralmente estão sendo envolvidos nos processos, o que leva a equação de velocidade a depender também da constante de cruzamento entre sistemas,  $k_{ISC}$ .

A maneira mais fácil de estimar o rendimento quântico de um fluoróforo é por comparação com padrões conhecidos de rendimento quântico. O rendimento quântico desses compostos em sua maioria independe do comprimento de onda de excitação, logo podem ser utilizados sempre que possuírem absorção útil. Nesse método são comparadas as áreas abaixo das curvas de intensidade de absorção e fluorescência. A absorção padrão e da amostra é obtida no comprimento de onda de excitação. O rendimento quântico é calculado da seguinte maneira [11]:

$$\Phi_f = \Phi_p \frac{I}{I_p} \frac{A_p}{A} \frac{n^2}{n_p^2} \quad \text{Eq. 33}$$

Sendo:

$\Phi_f$  = rendimento quântico desconhecido

$\Phi_p$  = rendimento quântico de uma substância padrão

$I$  = área do espectro de emissão

$A$  = absorção no comprimento de onda de excitação

$n$  = índice de refração do solvente onde se encontra a amostra.

$n_p$  = índice de refração do solvente onde se encontra o padrão.

O subscrito  $p$  está se referindo à substância padrão.

#### *Arranjo experimental para medidas de fluorescência estacionária*

A Fig. 22 mostra o esquema de um espectrofluorímetro, equipamento responsável pelas realizações de medidas de fluorescência estacionária. Este instrumento tem uma lâmpada de xenônio como fonte de excitação, essas lâmpadas

são muito usadas por sua alta intensidade em todos os comprimentos de onda mais longos que 250nm. O instrumento é equipado com monocromadores para selecionar os comprimentos de onda de excitação e emissão. A fluorescência é detectada através do tubo fotomultiplicador, que, através de um sistema eletrônico apropriado, apresenta a saída na forma de gráfico. É importante notar que no espectrofluorímetro a radiação emitida pela amostra é focalizada na entrada no monocromador de emissão em um ângulo de  $90^{\circ}$  em relação à radiação incidente. No caso do espectrofotômetro de absorção, a luz que sai da amostra vai para o detector na mesma direção da luz incidente. O motivo dessa geometria diferente para o espectrofluorímetro se deve ao fato que a intensidade de emissão é muito menor que intensidade da radiação de excitação, o que tornaria o sinal de emissão mascarado se fosse medido na mesma direção que a radiação de excitação.

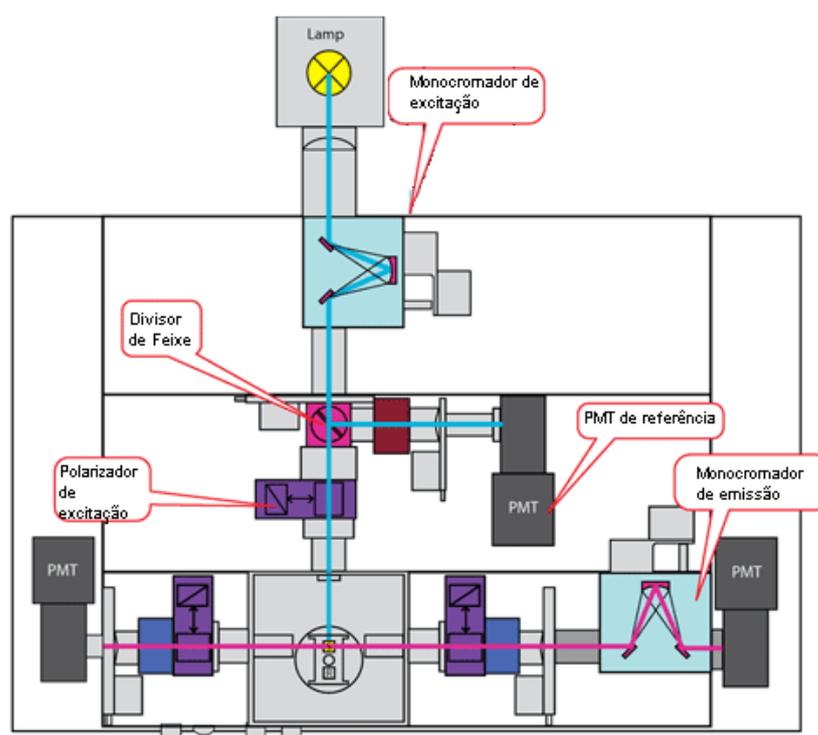


Figura 22. Esquema de um espectrofluorímetro (ISS PC1)

A Figura 23 mostra o espectrofluorímetro ISS PC1, que foi utilizado nas medidas de fluorescência feitas neste trabalho.



Figura 23. Espectrofluorímetro ISS PC1

Os métodos de fluorescência são empregados para estudar equilíbrios químicos e cinéticos da mesma forma que os métodos de absorção. Frequentemente é possível estudar reações químicas a menores concentrações em decorrência da alta sensibilidade dos métodos de fluorescência [43].

### 2.1.2.2 Espectroscopia de fluorescência com resolução temporal

O tempo médio que uma molécula permanece no estado excitado antes de retornar ao estado fundamental é chamado tempo de vida de fluorescência ( $\tau$ ) [11]. Esse tipo de medida informa o número de encontros colisionais com agentes supressores, taxas de transferência de energia, reações dos estados excitados, taxas de transições entre os estados, formação de dímeros, excímeros, distâncias moleculares além de difusão rotacional. Ainda, possíveis alterações estruturais da molécula bem como interações dos fluoróforos com seu meio podem ser estudadas através desse tipo de medida [59]. O tempo de vida  $\tau$  é equivalente ao inverso da constante de velocidade ou taxa do processo envolvido numa relaxação eletrônica ( $k^{-1}$ ) [11]. Existem dois métodos para se medir o tempo de vida de fluorescência, o método pulsado e o harmônico ou de modulação de frequência. Para este trabalho foi usado o método pulsado que será descrito abaixo.

---

### Método pulsado para medida de tempo de vida de fluorescência

Ao ser excitada com um pulso de luz curto (*função*  $\delta$ ), uma amostra terá uma população inicial de  $N_0$  fluoróforos no primeiro estado excitado singlete. Esses fluoróforos decaem ao estado fundamental obedecendo à seguinte equação

$$\frac{dN(t)}{dt} = -(k_R + k_{NR}) \cdot N(t) \quad \text{Eq. 34}$$

Sendo,  $N(t)$  é o número de moléculas excitadas no tempo  $t$ ,  $k_R$  é a taxa de decaimento radiativo, e  $k_{NR}$  é a taxa de decaimento não radiativo.

Integrando a Eq. 24, é possível encontrar o decaimento da população excitada:

$$N = N_0 \exp(-t/\tau) \quad \text{Eq. 35}$$

em que  $\tau = (k_R + k_{NR})^{-1}$ .

A intensidade radiativa é proporcional ao número de moléculas no estado excitado num dado tempo, logo podemos reescrever Eq. 25 como:

$$I = I_0 \cdot \exp(-t/\tau) \quad \text{Eq. 36}$$

Sendo  $I_0$  é a intensidade radiativa no tempo inicial.

O tempo de vida de fluorescência é o tempo necessário para a intensidade decair  $1/e$ , aproximadamente 36,7% [11]. Normalmente, o tempo de vida é determinado a partir da inclinação (coeficiente angular) do gráfico  $\log I(t) \times t$ , veja Figura 24.

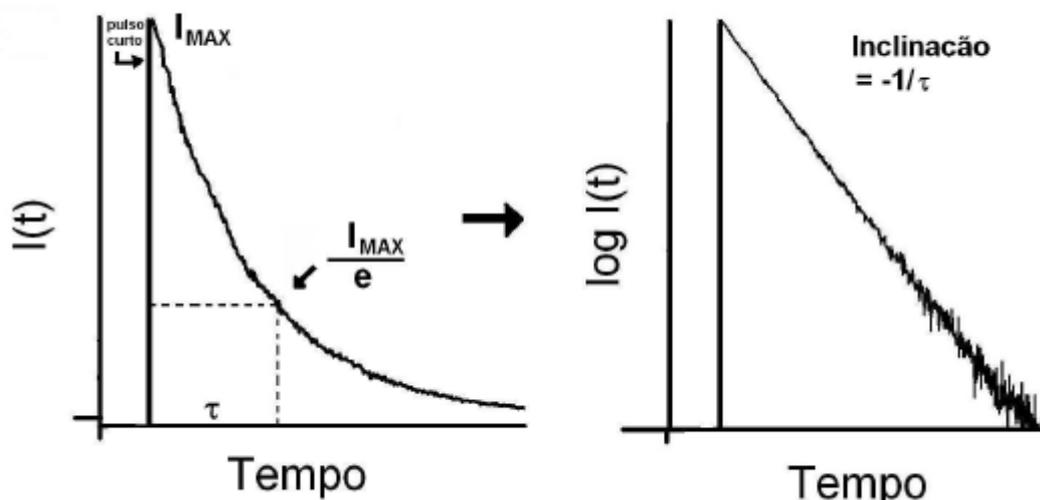


Figura 24 Medida de tempo de vida de fluorescência- método pulsado

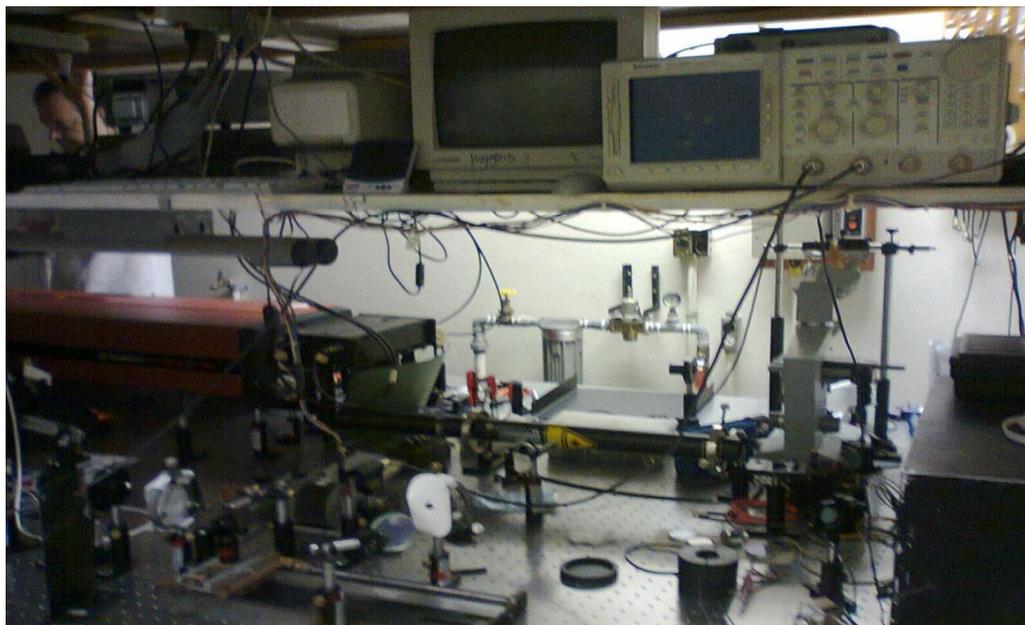
O tempo de vida de fluorescência é o tempo médio que o fluoróforo permanece no estado excitado, observe:

$$\langle t \rangle = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot I(t) dt}{\int_0^{\infty} I(t) dt} = \frac{\int_0^{\infty} t \cdot \exp(-t/\tau) dt}{\int_0^{\infty} \exp(-t/\tau) dt} \quad \text{Eq. 37}$$

O denominador é igual a  $\tau$ . Fazendo uma integral por partes, encontra-se que o numerador é igual a  $\tau^2$ . Assim, para um decaimento exponencial simples, o tempo médio que um fluoróforo permanece excitado é igual ao tempo de vida.

$$\langle t \rangle = \tau \quad \text{Eq. 38}$$

Neste trabalho para a medição de tempo de vida de fluorescência das amostras, foram utilizados pulsos de 70ps em 532nm e uma taxa de repetição de 100 Hz a partir do segundo harmônico de um laser *Q-switched e mode locked* Nd:YAG. A fluorescência foi obtida perpendicularmente à radiação de excitação por uma fibra óptica de 1 mm de diâmetro. A fibra óptica direciona a fluorescência para um detector de silício rápido ( $\sim 500$  ps de *risetime*) para medir o tempo de fluorescência. Para remover o espalhamento de luz do laser foi usado um filtro passa alta (*Schott OG550*). O sinal de fluorescência médio é gravado em um osciloscópio digital de 1 Gz. O aparato pode ser visualizado na Fig. 25.



*Figura 25. Aparato experimental para medida de tempo de vida de fluorescência (Laboratório de Fotônica, USP- São Carlos)*

## *2.2 Potencial Zeta*

As propriedades e qualidades das suspensões são fortemente afetadas pelas propriedades dos colóides. Podem-se mudar as características de uma suspensão ao compreender as interações individuais de um colóide com outro. Em algumas ocasiões se quer maximizar as forças repulsivas entre eles, para assim produzir suspensões estáveis. As repulsões mútuas entre as partículas adjacentes impedem a união e rápida sedimentação de grandes aglomerados. No caso de tratamento de água, por exemplo, deve-se fazer o contrário, é necessário minimizar as forças de repulsão entre as partículas para que assim formem grandes aglomerados que sedimentem e filtrem facilmente.

Devido ao tamanho microscópico, as forças de união entre a superfície do colóide e o líquido são as que determinam seu comportamento. Um dos maiores efeitos da superfície são os fenômenos eletrocinéticos. Cada colóide tem uma carga elétrica que geralmente é de natureza negativa, mas que também pode ser positiva. Estas cargas produzem forças de repulsão eletrostática entre os colóides vizinhos. Se a carga é suficientemente alta, os colóides permanecem separados, dispersos e

---

em suspensão. Reduzindo ou eliminando estas cargas se obtém o efeito oposto e os colóides se aglomeram e sedimentam fora da suspensão.

### 2.2.1 A dupla camada

Usa-se o modelo de dupla camada para visualizar a atmosfera iônica na proximidade do colóide carregado e para explicar como atuam as forças de repulsão. É possível entender esse modelo como uma seqüência de etapas que ocorrem ao redor de um colóide negativo, se os íons que neutralizam sua carga são repentinamente afastados.

É visto primeiro o efeito do colóide sobre o íon positivo, chamado contra-íon na solução. Inicialmente, a atração do colóide negativo faz com que alguns íons positivos formem uma camada rígida ao redor da superfície do colóide, essa camada de contra-íons é conhecida como a camada de Stern.

Outros íons positivos adicionais são atraídos pelo colóide negativo, mas estes agora são repelidos pela camada de Stern, assim como por outros íons positivos que estão tentando se aproximar do colóide. Este equilíbrio dinâmico resulta na formação de uma camada difusa de contra-íons. Os contra-íons tem uma alta concentração ao redor da superfície, na qual diminui gradativamente com a distância até que o equilíbrio é conseguido.

De uma maneira similar, mas oposta, na camada difusa há um déficit de íons negativos, chamados co-íons, pois tem a mesma carga do colóide. Sua concentração aumenta gradualmente ao afastar-se do colóide, enquanto as forças repulsivas do colóide são compensadas pelos íons positivos, até alcançar novamente o equilíbrio. A camada difusa pode ser visualizada como uma atmosfera carregada rodeando o colóide. A qualquer distância da superfície, a densidade de carga é igual a diferença de concentração de íons positivos e negativos. A densidade é muito grande ao redor do colóide e diminui gradualmente até zero quando as concentrações de íons positivos e negativos são iguais.

Os contra-íons da camada de Stern e da camada difusa são os que juntos chamam-se dupla camada, essa dupla camada pode ser observada na Fig.26. A espessura dessa dupla camada depende do tipo e concentração dos íons na solução.

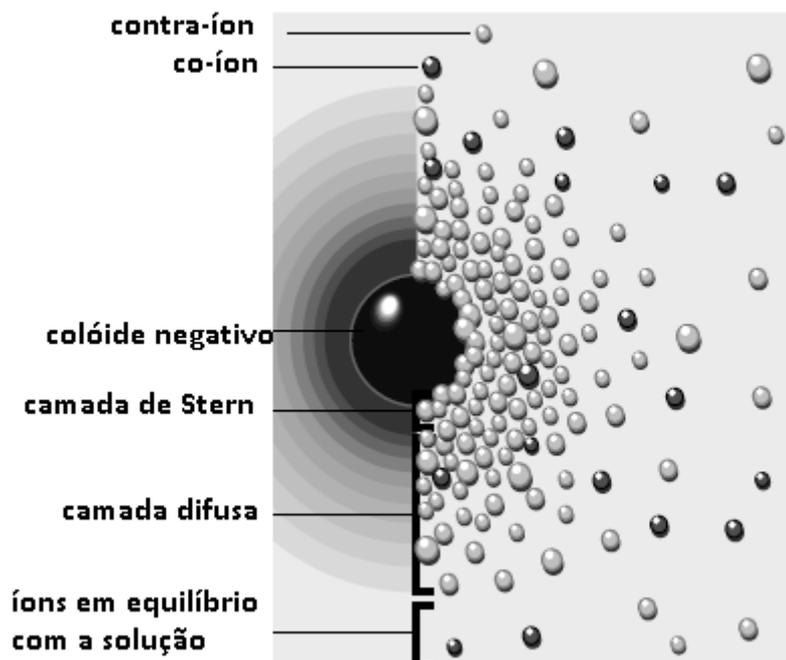


Figura 26 Visualização da dupla camada

### 2.2.2 O potencial Zeta

O colóide negativo e sua atmosfera carregada positivamente produzem um potencial elétrico relativo a solução. Este tem um valor máximo na superfície e diminui gradualmente com a distância, aproximando de zero fora da capa difusa. A queda do potencial em função da distância ao colóide é um indicador da força repulsiva entre os colóides em função da distância.

Um ponto de particular interesse é o potencial onde se unem a camada difusa e a camada de Stern. Este potencial é conhecido como potencial zeta. Ele é importante porque pode ser medido de uma maneira simples, enquanto que a carga da superfície e seu potencial não. O potencial zeta pode ser uma maneira efetiva de controlar o comportamento do colóide uma vez que indica mudança no potencial da superfície e nas forças de repulsão entre os colóides.

### 2.2.3 Teoria DLVO

A teoria DLVO, assim chamada por causa de Derjaguin, Landau, Verwey e Overbeek, é a explicação clássica dos colóides em suspensão. Esta se baseia no

---

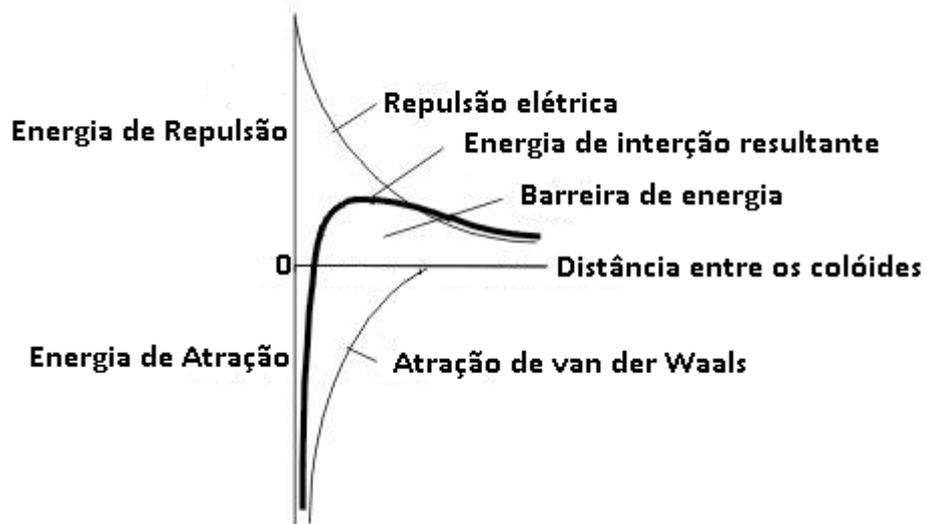
equilíbrio entre as forças opostas de repulsão eletrostática e atração tipo van der Waals e explica porque alguns colóides se aglomeram enquanto que outros não.

A repulsão eletrostática é importante quando os colóides se aproximam e a dupla camada começa a interferir. Requer-se energia para superar esta repulsão e forçar a união entre as partículas. Esta energia aumenta drasticamente quando partículas se aproximam. Usa-se uma curva de repulsão eletrostática, Fig. 27, para indicar a quantidade de energia que se precisa fornecer para que as partículas possam ser forçadas a se juntar. Esta energia chega a um valor máximo quando as partículas estão quase juntas e diminui a zero quando fora da dupla camada. Seu valor máximo está relacionado com o potencial da superfície.

A atração de van der Waals entre os colóides é certamente o resultado das forças entre as moléculas individuais de cada colóide. O efeito é aditivo, ou seja, uma molécula do primeiro colóide experimenta a atração de van der Waals de cada molécula do segundo colóide. Isto se repete para cada molécula do primeiro colóide e a força total corresponde a soma de todas elas. A Fig. 27 também mostra uma curva de energia de atração para indicar as forças de van der Waals com a distribuição de partículas.

A teoria DLVO explica a tendência dos colóides de se aglomerarem ou permanecerem separados através da combinação da atração de van der Waals e a curva de repulsão eletrostática, essa combinação resulta na curva de interação resultante. A curva de interação resultante muda sempre de atração a repulsão e novamente a atração. Se existe uma zona repulsiva, então o ponto de máxima energia de repulsão se chama barreira de energia. A altura desta barreira indica quão estável é o sistema. Para aglomerar, duas partículas que vão se chocar devem ter energia cinética suficiente para passar sobre a barreira. Se a barreira não existe, então a interação resultante é totalmente atrativa e conseqüentemente as partículas se aglomeram.

Dependendo dos propósitos, é possível alterar o contorno do colóide para aumentar ou diminuir a barreira de energia. A medida do potencial zeta indicará o efeito da alteração, principalmente sua estabilidade.



*Figura 27 Curva de repulsão, atração eletrostática e energia de interação resultante*

---

## Capítulo III

# Agregação de corantes e influência das pré-micelas na fotocatálise heterogênea

### 3.1 Introdução

O uso de corantes lasers em solução aquosa como indicador de fluorescência representa uma importante aplicação biológica [60] por possuírem baixa toxicidade em relação a outras substâncias orgânicas. Por outro lado, a solubilidade desses corantes lasers (como a rodamina 6G e a rodamina B) em água é baixa por causa da interação hidrofóbica entre o grupo alquila [61] em água. As rodaminas são os corantes mais estudados, por possuírem um bom rendimento quântico e largura espectral de banda de até algumas dezenas de nanômetros. Isso ocorre devido à estrutura química e às diversas vibrações que ocorrem nesta molécula, o que propicia um alargamento da banda de emissão [62]. Nessa dissertação, foram utilizadas as rodamina B e rodamina 6G no estudo de dimerização e fotocatálise, uma vez que, corantes em concentrações elevadas tendem a se agregar sob a forma de dímeros. Esse inconveniente pode ser evitado aumentando a solubilidade desses corantes em solução aquosa. Uma alternativa viável é a inserção de um surfactante iônico com carga oposta à do corante promovendo a formação de micelas mistas (corante-surfactante) na solução, sendo esses processos extremamente dependentes da razão surfactante/corante [63, 64].

Relativamente à interação de surfactante/corante de cargas opostas, já foi visto no capítulo 1 que importantes regiões podem ser citadas: a concentração micelar crítica (CMC), e as regiões abaixo e acima da CMC. Por exemplo, em baixa concentração do surfactante dodecil sulfato de sódio (SDS) ( $C < CMC$ ), é verificada uma forte interação entre surfactante e corante, resultando num sanduíche de moléculas do corante entre as moléculas de cargas oposta do surfactante. Este processo reduz a influência da repulsão Colombiana e a agitação térmica como consequência da forte atração entre as moléculas, resultando na redução da distância entre os monômeros, induzindo formação de dímeros [64, 65], e caracterizando uma

---

concentração crítica chamada concentração pré-micelar, que assume valores abaixo da concentração típica de agregação micelar [66]. A formação dos dímeros é caracterizada por uma grande mudança no espectro de absorção em torno do pico de absorção principal (a absorção diminui e um ombro deslocado para a região do azul surge), caracterizando a agregação do corante [66]. Uma aplicação já comentada dos agregados pré-micelares de corantes/surfactantes está no aumento da velocidade de fotodegradação dos processos oxidativos avançados (POA), uma vez que a região pré-micelar facilita a presença de mais moléculas de corantes em cada agregado [67].

Na seção 1.3, foi falado dos processos POA, principalmente da fotocatalise heterogênea com uso do dióxido de titânio. Natarajan et al. [68] descrevem o uso de dispositivos emissores de luz na região do UV para a degradação de rodamina B usando esta técnica. Os parâmetros otimizados por ele foram 1.6 g/L de catalisador, 62.6  $\mu\text{M}$  de rodamina B e um tempo de exposição à radiação da ordem de 180 min. A degradação sonocatalítica de rodamina B representa outro processo bastante aplicado, sendo a luz UV substituída por uma perturbação ultra-sônica. Pang et al. [69] descreve uma reação com 2 g/L de nanotubos de  $\text{TiO}_2$  degradando 50 mg/L de rodamina B após 120 min.

Outro aspecto importante a ser considerado é que o aumento na quantidade de catalisador aumenta os sítios ativos e, conseqüentemente, a produção de radicais reativos. A limitação é verificada pela turbidez induzida pelo dióxido de titânio na solução, minimizando a fotoatividade do semicondutor. A fim de superar esses inconvenientes, outro procedimento importante que permite a pseudo-redução do *bandgap* de energia do  $\text{TiO}_2$  e conseqüente uso de radiação na região do visível é baseado na rápida transferência de elétrons a partir de cromóforos do corante, excitados por luz visível, para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$  [70]. Este processo é altamente dependente do acoplamento entre o corante e o dióxido de titânio.

O uso de surfactantes e corantes com cargas opostas introduz a vantagem de sensibilizar o  $\text{TiO}_2$  a partir da interação direta entre semicondutor e dímeros de rodamina B com a adequada transferência de energia do corante excitado para o dióxido de titânio, permitindo a fotocatalise e conseqüentemente uma eficiente fotodegradação da rodamina B [71-76], reduzindo o *bandgap* de 3.2 eV para um

---

nível intermediário, o qual a irradiação na região do visível promove a excitação de elétrons do corante para a banda de condução do  $\text{TiO}_2$  gerando o par elétron-lacuna.

Por outro lado, acima da CMC, o surfactante promove a dissociação dos agregados, aumentando a repulsão eletrostática das moléculas de corante [77], e permitindo com que as estruturas moleculares na solução tendam a se distribuir em agregados com monômeros do corante localizados no núcleo hidrofóbico das micelas do surfactante. A blindagem fornecida pelas micelas é confirmada a partir de medidas de fluorescência (verificado com um aumento da fluorescência da ordem de 2.5x [61]), funcionando como consequência direta da rigidez que a estrutura molecular proporciona, minimizando o movimento de rotação e flutuação térmica dos monômeros dispersos na água [66]. Aplicações importantes, baseadas no aumento de fluorescência de rodaminas, são descritas na literatura, como por exemplo, na quantificação de resíduos de cromóforos de rodamina B em cosméticos [78]. A da encapsulação dos monômeros de corante nos núcleos das micelas também é verificada nas medidas de tempo de vida de fluorescência. Normalmente, o aumento do tempo de vida de fluorescência indica que as moléculas de corante estão protegidas da água dentro dos núcleos das micelas [79].

Com base nessas informações, é possível perceber que a determinação da concentração crítica de formação de dímero/monômero representa um procedimento importante que fornece informações sobre a interação do surfactante/corante, possibilitando aplicações para o sistema misto (rodamina/SDS) como descrito anteriormente. Com esse intuito, analisou-se a influência do surfactante SDS sobre a agregação de rodamina 6G e rodamina B em solução aquosa a partir do estudo de suas propriedades ópticas, com a determinação de fluorescência (rendimento quântico), absorvância e tempo de vida de fluorescência das soluções de corante/SDS.

A combinação destas diferentes técnicas experimentais permite obter com precisão a concentração crítica de surfactante que maximiza a formação de dímeros e/ou a dissociação completa em monômeros. O conhecimento da concentração crítica pode ser usado para otimizar a quantidade de agregados e/ou monômeros isolados para aplicações específicas, como a recuperação ambiental e detecção de resíduos de corantes, com implicações biológicas e médicas relevantes. Neste

---

sentido, elaborou-se um estudo sobre a interação da rodamina B com o SDS em diferentes concentrações na presença do dióxido de titânio.

Oliveira et al. [80] relata que, usando uma combinação específica de corante/surfactante/semicondutor (na condição pré-micelar) ocorre a fotodegradação rápida de rodamina B. Usando esta propriedade, mediu-se a eficiência de fotodegradação de corantes orgânicos a partir de medidas de absorção e fluorescência de amostras em função da concentração de rodamina B.

### *3.2 Procedimento experimental*

A concentração de ambos os corantes estudados nesta dissertação (rodamina B e rodamina 6G) foi variada no intervalo de  $10^{-6}$  –  $10^{-5}$  M em solução aquosa. Baseado no fato de que a concentração micelar crítica do SDS é 8.0 mM e que as pré-micelas de rodamina B/SDS são verificadas em concentrações abaixo da CMC, estabeleceu-se a variação de 1-20 mM como sendo um intervalo conveniente de variação da concentração de surfactante, pois nesse intervalo, a análise de monômeros, pré-micelas e micelas interagindo com corantes é possível de ser realizada. Em relação à fotodegradação dos corantes, introduziu-se grânulos de semicondutores (dióxido de titânio) em uma concentração de 0.02 g/L, dispersos em solução aquosa contendo corante e surfactante, sendo que este processo foi feito em condições de ausência de luz, evitando que o processo de fotocatalise ocorresse antes da dissolução dos componentes na solução. Este processo de solubilização é obtido depois de alguns minutos de intensa agitação.

O reator fotocatalítico é composto por um béquer de vidro de 100 mL contendo solução aquosa de dióxido de titânio/ SDS/ rodamina B disposto a 30 cm de uma lâmpada halógena de 60 W. Esta distância da fonte de luz representa um fator fundamental na minimização dos efeitos térmicos durante a fotocatalise.

A cinética de fotodegradação foi mapeada a partir de medidas de absorção e fluorescência das amostras em intervalos de tempo fixo de irradiação. Após esse tempo as amostras eram analisadas e posteriormente irradiadas novamente. A curva de calibração é obtida através da medição do pico característico de absorção (medido pela absorção em 547 nm) da solução aquosa contendo SDS/TiO<sub>2</sub>, variando a concentração de rodamina B/rodamina 6G.

---

### 3.3 Resultados

#### 3.3.1 Interação corante/surfactante

Como mostrado na Fig. 28, a absorvância da solução aquosa de rodamina 6G ( $10^{-5} M$ ) em baixa concentração de surfactante (abaixo de 4 mM) é caracterizada por dois picos, indicando que os corantes são distribuídos em duas formas, como monômeros e como dímeros. O aumento da concentração de SDS induz um aumento no segundo pico ( $\sim 525 nm$ ) quando comparado com o anterior, que pode ser identificado, a partir deste ponto, como um ombro ( $\sim 500 nm$ ) para concentrações superiores a 5 mM, o que permite com que um único pico prevaleça no espectro de absorção.

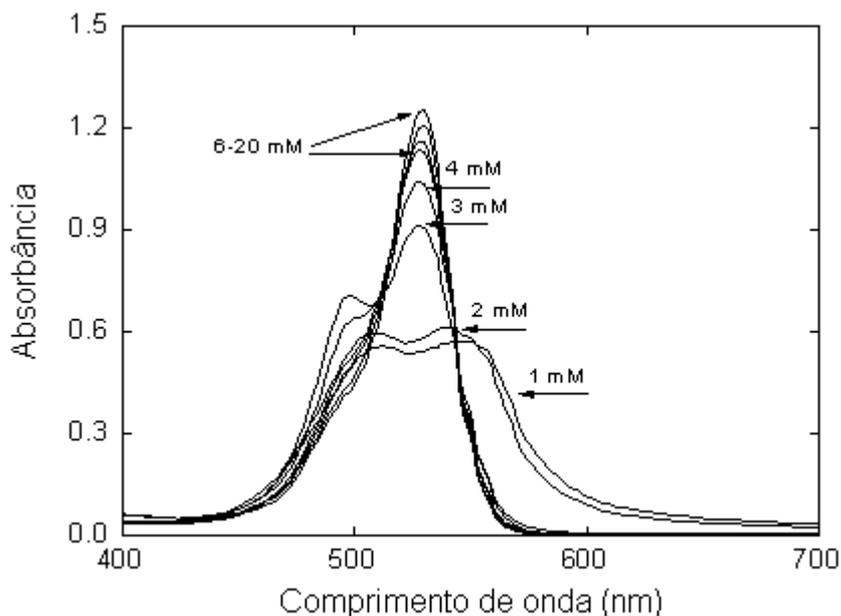


Figura 28. Espectro da solução aquosa de rodamina 6G em diversas concentrações de surfactante.

Um comportamento semelhante (presença de ombro e um pico de comprimento de onda) também acontece com a solução aquosa de rodamina B (Fig. 29).

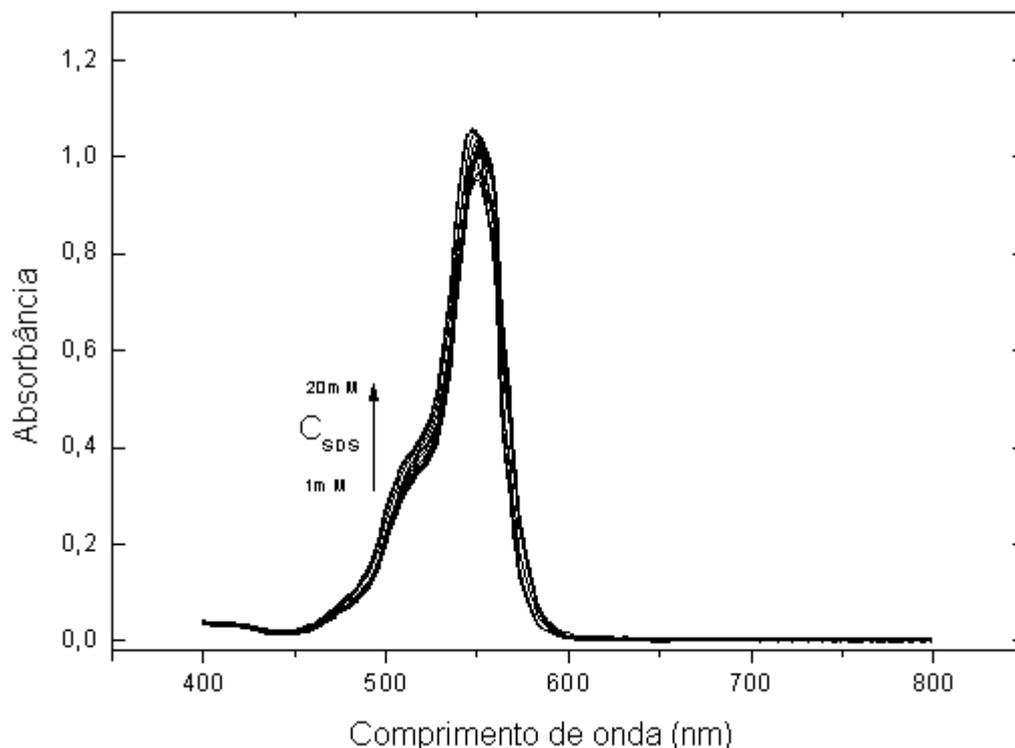


Figura 29. Espectro da solução aquosa de rodamina 6G em diversas concentrações de surfactante.

Para analisar a relação entre a população de monômeros e dímeros em função da concentração de SDS, os espectros de absorção foram deconvoluídos a partir do uso de funções Gaussianas a fim de separar em duas funções distintas a resposta do sistema, sendo o primeiro pico (maior  $\lambda$ ) representativo da assinatura dos monômeros e o da outra função conseqüentemente representaria a assinatura dos dímeros. Nas Fig. 30 e Fig. 31 observa-se a deconvolução dos espectros da rodamina 6G e rodamina B respectivamente para a concentração de 10 mM de SDS. As duas gaussianas internas representam os monômeros e os dímeros como já foi dito anteriormente. Os valores máximos de absorção da gaussiana que representa os dímeros foram utilizados para analisar a concentração de dímeros em função da concentração de SDS no sistema.

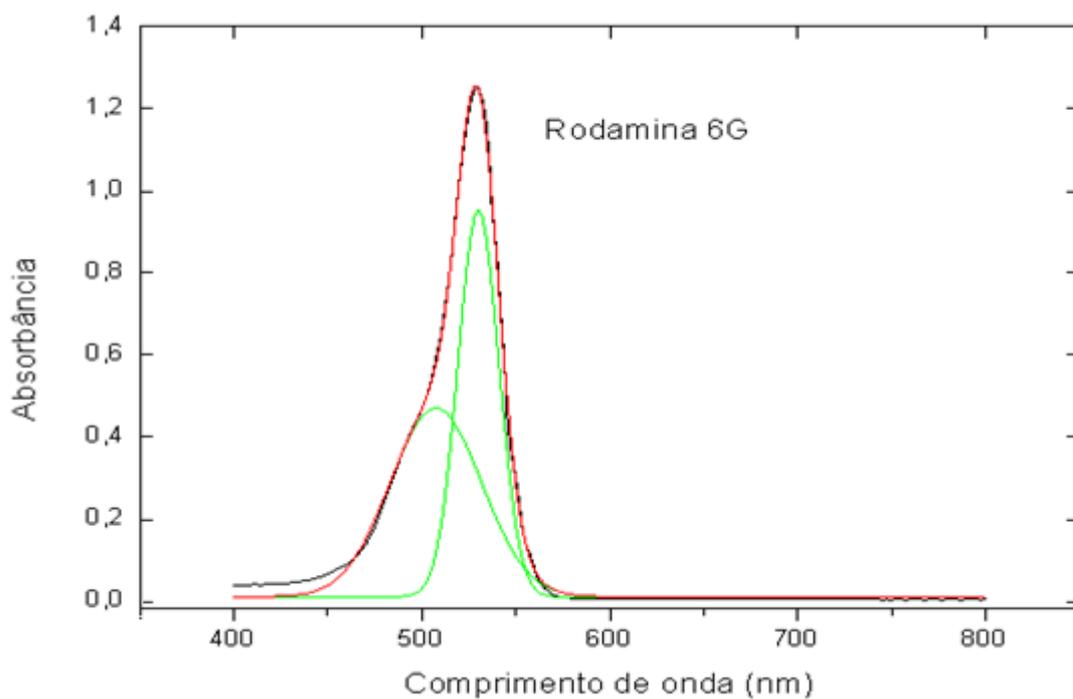


Figura 30. Gráfico da rodamina 6G + SDS (10mM) deconvolvido

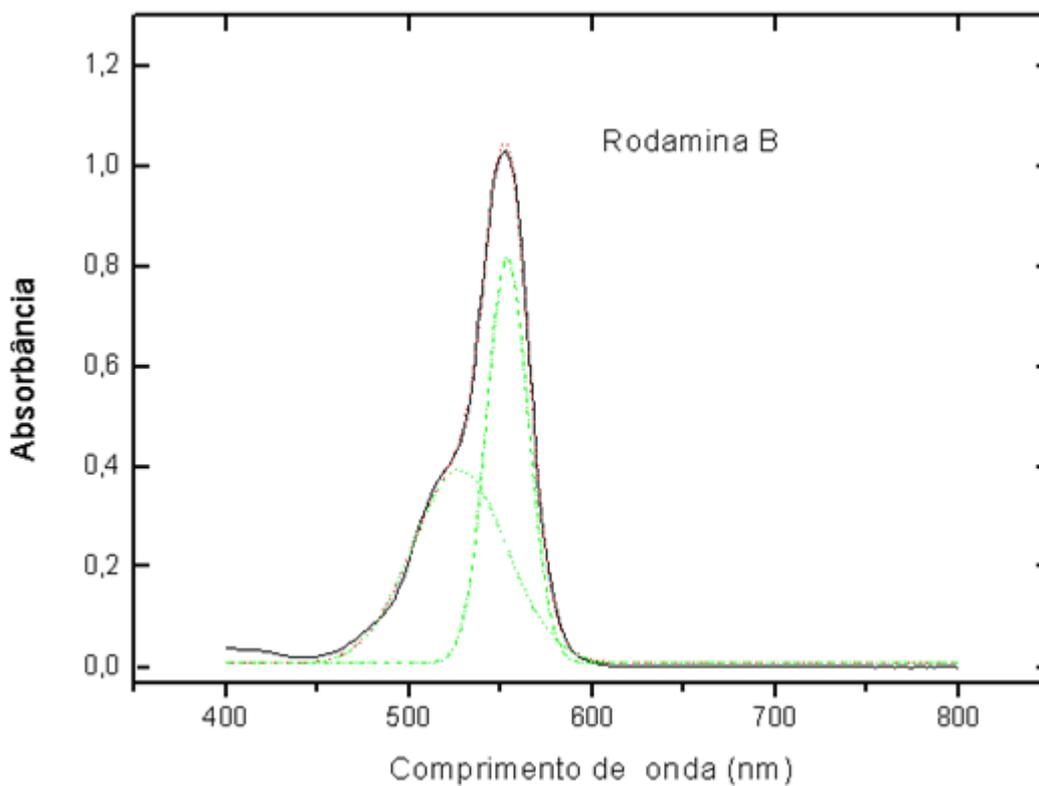


Figura 31. Gráfico da rodamina B +SDS (10 mM) deconvolvido

Na Fig. 32, é mostrada a dependência do máximo de absorção associada aos dímeros em função da concentração de surfactante. Nesta figura, o comportamento

indica que a formação de dímero aumenta até uma concentração de 4 mM de SDS. Depois disso, a intensidade do pico de absorção cai progressivamente como um forte indício de que o valor máximo dessa curva caracteriza as estruturas pré-micelares, uma vez que nesta condição a agregação é maximizada.

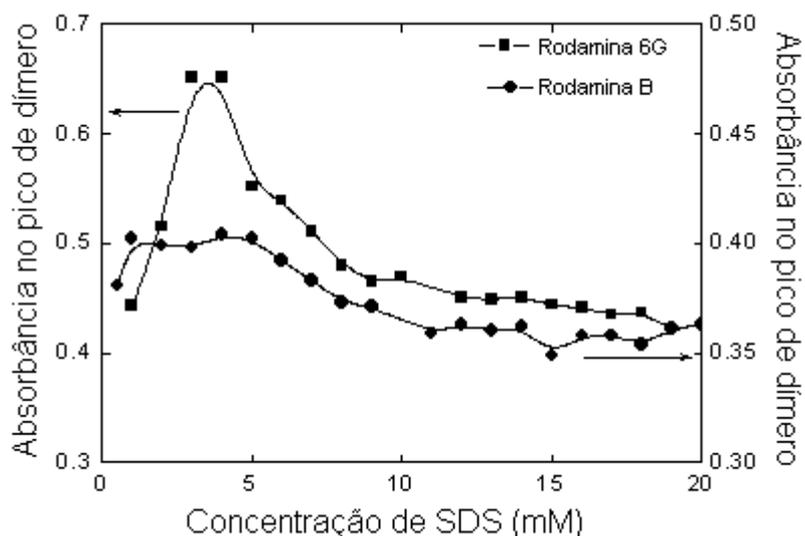


Figura 32. Absorção no pico do dímero como função da concentração de SDS para rodamina 6G(■) e rodamina B (●).

Além disso, informações adicionais sobre a conformação de agregados (H ou J agregados) podem ser abordadas a partir da medição do sinal de fluorescência das amostras. Na Fig. 33, pode se observar que a intensidade de fluorescência da rodamina 6G dissolvida em água é fortemente reduzida, bem como um desvio para o vermelho é observado quando a concentração de surfactante varia de 1 mM a 4 mM.

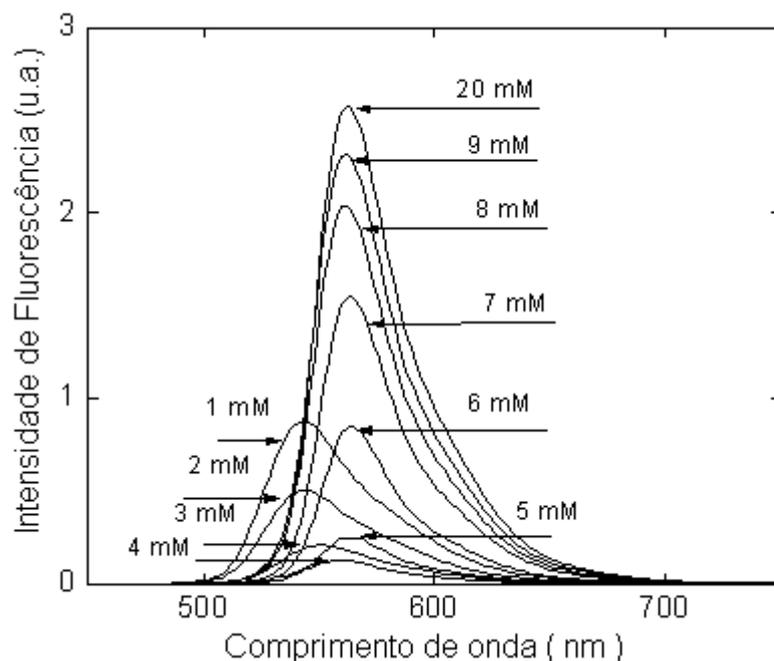


Figura 33. Fluorescência da rodamina 6G em função da concentração de surfactante

Isso indica que em cerca de 4 mM de SDS o número de dímeros formados é máximo na solução. Por outro lado, quando a concentração de SDS é superior a 4 mM, o deslocamento no pico do espectro de fluorescência pára de ocorrer, e a intensidade de fluorescência é aumentada, indicando que a dimerização e os H-agregados (típicos de espécies fracamente fluorescentes) são minimizados na solução uma vez que passam a ser progressivamente substituídos por monômeros. Repetindo a mesma experiência com soluções aquosas de rodamina B, verificou-se o mesmo comportamento do sinal de fluorescência (Fig. 34).

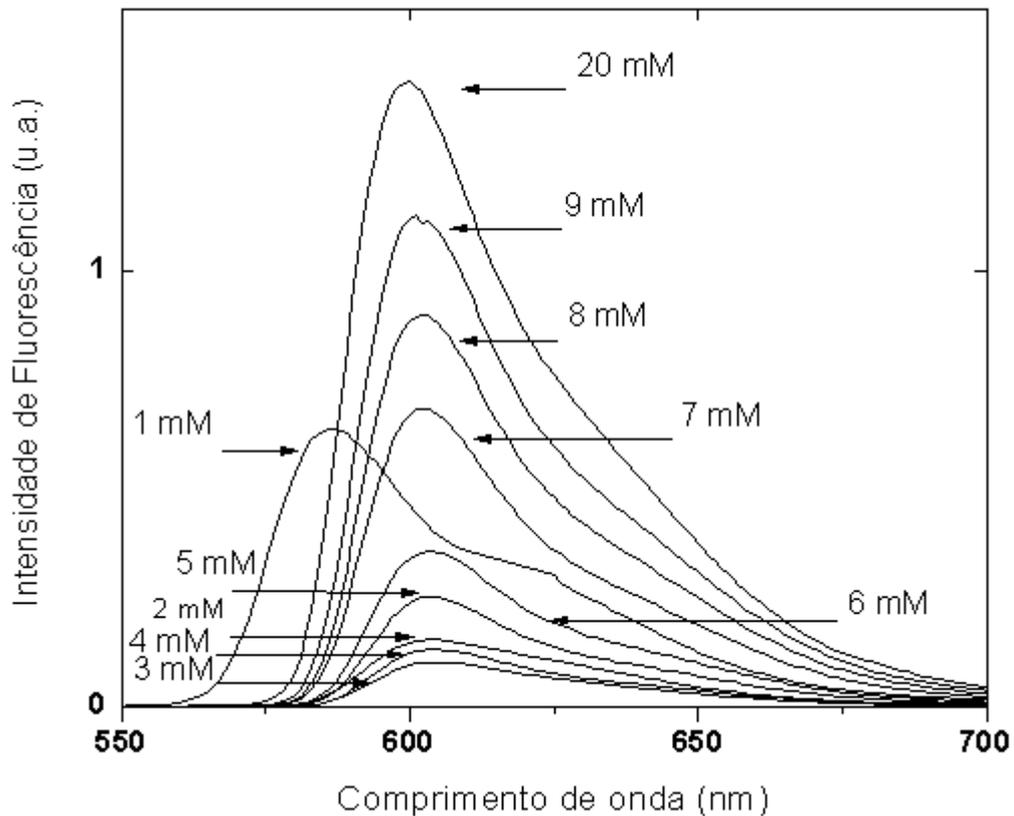


Figura 34. Fluorescência da rodamina B em função da concentração de surfactante

Acima dessa concentração (4mM) é verificada a mesma tendência de aumento de fluorescência. Este comportamento pode ser melhor quantificado se for considerada a área sob o espectro de fluorescência para ambos os corantes. Como é possível ver na Fig. 35, a redução progressiva do sinal de fluorescência é induzida quando a concentração de surfactante vai de 1 mM até 4mM, na qual atinge um mínimo (completa dimerização do corante), característico da presença das estruturas pré-micelares em solução. A partir deste ponto crítico, a fluorescência começa a aumentar atingindo um platô

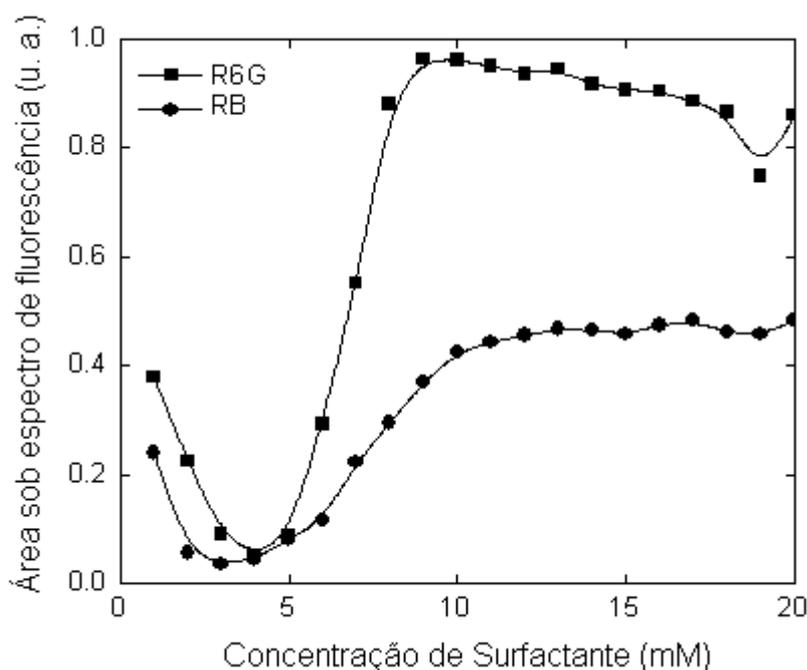


Figura 35. Área sob a curva de fluorescência da rodamina 6G(■) e rodamina B (●) em função da concentração de surfactante.

Isso acontece porque a repulsão eletrostática entre as moléculas semelhantes (surfactante) aumenta, e homomicelas tendem a serem formadas, protegendo e isolando as moléculas de corante entre si. Além disso, uma vez que as moléculas de corante são cercadas pelas micelas, sua estrutura molecular torna-se mais rígida, reduzindo os modos de vibração, e conseqüentemente, os efeitos térmicos. Este processo é facilmente identificado pelo platô para concentrações acima de 8 mM (CMC do SDS). A partir dessa concentração, o número de monômeros de corante atinge um máximo, e o sistema é praticamente não mais afetado pela inclusão de moléculas de surfactantes. Além disso, a partir da Fig. 35, nota-se que o mínimo de fluorescência (condição pré-micelar) para ambas as amostras de corantes ocorre em torno de 4 mM e 6 mM para rodamina 6G e B respectivamente. Essa diferença pode ser atribuída pela menor solubilidade da rodamina B em água em comparação com a rodamina 6G, reduzindo o rendimento quântico de fluorescência na presença de baixas concentrações de surfactante (abaixo do limite de pré-micelização), conforme mostrado na Fig. 36.

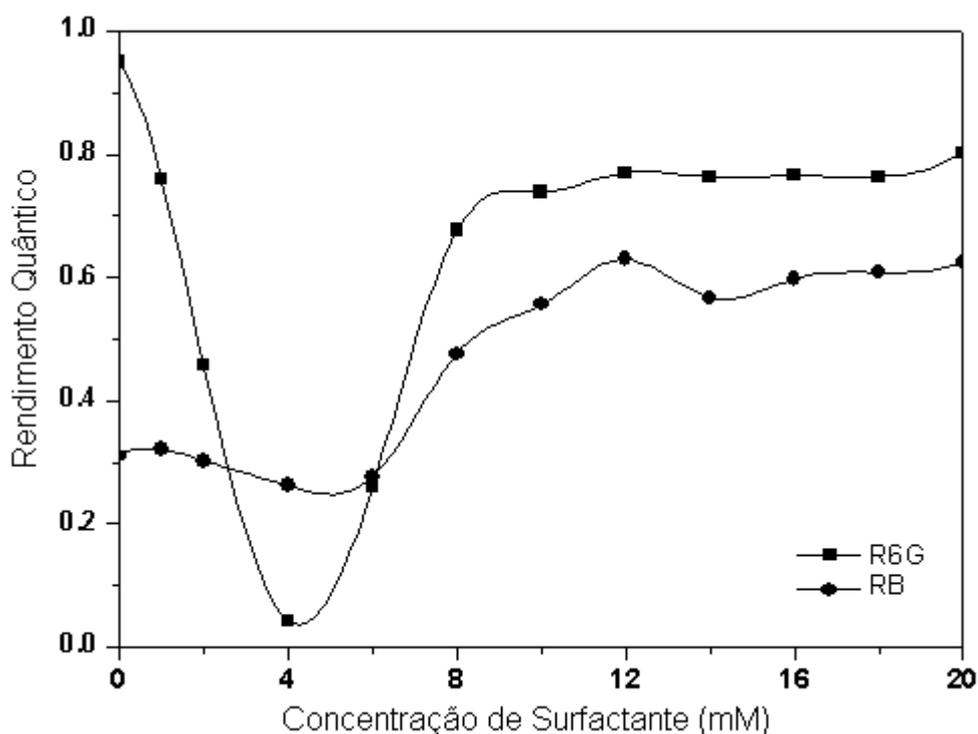


Figura 36. Rendimento quântico de fluorescência da rodamina 6G(■) e rodamina B (●), em função da concentração de surfactante.

É importante notar que o rendimento quântico de fluorescência da rodamina B é mantido praticamente constante para concentrações abaixo de 8 mM. Após este ponto, é possível observar um aumento de aproximadamente duas vezes no rendimento quântico de fluorescência, indicando a eficiência na minimização de dímeros a partir da formação das micelas de SDS. Em compensação, a rodamina 6G mostra um comportamento um pouco diferente. A rodamina 6G apresenta um rendimento quântico mínimo numa concentração de SDS próxima a 4 mM indicando a formação máxima de dímeros, acima dessa concentração a fluorescência aumenta praticamente de maneira linear, indicando a formação de agregados micelares que favorecem ao aumento da concentração de monômeros, note que acima de 8 mM (CMC do SDS) a fluorescência também atinge um platô, como visto na rodamina B, indicando que a formação das micelas fez com que a concentração de monômeros atingisse seu máximo. Abaixo de 4 mM de SDS o comportamento da rodamina 6G se difere bastante da rodamina B, enquanto esta se mantém praticamente constante, aquela sofre um aumento considerável, esse aumento pode ser explicado pela maior solubilidade da rodamina 6G em água que favorece a repulsão

---

eletrostática entre suas moléculas e conseqüentemente a formação de monômeros de rodamina.

Uma forma alternativa de compreender o comportamento observado nesse estudo é considerar o tempo de vida de fluorescência do corante em função da concentração de surfactante. A formação de dímeros e/ou agregados tende a diminuir o tempo de vida de fluorescência. Isto ocorre porque há um aumento nas vias não radiativas de relaxação, ocasionadas pela ligação entre as moléculas. Essa medida de tempo de vida também nos informa sobre a concentração crítica dos agregados mistos. As medidas de tempo vida para ambas as rodaminas podem ser visualizadas na Fig. 37.

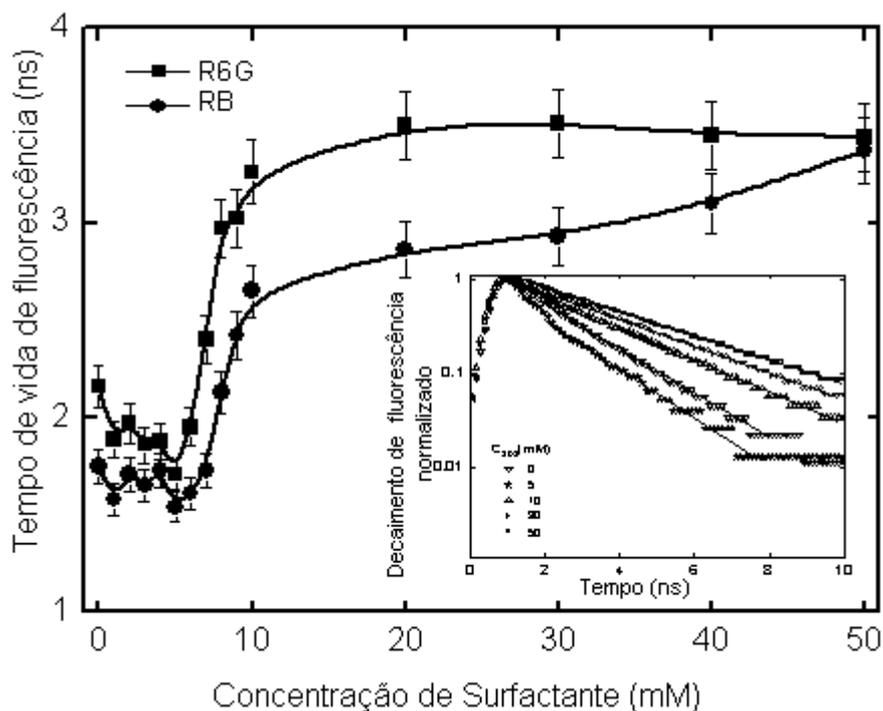


Figura 37. Tempo de vida de fluorescência da rodamina 6G(■) e rodamina B(●) em função da concentração de SDS. A inserção mostra o decaimento de fluorescência da rodamina B em função da concentração de SDS.

Como é possível ver, o menor tempo de vida é obtido em concentrações em que a agregação é máxima (formação de pré-micelas), o que está de acordo com os espectros de absorção e fluorescência discutidos anteriormente. Por outro lado, quando a agregação diminui pela adição de SDS, o tempo de vida de fluorescência começa a aumentar e atinge um valor constante entre 3 ns e 3,5 ns. Esse resultado confirma que o isolamento fornecido pelas micelas diminui os decaimentos não

---

radiativos, otimizando a emissão do corante pelo canal radiativo. Quando a concentração atinge valores acima da CMC o processo atinge uma saturação, corroborando com as análises anteriores. Esses tempos de vida foram obtidos através de um ajuste do decaimento por uma exponencial simples e pode ser visualizado na inserção da Fig. 35.

### 3.3.2 Fotofísica da fotocatalise heterogênea

Com base nos resultados de agregação da rodamina B e SDS, explorou-se a interação do sistema misto com um fotocatalisador (dióxido de titânio). A quantidade de rodamina B dispersa em solução aquosa, na presença de dióxido de titânio e SDS, foi calculada a partir de uma curva de calibração, como mostra a Fig. 38, onde a quantidade de rodamina B foi variada, mantendo-se fixa as concentrações de SDS e dióxido de titânio (5 mM e 0,02 g/L, respectivamente).

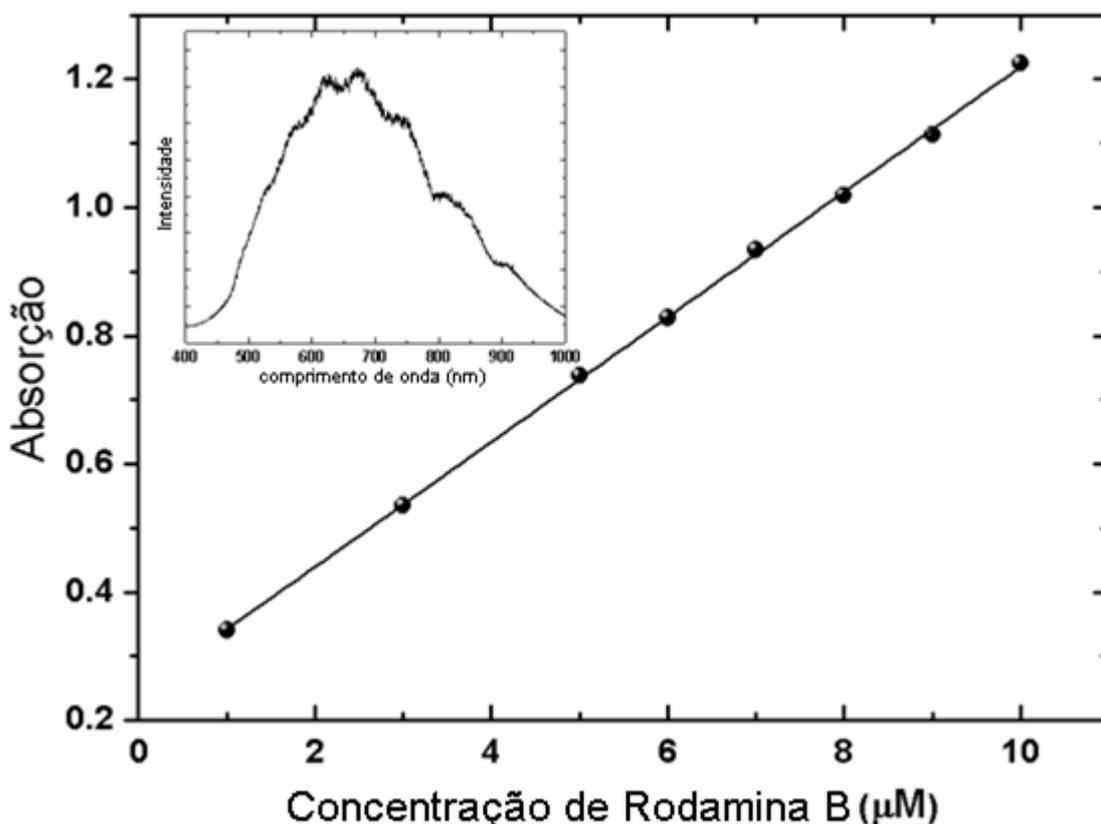


Figura 38. Curva de calibração da rodamina B em solução aquosa contendo  $\text{TiO}_2$  (0.02 g/L) e SDS (5 mM) em condição de pré-micelas. Na inserção é mostrado espectro da fonte luz usada no experimento de fotodegradação.

Usando lâmpada halógena (espectro indicado na inserção da Fig. 38), verificou-se o efeito de cada solução sobre a ação fotocatalítica do dióxido de titânio a partir da medida da absorção em 547 nm e a utilização da curva de calibração apresentada. Como vemos na Fig. 39 resultados de fotodegradação desprezíveis foram obtidos com a irradiação de luz direta (região visível) na solução contendo rodamina B. O mesmo comportamento foi verificado para a amostra contendo  $\text{TiO}_2$  e rodamina B, sendo uma forte evidência de que a interação entre corante e semicondutor é fraca e que a fotodegradação é ativada somente na região do ultravioleta. No entanto, a introdução de surfactante em concentração pré-micelar na presença de  $\text{TiO}_2$  e rodamina B induz um processo de degradação rápida (como mostra a Fig. 39) o que caracteriza a agregação das moléculas de corante.

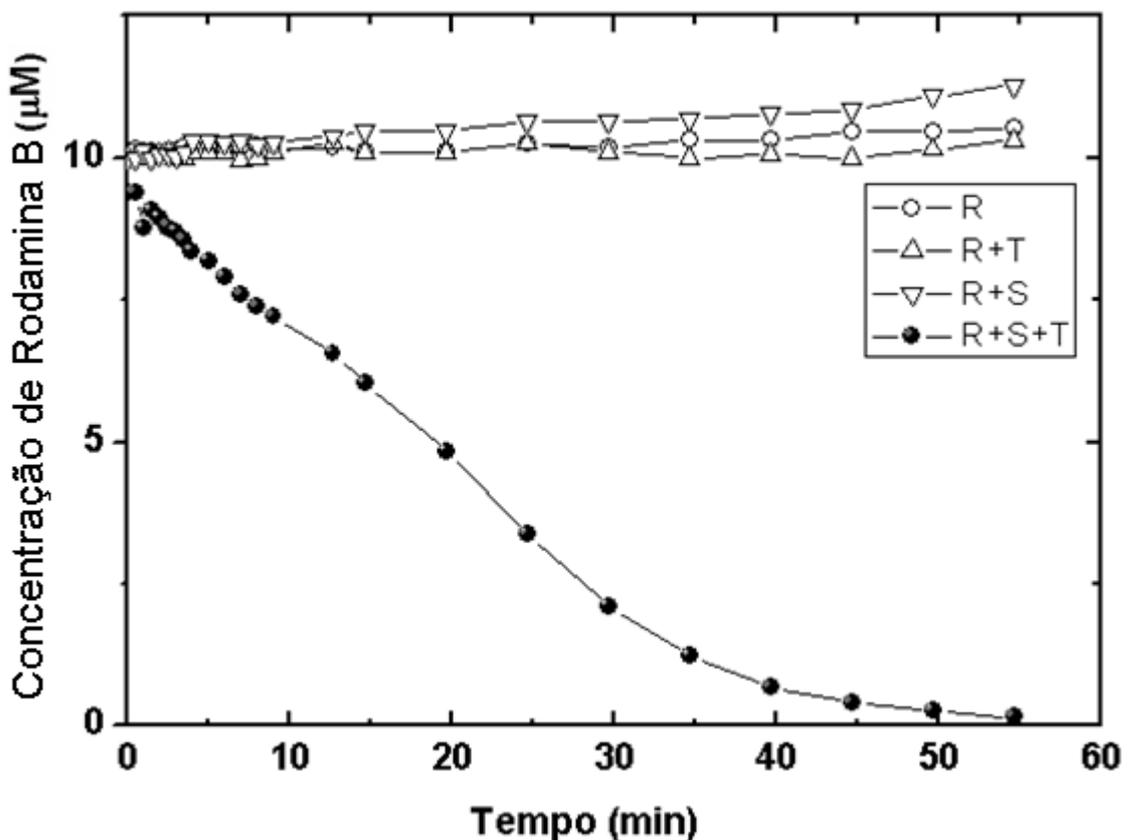


Figura 39. Cinética de fotodegradação medida a partir do pico de absorção da RB (R), RB + SDS (R+S), RB +  $\text{TiO}_2$  (R + T), Rb + SDS +  $\text{TiO}_2$  (R + S + T), sob incidência contínua de luz branca.

É importante observar que os processos adicionais, tais como auto-degradação do corante, a degradação fotocatalítica do  $\text{TiO}_2$  e a degradação dos agregados de SDS/rodamina B introduzem contribuições desprezíveis sobre o processo fotocatalítico induzido pelas pré-micelas de SDS.

Buscado entender a importância da concentração de SDS no processo fotocatalítico foi estudada a cinética de fotodegradação da rodamina B como função da concentração de SDS (0 mM, 3 mM, 5 mM, 10 mM e 15 mM) e mantendo-se fixa a concentração de  $\text{TiO}_2$  (0.02 g/L) e rodamina B ( $10^{-6}$  M). Os resultados na Fig. 40 indicam que na ausência de surfactante e acima da concentração micelar crítica, a fotodegradação é mínima, enquanto que na condição pré-micelar (5 mM de SDS) tem-se um taxa elevada de fotodegradação, o que indica que a concentração de surfactante assume um papel fundamental durante o processo fotocatalítico.

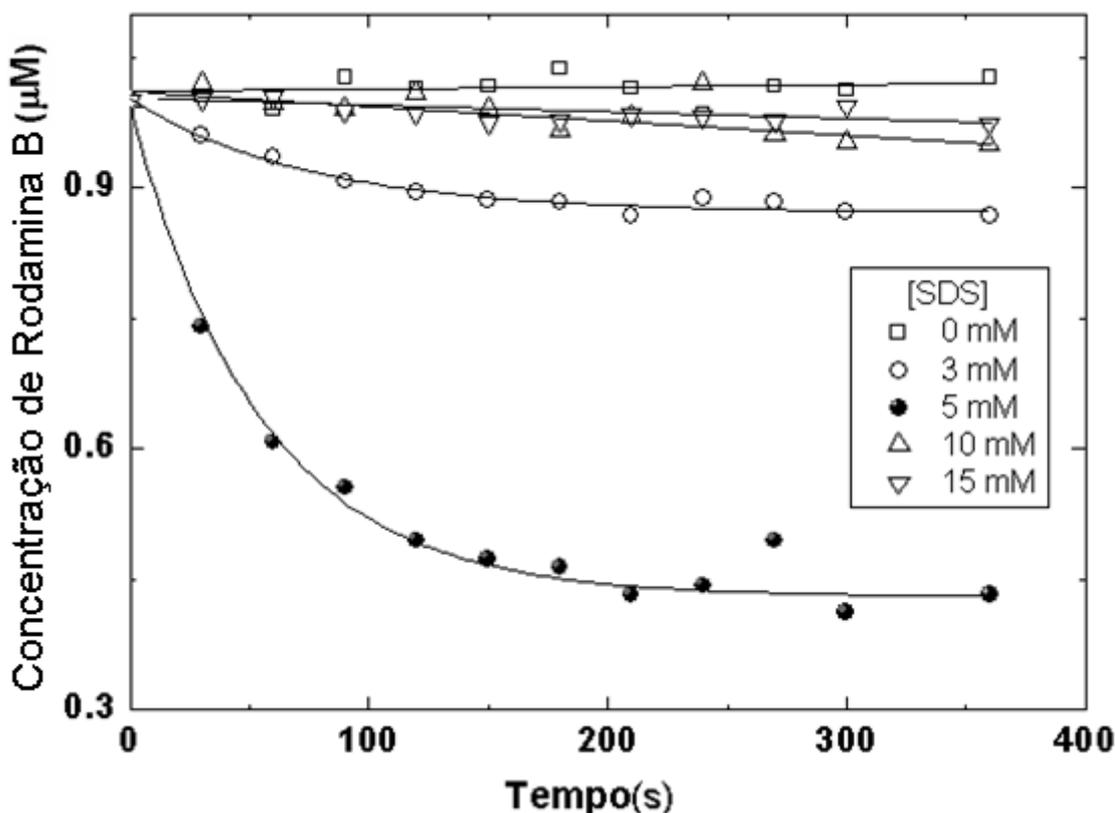


Figura 40. Cinética de fotodegradação de rodamina B ( $10^{-6}$  M) com concentração fixa de  $\text{TiO}_2$  (0.02 g/L) e diferentes concentrações de SDS.

Outro método para determinação da fotodegradação da rodamina B induzido pelo dióxido de titânio é feito pelo monitoramento da intensidade de fluorescência

em 578 nm. A fluorescência foi medida em duas condições diferentes: uma quando a solução foi mantida em uma condição escura (amostra de controle), sem qualquer interação com a luz, e a outra é após a irradiação com luz visível. A análise foi realizada em uma concentração fixa de SDS (5 mM), dióxido de titânio (0.02 g/L) e uma concentração de rodamina B variando de 0.5  $\mu\text{M}$  a 5  $\mu\text{M}$ . Neste intervalo de variação de concentração de cromóforos, é possível controlar o número de dímeros encapsulados no ambiente hidrofóbico das pré-micelas, permitindo o controle direto da distância entre as moléculas e partículas semicondutoras. A sensibilização do dióxido de titânio em função do número de moléculas de corante foi medida a partir da razão do pico de fluorescência da rodamina B (em 578 nm), antes e depois da exposição à luz visível.

Como se observa na Fig. 41, para a amostra com 4  $\mu\text{M}$  de rodamina B, verifica-se uma considerável redução na intensidade do pico de fluorescência associado com um ombro deslocado para o azul, que caracteriza a fluorescência dos resíduos fotodegradados.

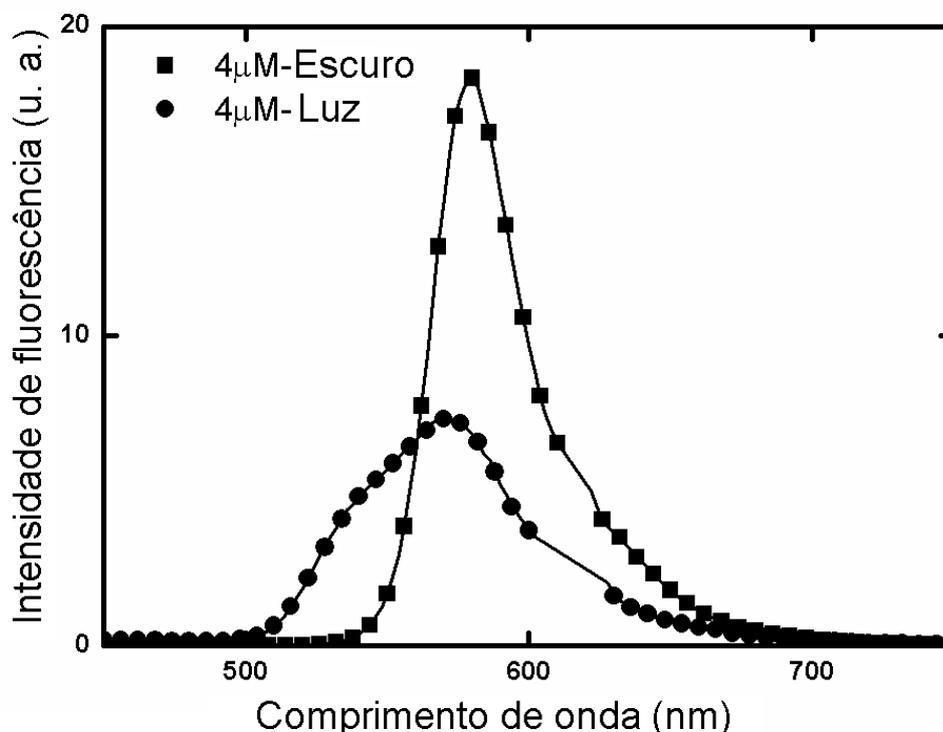


Figura 41. Fluorescência da rodamina B nas pré-micelas de SDS na presença de  $\text{TiO}_2$  em condições de escuro (■) e após irradiação com luz visível durante 10 min (●).

É importante observar que a fotodegradação máxima da rodamina B é obtida em condições de concentração de rodamina abaixo de 1  $\mu\text{M}$ , como indica a Fig. 42. Neste gráfico, é comparada a fluorescência em 578 nm da amostra de rodamina B + SDS em condições de escuro e com exposição direta da amostra de rodamina B + SDS +  $\text{TiO}_2$  por 10 min de luz visível.

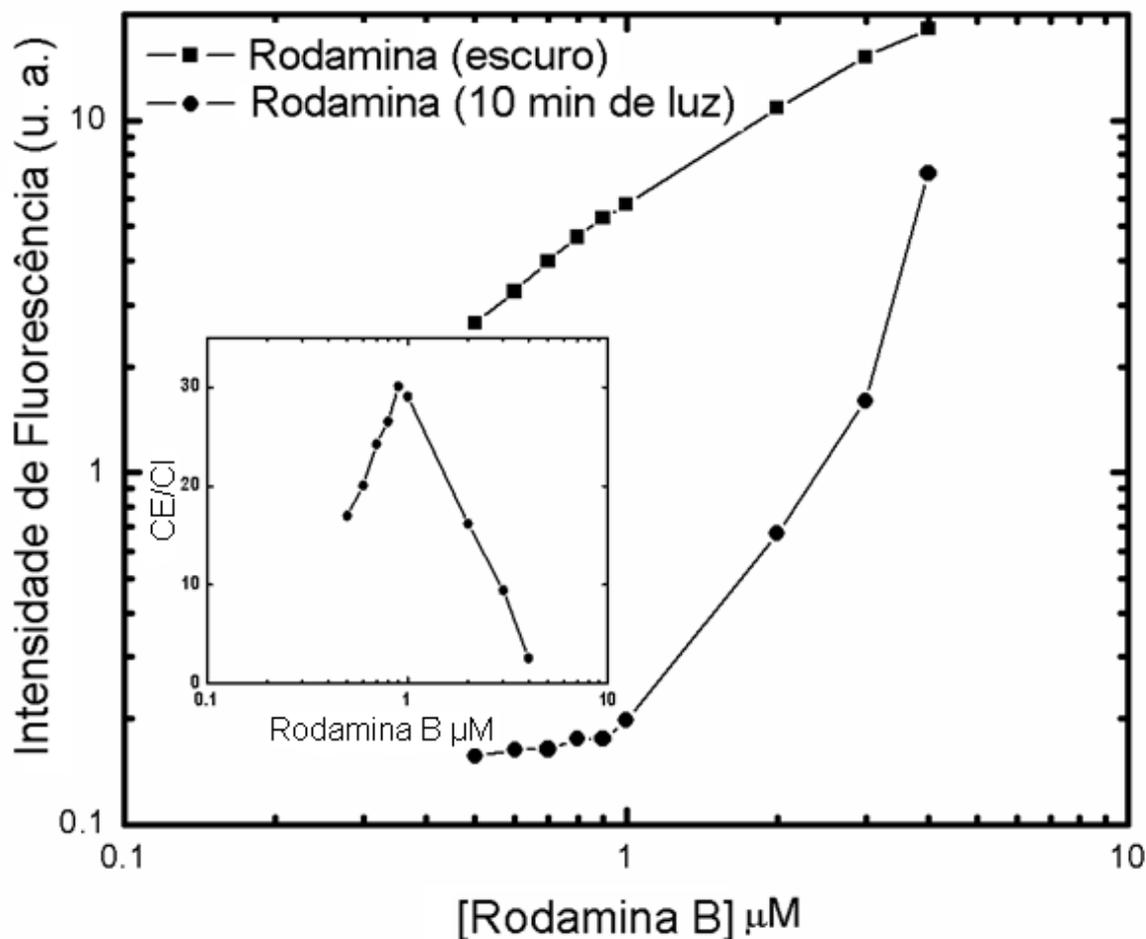


Figura 42. Comparação entre fluorescência (em 578 nm) do sistema rodamina + SDS em condição de escuro (■) e rodamina B + SDS +  $\text{TiO}_2$  após irradiação com luz visível durante 10 min (●). A inserção mostra a razão entre a fluorescência em 578 nm da rodamina antes (FD) e depois (FI) da fotodegradação promovida pela luz visível.

Como se observa, o aumento da quantidade de rodamina B em água em condição de escuro é acompanhado pelo aumento no nível de fluorescência. Após 10 min de irradiação com luz visível, a fluorescência (em 578 nm) é fortemente reduzida para todas as amostras. Comparando a fluorescência do corante em condição de escuro (CE) e após a iluminação com luz visível (CI), como mostra a Fig. 42, é possível concluir que a máxima eficiência na fotodegradação é

---

estabelecida na amostra com 0.9  $\mu\text{M}$  de rodamina B. Neste caso, a redução de fluorescência é na ordem de 30 vezes. A Fig. 43 mostra visualmente o sistema rodamina B/  $\text{TiO}_2$ / surfactante antes e depois da incidência de luz visível.



Figura 43. (a) Sistema RB/  $\text{TiO}_2$ / SDS no início da irradiação e (b) após 10 min de irradiação.

Observa-se que a quantidade de dióxido de titânio utilizado em todos os experimentos é extremamente pequena (0,02 g/L) se comparados com os valores relatados na literatura [68-70, 81, 82]. A diminuição na concentração do fotocatalisador está associada com uma redução considerável no tempo de fotodegradação, que é estabelecido pela incidência de luz na região do visível.

Com base nos resultados anteriores, verificou-se que a inclusão de nanopartículas de dióxido de titânio em soluções com corante promove uma forte interação das pré-micelas/ micelas de SDS e dímeros/monômeros de corantes, como mostra o esquema na Fig. 44. A baixa solubilidade do dióxido de titânio, dímeros de corantes e porção hidrofóbica de surfactante contribuem com a criação de ambientes hidrofóbicos induzindo a aproximação do dímero e a cauda do surfactante, o que resulta em um efeito de blindagem da água.

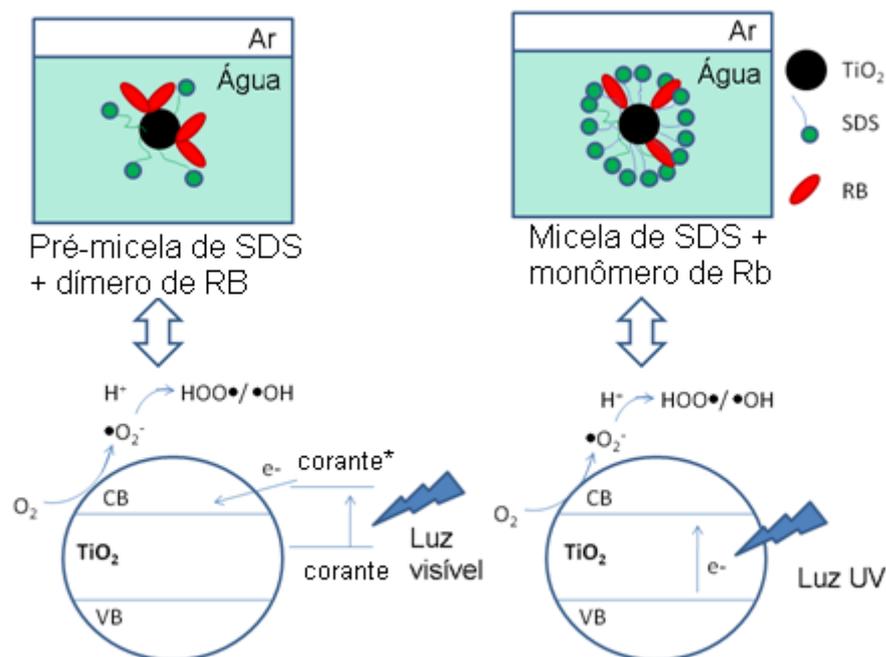


Figura 44. Esquema de interação de pre-micelas/TiO<sub>2</sub>/RB (lado esquerdo) e micelas/TiO<sub>2</sub>/Rb (lado direito) e diagrama de banda de energia para transferência de elétrons em ambos os casos.

Este modelo é baseado nos resultados que indicam uma condição ideal (concentração pré-micelar) a partir do qual a sensibilidade da superfície do condutor é maximizada, permitindo o uso de radiação na região visível, proporcionando, a degradação da rodamina B em escala de minutos. Acima da CMC, a concentração de dímeros é minimizada e o efeito de blindagem pelas micelas domina, aumentando a fluorescência do sistema e reduzindo a atividade fotocatalítica dos semicondutores. Um diagrama de bandas de energia também é mostrado abaixo de cada esquema na Fig. 44, indicando o uso adequado de luz na região do visível na presença de pré-micelas e luz na região do UV na ausência de pré-agregados, promovendo a adequada degradação fotocatalítica do corante.

### 3.4 Conclusões

O estudo da agregação de corantes, como as rodaminas, tem um papel fundamental em muitas aplicações, como é na análise da fotocatalise heterogênea.

Mostrou-se que a pré-micelização e pós-micelização representam dois processos importantes na interação entre sistemas de corantes/surfactantes de cargas opostas. No caso da rodamina B/ SDS e rodamina 6G/ SDS, a concentração

---

típica de ambos os processos pode ser determinada a partir da determinação da quantidade de agregados do tipo H, observando o espectro de absorção, redução da intensidade de fluorescência e mudanças no tempo de vida de fluorescência.

Acima da CMC do SDS, é observado um aumento na fluorescência e um aumento no tempo de vida, indicando que as micelas além de promoverem a desagregação do corante também propiciam a diminuição dos canais de relaxação não radiativos. Em concentrações abaixo da CMC, o tempo de vida de ambos os sistemas diminuem, e atingem um mínimo na concentração pré-micelar, o que é resultado da agregação das moléculas (fonte de relaxação não radiativa), que reduz consequentemente o tempo de vida de fluorescência. No caso das medidas de intensidade de fluorescência, enquanto que o sistema formado pela rodamina B atinge um mínimo e continua praticamente constante para concentrações menores que a pré-micelar, a rodamina 6G apresenta o mínimo e volta a crescer em intensidade para concentrações menores, o que se deve ao fato dessa possuir maior solubilidade, a rodamina 6G em solução se dispersa e pela força de repulsão as moléculas se distanciam entre si.

A forte interação de corante/ semicondutor/ surfactante verificada em condição de concentração pré-micelar, foi aplicada convenientemente como um sistema fotocatalítico. Nesta situação, uma quantidade extremamente pequena de dióxido de titânio (da ordem de 0.02 g/L) é suficiente para promover a degradação de rodamina B na escala de poucos minutos, o que representa um processo rápido se comparado com tempos característicos relatados na literatura. Observou-se que nas amostras com concentração de 0.9  $\mu\text{M}$  de Rodamina B, foram obtidos os melhores resultados de fotodegradação. Neste caso, a transferência adequada de elétrons do corante excitado para a banda de condução do semicondutor representa um papel de fundamental importância, promovendo a criação de espécies reativas que oxidam o corante com a vantagem de usar radiação na região do visível. A exposição de luz branca em um período de 10 minutos reduz a fluorescência da rodamina B em 30 vezes, indicando que nesta condição a transferência de elétrons entre o corante excitado e a superfície do semicondutor é otimizada.

---

## Capítulo IV

# Aumento da fluorescência da rodamina B pelo uso de nanopartículas de ouro

### 4.1 Nanopartículas de ouro

A literatura mostra que progressivamente tem sido dada mais atenção aos sistemas que envolvem nanopartículas de ouro em combinação com moléculas de corante [83-85].

Nessa dissertação foi usado o método de preparação de nanopartículas de ouro com o uso de triton X-100 [86].  $\text{HAuCl}_4$  foi dissolvido em água destilada afim de obter-se solução de  $\text{Au}^{3+}$  a 2 mM. Essa concentração foi mantida constante. Um mililitro de TX-100 puro foi dissolvido em um béquer com 40 mL de água destilada e mantido em um ambiente escuro. Após ser colocado sob irradiação de uma lâmpada de tungstênio, 5 mL da solução de  $\text{Au}^{3+}$  foi adicionada na solução de TX-100 e água destilada foi adicionada até completar-se um volume de 50 mL.

A estrutura do Triton X-100 é mostrada na Fig. 8 do Capítulo 1. Seu radical éter de polioxietileno ( $[\text{CH}_2\text{—CH}_2\text{—O}]_x\text{H}$ ) tem pouca redutibilidade e complexação de metal [86]. Dessa maneira, quando dissolvido em água o TX-100 é eletronegativo [87]. A pouca redutibilidade do TX-100 é suficiente para reduzir de ouro (III) para ouro metálico, e a complexação do metal o faz eletronegativo quando dissolvido em água. Como o  $\text{Au}^{3+}$  é menor que a molécula de TX-100, esta pode atrair os íons  $\text{Au}^{3+}$  e colá-los sobre sua superfície. Quando o ouro (III) é reduzido a átomos de ouro, eles automaticamente agregam formando nanopartículas de ouro. Devido ao efeito de superfície das nanopartículas metálicas, nanopartículas de ouro podem atrair moléculas de TX-100 aderindo em sua superfície [88]. A representação esquemática do processo é mostrada na Fig. 45.

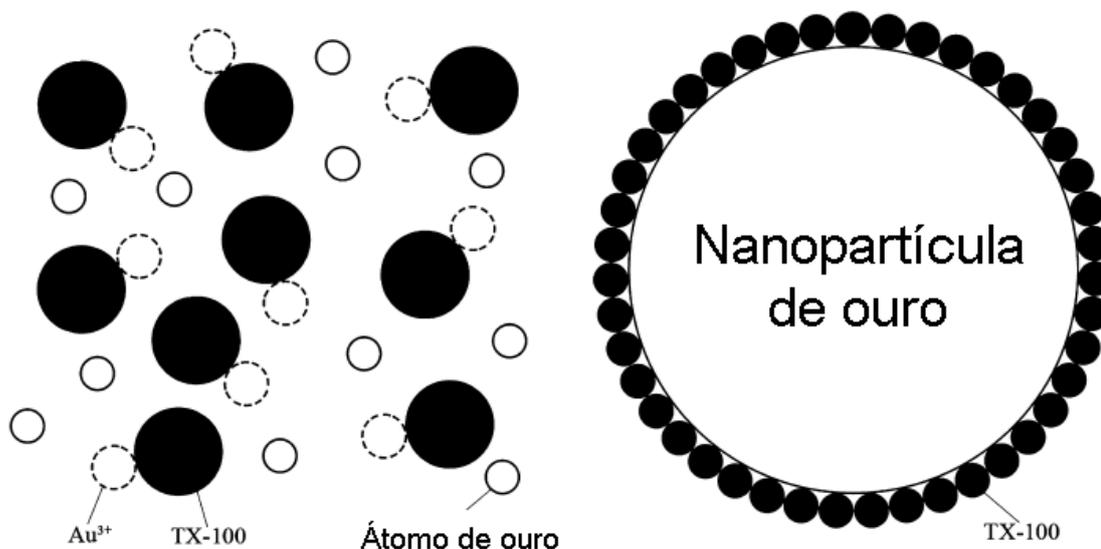


Figura 45. Esquema ilustrando o  $Au^{3+}$  na superfície das moléculas de TX-100 (esquerda) e a molécula de TX -100 na superfície das nanopartículas de ouro (direita).

## 4.2 Interação entre nanopartículas de ouro e corantes

Sistemas formados por moléculas de corantes e nanopartículas metálicas têm atraído grande interesse em aplicações como guias de onda, biossensores e materiais ópticos não-lineares [89-92]. Experimentalmente tem se observado o aumento de fluorescência de corantes pelo uso de nanopartículas de ouro e de prata [84]. Por outro lado, nanopartículas metálicas também podem causar redução de fluorescência da molécula de corante adsorvido. Uma redução considerável da fluorescência de moléculas de corante próximas de nanopartículas metálicas pode ser observado em partículas com tamanho inferior a 1 nm de raio [93]. A queda pode ser essencialmente atribuída a um aumento na taxa de decaimento não radiativo devido à transferência de energia, que depende do tamanho das nanopartículas. As propriedades ópticas (tanto o aumento quanto a redução da emissão) de uma molécula de corante localizada próxima de uma nanopartícula de metal são afetadas pelo ambiente eletrodinâmico local [94, 95].

Jennings, T. L. et al. [96] estudaram processos de transferência de energia entre moléculas de corante e partículas de ouro dentro de DNA, e através destes estudos descobriram uma dependência da distância de  $1/d^4$ , na qual se dá o processo de transferência de energia superficial. Crescimentos de fluorescência são

---

devido ao aumento do campo eletromagnético local da SPR (*surface plasmon resonance*) em nanopartículas metálicas. A distância entre a molécula do corante e a superfície das partículas de metal desempenha um papel fundamental na intensidade de fluorescência [97]. Quando as moléculas de corante estão localizadas próximas aos núcleos de metal, transferência de energia não radiativa e redução de fluorescência ocorrem, enquanto que o aumento do campo local ocorre em distâncias mais longas do núcleo metálico. Portanto há uma competição entre aumento e redução de fluorescência, e há uma distância ideal para que aconteça o aumento da fluorescência. O “overlap” (sobreposição) das bandas de absorção e emissão do corante com a banda SPR do metal é um importante fator que afeta a intensidade de fluorescência. Quando a banda de emissão do corante se sobrepõe a banda SPR das partículas de ouro, a emissão de fluorescência pode ser melhorada. O máximo de fluorescência é obtido quando a luz incidente e a fluorescência estão em perfeita ressonância com os plásmons de superfície nas nanopartículas de ouro [84]. O tamanho da nanopartícula tem então um papel fundamental, pois o aumento do diâmetro induz a um desvio para o vermelho na banda de SPR. Afetando a sobreposição dos espectros do doador e receptor, e conseqüentemente, a eficiência na transferência de energia. Outro procedimento interessante que pode ser usado no controle de fluorescência das estruturas casca/núcleo é fixar o diâmetro das partículas dispersas em solução e promover a variação da concentração relativa de metal e corante (de carga oposta) a fim de controlar a espessura de corante na superfície das nanopartículas metálicas. A variação controlada na concentração relativa de corantes e metais afeta a densidade de moléculas de corante por nanopartícula, controlando a distância entre eles, e conseqüentemente, a taxa de transferência de energia associada com o grau de agregação das partículas metálicas.

A medida de emissão das estruturas núcleo/casca e a determinação do tamanho de partículas (pelo uso de espalhamento dinâmico de luz) são ferramentas convenientes na determinação do nível de interação entre os agentes do sistema. A partir disso, analisou-se a influência da concentração de nanopartículas de ouro e de um surfactante aniônico (SDS) sobre as emissões e tamanho de partículas, a fim de definir a concentração a partir do qual o aumento de fluorescência das estruturas núcleo/casca são otimizadas.

---

### 4.3 Resultados e discussões

O aumento do campo local é um processo induzido por partículas metálicas como uma resposta da interação com uma excitação externa. O tamanho das partículas representa um parâmetro crítico na maximização do fenômeno, já que o campo elétrico pode ser considerado como uniforme, no caso de partículas muito menores do que o comprimento de onda da radiação incidente. Como consequência, as partículas oscilam de forma semelhante a um dipolo simples com polarização proporcional ao campo incidente, permitindo um tratamento quase-estático do sistema. A interação com os plásmons localizados promove a melhoria nas propriedades luminescentes das partículas metálicas. Por outro lado, a interação das estruturas núcleo/casca é caracterizada por um aumento forte no campo local na região da cavidade (entre o núcleo e a casca).

Segundo J. Zhu et al. [98], para nanopartículas de ouro (diâmetro da ordem de 40 nm) o pico do campo local é obtido em torno de 550 nm. A cobertura progressiva com uma casca dielétrica (deposição de corante) é acompanhada por uma redução na intensidade e um desvio para o vermelho da banda de SPR, caracterizando uma banda larga que inclui o máximo típico da rodamina B centrado em 590 nm, facilitando a sobreposição da emissão do corante com o aumento do campo local. O resultado da forte interação entre rodamina e nanopartículas de ouro pode ser vista na fluorescência dos compósitos, indicado na Fig. 48. Note que a fluorescência apresenta um máximo bem definido quando a concentração relativa de ouro atinge 10%, indicando ser essa a espessura ideal da casca de corante que otimiza o engrandecimento do campo local.

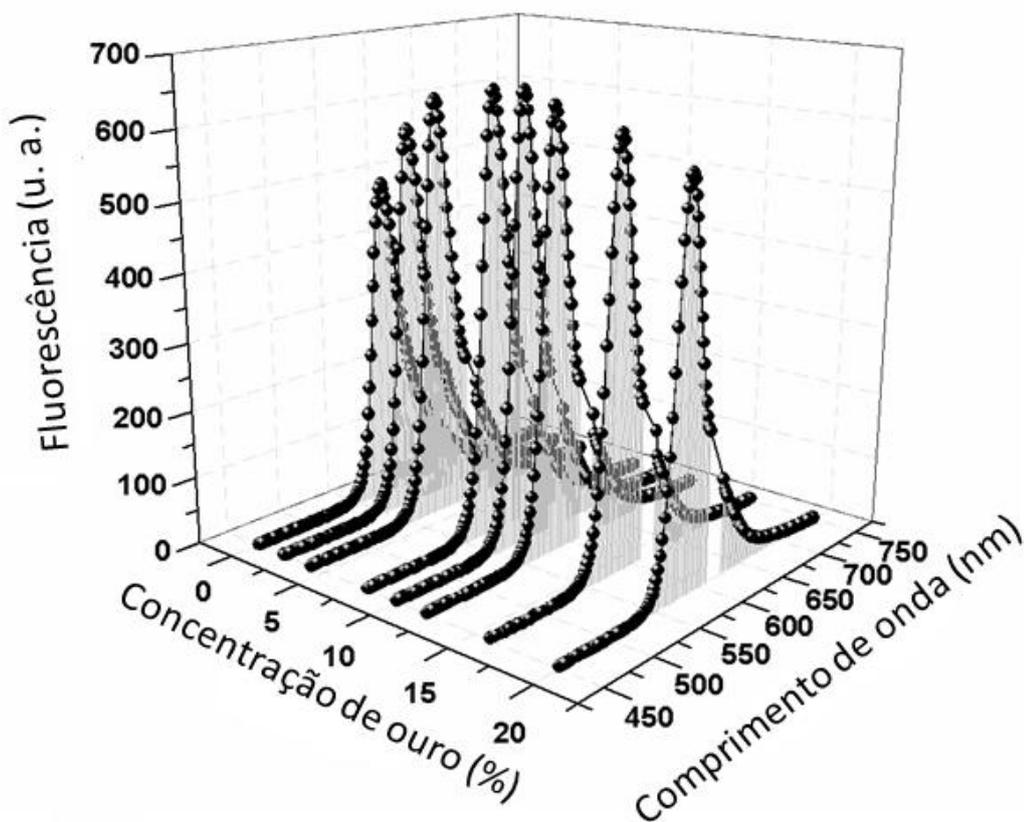


Figura 46. Fluorescência em função da concentração de ouro em solução.

Um método alternativo para promover o engrandecimento na fluorescência do composto em baixas concentrações de nanopartículas de ouro é obtido com a inclusão de surfactantes aniônicos (Dodecil sulfato de sódio) em concentração pré-micelar. Nessa dissertação já foi visto que a interação entre SDS e rodamina B é verificada fortemente na condição pré-micelar, na qual existe a formação de dímeros de corante e, conseqüentemente, uma redução da fluorescência é verificada. A presença de pré-agregados de rodamina B/SDS atua no sentido de controlar a espessura do corante disperso no núcleo metálico. Como se ve na Fig. 47, a máxima fluorescência é deslocada para concentrações de ouro da ordem de 2%.

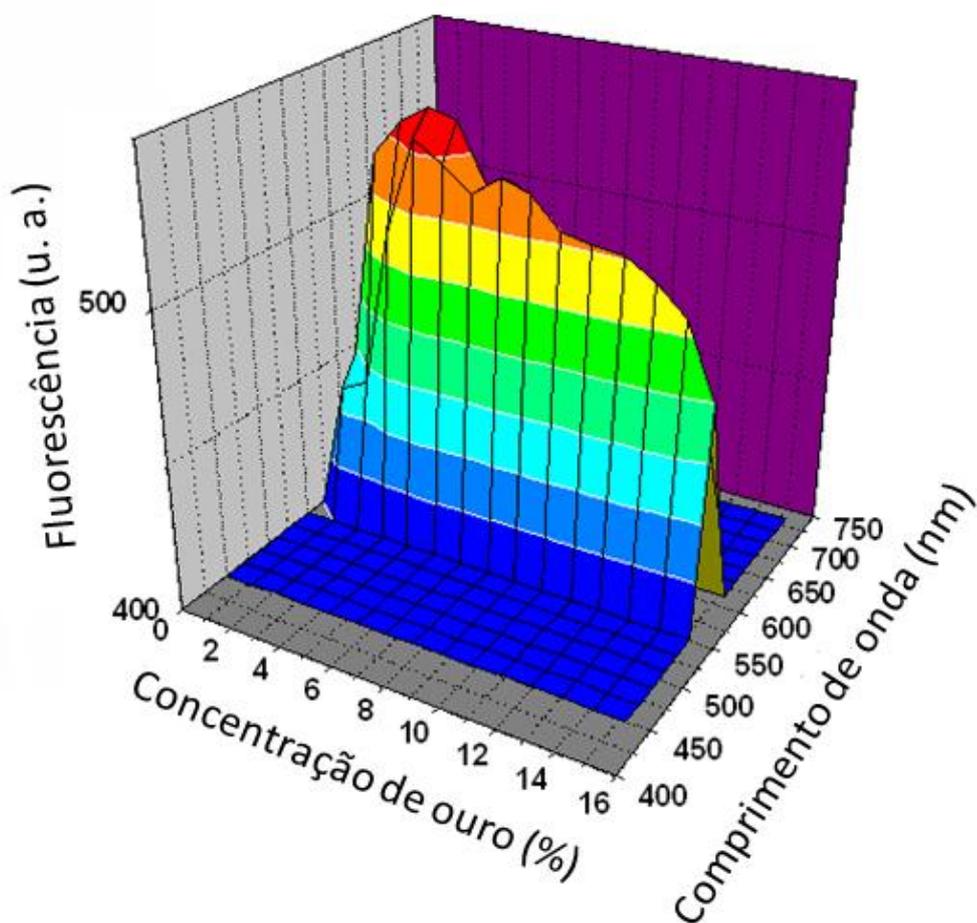


Figura 47. Fluorescência do sistema ouro + rodamina B + SDS

Observe que associado à elevação do nível de fluorescência, um pico agudo é verificado indicando que há uma condição de ressonância bem definida na presença de pré-micelas

O potencial zeta e o tamanho de partículas representam outros parâmetros importantes na análise da interação entre o núcleo e a casca. Como podemos ver na Fig. 48, o tamanho das partículas varia inversamente com o aumento da concentração de nanopartículas de ouro. O acréscimo de ouro faz com que haja mais núcleos no sistema, distribuindo a rodamina, que é mantida fixa, em um número maior de núcleos, isso faz com que a casca seja menor e conseqüentemente o tamanho das partículas também seja menor. Esse resultado nos mostra que a rodamina que antes estava em pré-agregados de corante/surfactante agora recobre as partículas de ouro. Esse aumento do número de núcleos de ouro faz com que o processo de formação de estruturas casca/núcleo seja mais eficiente.

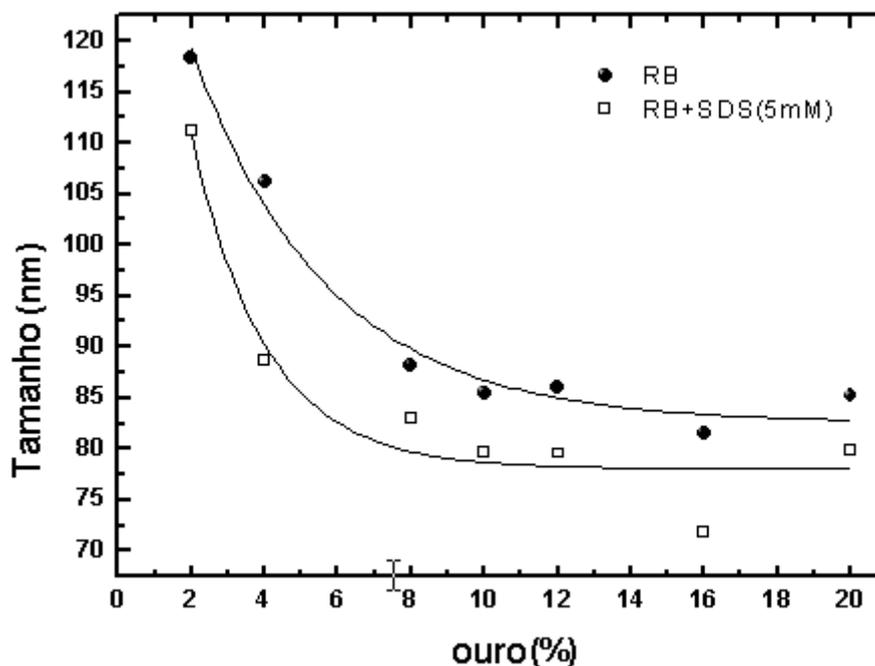


Figura 48. Tamanho de partículas em função da concentração de ouro para o sistema contendo Rb+ouro e Rb+SDS+ouro.

Na Fig. 48 ainda é possível observar que a curva que representa o tamanho de partículas para o sistema formado por SDS/RB satura mais rapidamente se comparada com o sistema no qual o SDS não se faz presente. Dos resultados obtidos é possível concluir que a inserção de SDS diminui o tamanho das partículas, e com partículas menores a quantidade de ouro necessária para promover a captura dos agregados de rodamina é menor. Assim se consegue uma otimização da concentração de nanopartículas de ouro necessária para otimizar a fluorescência do sistema.

A Fig. 49 mostra o potencial zeta do sistema sem SDS e com SDS na concentração pré-micelar. Observa-se que na ausência de SDS e com 0% de ouro a rodamina apresenta potencial positivo, pouco acima de 30 mV, o que é esperado uma vez que o corante rodamina B em água se apresenta na forma catiônica. À medida em que se adiciona ouro, a solução de rodamina B fica menos positiva e para concentração máxima de ouro usada nesse experimento, que foi de 20%, é verificado potencial de 10 mV. No caso do sistema formado pela rodamina B + SDS, o potencial zeta na ausência de ouro é pouco inferior a -80 mV, considerando o caráter aniônico do SDS

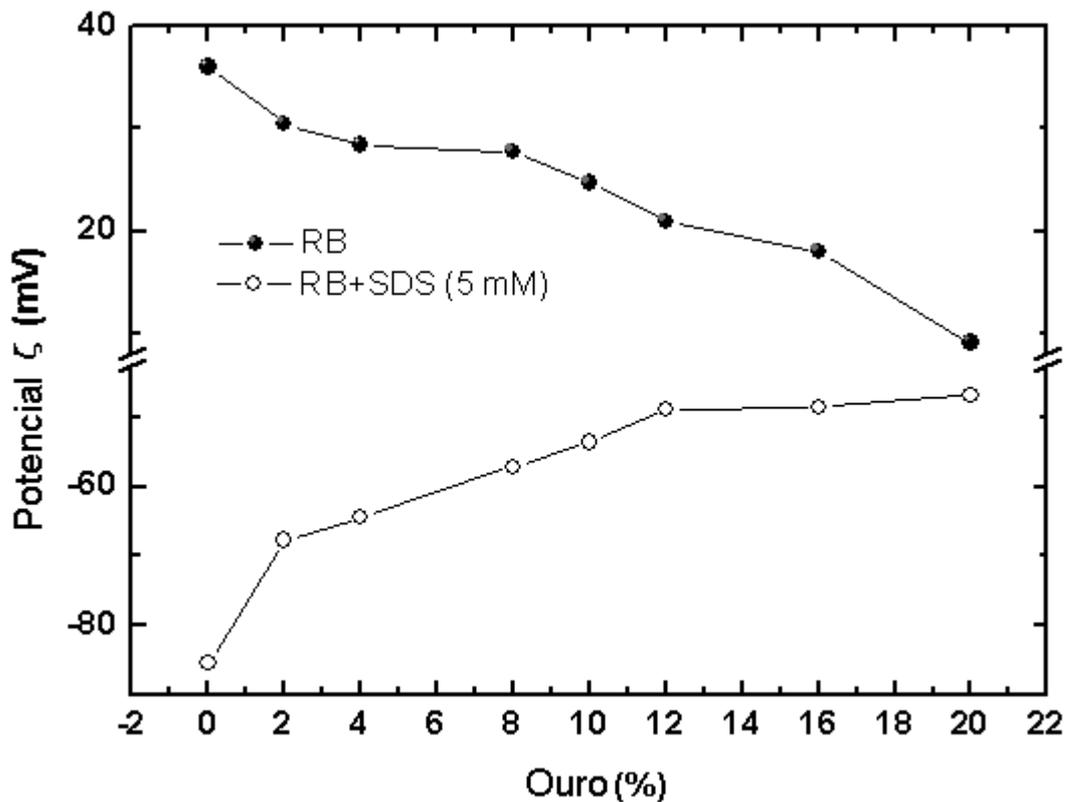


Figura 49. Potencial zeta das soluções de rodamina + ouro e rodamina +ouro+SDS

#### 4.4 Conclusões

A inserção de SDS em concentração premicelar em sistemas formados por nanopartículas de ouro e rodamina B promove a agregação da rodamina em pacotes moleculares menores que se agregam à superfície das nanopartículas de ouro. Esse efeito causa uma redução no tamanho médio das nanopartículas, redução essa que por sua vez implica no fato de menos ouro ser necessário para que haja um recobrimento eficaz da rodamina nas superfícies das partículas de ouro. Dessa maneira menos ouro é necessário para que haja um aumento no sinal de fluorescência da rodamina B.

Na ausência do surfactante, a ressonância entre os plásmons de superfície do ouro e fluorescência do corante é verificada através de medidas de intensidade de fluorescência em uma concentração relativa de 10% de ouro. O uso de SDS em concentração premicelar diminui essa concentração para 2%, otimizando a concentração percentual de ouro que causa engrandecimento de fluorescência devido ao aumento do campo local formado pelo sistema casca/núcleo.

---

# Capítulo V

## Conclusões

Neste trabalho foram estudados os fenômenos de agregação dos corantes catiônicos rodamina B e rodamina 6G em solução aquosa e como a inserção de um surfactante aniônico, neste caso o dodecil sulfato de sódio (SDS), poderia alterar o fenômeno de agregação destes corantes.

As rodaminas em solução aquosa e na presença de SDS em baixa concentração apresentam dois picos característicos no espectro de absorção e estes podem ser relacionados com as moléculas do corante na forma de dímeros e monômeros. O aumento da concentração do surfactante faz com que o pico referente aos monômeros aumente e em contrapartida, o pico referente aos dímeros diminua. A fim de estudar essa dependência do pico de absorção característico dos dímeros, deconvoluções dos espectros de absorção em duas gaussianas foram feitos. Com isso, foi possível verificar um máximo de dímeros para 4mM de surfactantes, em uma forte indicação da presença de pré-micelas nessa concentração.

Medidas do sinal de fluorescência dessas amostras dão informações adicionais sobre a conformação dos agregados moleculares de rodamina (H ou J agregados). Quando a concentração de SDS está no intervalo de 1mM a 4mM é observada uma redução significativa na intensidade de fluorescência, vista também nessa região de concentração com um desvio para o vermelho no comprimento de onda de emissão. Aumentando a concentração de SDS para valores acima de 4mM, é verificado que o deslocamento no comprimento de onda de emissão finda, e a emissão de fluorescência aumenta. Este resultado mostra que para concentrações maiores há uma minimização dos dímeros e H-agregados, estes que são espécies tipicamente não fluorescentes. Esse mesmo fenômeno foi visto pelo cálculo da área sob a curva de fluorescência sendo o mínimo de fluorescência obtido a concentrações de 4mM e 6mM para a rodamina 6G e rodamina B respectivamente. Acima dessas concentrações, a fluorescência aumenta para ambas as rodaminas e atinge um platô para concentrações acima de 8mM, que é explicado pela formação de micelas nesta concentração, chamada de concentração micelar crítica. Analisando o

---

comportamento da curva de rendimento quântico de fluorescência é possível observar que há também a formação de um platô em concentrações acima de 8mM de surfactante, indicando a eficiência na redução dos dímeros em solução. Abaixo dessa concentração, efeitos distintos podem ser observados para a rodamina B e rodamina 6G. No caso da rodamina B, o rendimento quântico mostra ser praticamente constante e duas vezes menor que o rendimento visto nas concentrações acima da CMC. A rodamina 6G mostra um mínimo em 4mM e volta a aumentar seu rendimento quântico. Essa diferença pode ser explicada pela maior solubilidade da rodamina 6G, que desta maneira diminui a formação dos dímeros pela repulsão eletrostática de suas moléculas.

Medidas de tempo de vida de fluorescência vieram a confirmar os resultados descritos anteriormente. Foi observado que para baixas concentrações de SDS, de maneira mais específica a região premicelar, o tempo de vida de fluorescência medido foi mínimo, indicando a existência máxima de dímeros e/ou agregados, uma vez que estes aumentam as vias não radiativas de relaxação. No caso de concentrações elevadas de surfactante, mais especificadamente concentrações acima da CMC, o tempo de vida de fluorescência aumenta e atinge um valor constante, que vem a confirmar que as micelas formadas de surfactante isolam e protegem as moléculas de rodamina, otimizando sua emissão pelo canal radiativo. De posse desses resultados, foi estudado o efeito de fotocatalise heterogênea da rodamina na presença do surfactante SDS. Como agente fotocatalisador foi usado o dióxido de titânio (concentração fixa de 0.02 g/L). Através de uma curva de calibração feita através da absorção da rodamina B em várias concentrações, pode-se verificar que, sob condições de iluminação em comprimento de onda no visível, o único sistema que apresentou fotodegradação foi o que possuía SDS (5mM). Vale ressaltar que sistemas formados por rodamina e dióxido de titânio possuem fotodegradação apenas sob fonte de luz no ultravioleta. De posse dessas informações, foi estudada a cinética de fotodegradação da rodamina B em função da concentração de SDS, e esta mostrou que a fotodegradação apresenta uma taxa elevada apenas na concentração premicelar. Medidas de fluorescência confirmaram esses resultados, onde considerando a concentração premicelar de rodamina B, foi observada uma redução significativa na intensidade de fluorescência após alguns minutos de iluminação. Feita essas medidas para várias concentrações de

---

rodamina, foi visto que na concentração de 0.9  $\mu\text{M}$  a redução é a máxima, e se dá na ordem de 30 vezes.

Visto na literatura que concentrações maiores de dióxido de titânio é usada e um maior tempo de iluminação é necessário para que haja fotodegradação significativa, este pode ser considerado como um processo ultra rápido e eficiente de fotocatalise heterogênea.

A utilização do surfactante SDS em concentração premicelar ainda pode se estender a outras aplicações importantes, e neste trabalho foi visto que a inserção deste em soluções formadas por nanopartículas de ouro e rodamina B diminui o tamanho das partículas do sistema, e uma quantidade maior de nanopartículas torna a recobrimento das mesmas pela rodamina mais eficaz e conseqüentemente uma menor quantidade de ouro é necessária a fim de se obter uma otimização da fluorescência.

Foi visto através de soluções de rodamina B e nanopartículas de ouro, que fixando a concentração de rodamina e variando a concentração percentual de ouro, a fluorescência da rodamina B é aumentada de maneira mais eficiente em concentração de 10% de ouro. A inserção de surfactante na concentração premicelar faz com a concentração de ouro necessária para essa otimização diminua, e através das medidas feitas neste trabalho, foi verificada que essa concentração é deslocada para 2% de ouro.

Tendo em vista os experimentos realizados ao longo desta dissertação, é possível verificar que os processos agregacionais em sistemas coloidais representam um importante parâmetro no estudo da fotofísica de mecanismos de fotodegradação e engrandecimento da fluorescência de derivados de xantenos.

---

## Produção Científica Decorrente da Dissertação

### Artigos publicados

- 1) Ericleiton R. Macedo, Leonardo De Boni, Lino Misoguti, Cleber R. Mendonça, Helinando P. de Oliveira: *Dye aggregation and influence of pre-micelles on heterogeneous catalysis: A photophysical approach*. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 392, , Páginas 76–82, 2011.

### Congressos

- 1) E. R. de Macedo, Helinando P. de Oliveira, *Cinética de polimerização de compósitos polipirrol/ rodamina B e polianilina/nanopartículas de ouro medida por fluorescência*. XXVIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Teresina, 2010.
- 2) E. R. de Macedo, Helinando P. de Oliveira, *processos de transferência de energia em sistemas mistos do tipo ácido acetil salicílico (AAS)/ polianilina (PANi)*. XXVIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Teresina, 2010.
- 3) E. R. de Macedo, Helinando P. de Oliveira, E. R. de Macedo, Helinando P. de Oliveira, *Enhancement of fluorescence in laser dyes induced by pre-micellization of surfactants*. Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Foz do Iguaçu, 2011.
- 4) E. R. de Macedo, Helinando P. de Oliveira, *Efeitos da dimerização de corantes orgânicos e pré-agregação de surfactantes aniônicos sobre o aumento da fluorescência da rodamina B e rodamina 6G*. XXVIII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste, Mossoró, 2011.

---

## Referências

- [1] Karstens, T. and K. Kobs, *Rhodamine-B and Rhodamine-101 as Reference Substances for Fluorescence Quantum Yield Measurements*. Journal of Physical Chemistry, 1980. **84**(14): p. 1871-1872.
- [2] Zollinger, H., *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*, ed. H.C. Acta2003.
- [3] Magde, D., G.E. Rojas, and P.G. Seybold, *Solvent Dependence of the Fluorescence Lifetimes of Xanthene Dyes*. Photochemistry and Photobiology, 1999. **70**(5): p. 7.
- [4] Dare-Doyen, S., et al., *Dimerization of xanthene dyes in water: Experimental studies and molecular dynamic simulations*. Journal of Physical Chemistry B, 2003. **107**(50): p. 13803-13812.
- [5] Vidal, A.C.B., *Caracterização cromossômica de híbridos intergenéricos de trigo (*Triticum aestivum* x *Thinopyrum ponticum*) com diferentes combinações genômicas*), in *Centro de Ciências Biológicas*2003, Universidade Federal de Pernambuco: Recife.
- [6] Drexhage, K.H., *Fluorescence Efficiency of Laser-Dyes*. Journal of Research of the National Bureau of Standards Section a-Physics and Chemistry, 1976. **80**(3): p. 421-428.
- [7] Sabaris, T.d.P.P., *Estudos das propriedades ópticas e térmicas dos xerogéis de sílica dopados com rodamina B.*, in *Instituto de Geociências e Ciências Exatas Campus de Rio Claro*2006, Universidade Estadual Paulista: Rio Claro.
- [8] Siqueira, L.F.d.G., R.G.d. Almeida, and W. Beldal, *Comportamento tintorial do *Mycobacterium leprae*. Revisão histórica*. Rev. Saúde Pública, 1983. **17**(4).

---

[9] Costa, L.L.d., *Aplicação de nanotubos de titânia na fotodegradação de corantes*, in *Instituto de Química - Programa de pós graduação em química* 2009, Universidade de Brasília: Brasília.

[10] Georges, J., N. Arnaud, and L. Parise, *Limitations arising from optical saturation in fluorescence and thermal lens spectrometries using pulsed laser excitation: Application to the determination of the fluorescence quantum yield of rhodamine 6G*. *Applied Spectroscopy*, 1996. **50**(12): p. 1505-1511.

[11] Lakowicz, J.R., ed. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. 2nd ed. 1999, Academic/Plenum Publishers: New York.

[12] Arcoumanis, C., J.J. McGuirk, and J.M.L.M. Palma, *On the use of fluorescent dyes for concentration measurements in water flows*, ed. E.i. *Fluids* 1990.

[13] Paleologos, E.K., D.L. Giokas, and M.I. Karayannis, *Micelle-mediated separation and cloud-point extraction*. *Trac-Trends in Analytical Chemistry*, 2005. **24**(5): p. 426-436.

[14] Hiemenz, P.C. and R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry*. 3o ed. New York: Marcel Dekker, 1997.

[15] Rosen, M.J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*. 3<sup>a</sup> ed. New Jersey: Wiley-interscience, 2004.

[16] Paria, S. and K.C. Khilar, *A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2004. **110**(3): p. 75-95.

[17] Rieger, M.M. and L.D. Rhein, *Surfactants in cosmetics*. 2<sup>o</sup> ed. New York: Marcel Dekker, Inc., 1997.

- 
- [18] Schramm, L.L., *Surfactants: fundamentals and applications in the petroleum industry*. New York: Cambridge University Press, 2000.
- [19] Liwarska-Bizukojc, E. and M. Bizukojc, *Effect of selected anionic surfactants on activated sludge flocs*. *Enzyme and Microbial Technology*, 2006. **39**(4).
- [20] Da Silva, A.A.R., *Avaliação das Técnicas de Eletro coagulação e Eletro flotação na Recuperação de Efluentes de Lavagem de Veículos*, in *Pós-graduação em Química dos Recursos Naturais* 2009, Universidade Estadual de Londrina: Londrina.
- [21] Qi, L.Y., et al., *J. Surfactants Deterg.*, 2008(11): p. 55.
- [22] Schick, M.J., ed. *Nonionic Surfactants*. New York: Marcel Dekker 1966.
- [23] Schick, M.J., ed. *Nonionic Surfactants: Physical Chemistry*. New York: Marcel Dekker 1987.
- [24] Schonfeldt, N., *Surface Active Ethylene Oxide Adducts*. Oxford: Pergamon Press, 1970.
- [25] Lindman, B., ed. *Surfactants. T. F. Tadros* 2003, Academic Press: London.
- [26]. Maniasso, N., *Micellar media in analytical chemistry*. *Química Nova*, 2001. **24**(1): p. 87-93.
- [27] Israelachvili, J.N., ed. *Intermolecular e Surface Forces*. ed. S. Diego 1991, Academic Press: San Diego, California.
- [28] Moulik, S.P., et al., *Micellar properties of cationic surfactants in pure and mixed states*. *Journal of Physical Chemistry*, 1996. **100**(2): p. 701-708.

- 
- [29] Reeves, R.L., *Nature of Mixed Micelles from Anionic Dyes and Cationic Surfactants - Kinetic Study*. Journal of the American Chemical Society, 1975. **97**(21): p. 6019-6024.
- [30] Bilski, P., R.N. Holt, and C.F. Chignell, *Premicellar aggregates of Rose Bengal with cationic and zwitterionic surfactants*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 1997. **110**(1): p. 67-74.
- [31] Arik, M., K. Meral, and Y. Onganer, *Effect of surfactants on the aggregation of pyronin B and pyronin Y in aqueous solution*. Journal of Luminescence, 2009. **129**(6): p. 599-604.
- [32] Gadde, S., et al., *Control of H- and J-Aggregate Formation via Host-Guest Complexation using Cucurbituril Hosts*. Journal of the American Chemical Society, 2008. **130**(50): p. 17114-17119.
- [33] Rizzo, L., *Bioassays as a tool for evaluating advanced oxidation processes in water and wastewater treatment (vol 45, pg 4311, 2011)*. Water Research, 2011. **45**(17): p. 5805-5805.
- [34] Nogueira, R.F.P. and W.F. Jardim, *A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental*. Quimica Nova, 1988.
- [35] Rajeshwar, K. and J.G. Ibanez, *Environmental electrochemistry*. S. Diego: Academic Press, 1997.
- [36] Flores, R.G., *Aplicações de processos oxidativos avançados homogêneos e heterogêneos na degradação de efluentes de curtume*, in *Centro de tecnologia- Programa de pós-graduação em engenharia civil*2008, Universidade de Santa Maria: Santa Maria.
- [37] Schiavello, M., ed. *Photocatalysis and Environment. Trends and Applications*. 1988, Kluwer Academic Publishers: Dordrecht.

- 
- [38] Serpone, N. and E. Pelizzetti, eds. *Photocatalysis Fundamentals and Applications* 1989, John Wiley & Sons: new york.
- [39] Ollis, D.F., *Comparative Aspects of Advanced Oxidation Processes*. Emerging Technologies in Hazardous Waste Management Iii, 1993. **518**: p. 18-34.
- [40] Pascoal, S.D., et al., *Application of artificial and solar UV radiation in the photocatalytic treatment of a tannery effluent*. Quimica Nova, 2007. **30**(5): p. 1082-1087.
- [41] Ferreira, I.V.L., *Fotocatálise heterogênea com TiO<sub>2</sub> aplicada ao tratamento de esgoto sanitário secundário*, in *Escola de Engenharia de São Carlos* 2005, Universidade de São Paulo: São Carlos.
- [42] Toma, H.E., et al., *The Coordination Chemistry at Gold Nanoparticles*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 2010. **21**(7): p. 1158-1176.
- [43] Skoog, D.A., et al., eds. *Fundamentos de Química Analítica*. 2006, Pioneira: São Paulo.
- [44] Griffiths, D.J., *Introduction to Quantum Mechanics* ed. P.H.I. Inc. 1994.
- [45] Eisberg, R. and R. Resnick, *Física Quântica- Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas*, ed. Campus 1986, Rio de Janeiro.
- [46] Gilbert, A. and J. baggott *In Essentials of Molecular Photochemistry*. Blackwell Scientific Publications, 1991.
- [47] Jensen, L. and G.C. Schatz, *Resonance Raman scattering of rhodamine 6G as calculated using time-dependent density functional theory*. Journal of Physical Chemistry A, 2006. **110**(18): p. 5973-5977.

---

[48] Kim, Y., et al., *Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea*. Environment International, 2007. **33**(3): p. 370-375.

[49] Wiethaus, G., *Síntese e Caracterização de Novas Iminas com Aplicação em Óptica Não-Linear*, in Instituto de Química -Departamento de Química Orgânica-Laboratório de Novos Materiais Orgânicos - LNMO2010, Universidade Federal do Rio Grande do Sul: Porto Alegre.

[50] Rinaldi, A.W., *Desenvolvimento de blendas e sensores utilizando polímeros condutores eletrônicos e iônicos*, in Centro de Ciências Exatas - Departamento de Química2005, Universidade Estadual de Maringá: Maringá.

[51] Fuwa, K. and B.L. Vallee, *Physical Basis of Analytical Atomic Absorption Spectrometry - Pertinence of Beer-Lambert Law*. Analytical Chemistry, 1963. **35**(8): p. 942-&.

[52] Ribeiro, J., *Fotofísica e determinação de parâmetros fotodinâmicos da ftalocianina de zinco em meios homogêneo e microheterogêneo*, in Instituto de Química-Programa de Pós-Graduação em Química2003, Universidade Federal de Uberlândia: Uberlândia.

[53] Trevisan, M.G., *Aplicação de Métodos Quimiométricos de Ordem Superior e Fluorescência Molecular na Análise em Matrizes Biológicas*, in Instituto de Química LAQQA – Laboratório de Quimiometria em Química Analítica2003, Universidade Estadual de Campinas: Campinas.

[54] Bernades, C.d., *Deteminação direta de trans-resveratrol em plasma humano usando espectrofluorimetria e adição-padrão de segunda ordem*, in Unidade Universitária de Ciências Exatas e Tecnológicas (UnUCET)2009, Universidade Etadual de Goiás: Anápolis.

---

[55] Sotomayor, M.D.P.T., et al., *Application and Advances in the Luminescence Spectroscopy in Pharmaceutical Analyses*. Quimica Nova, 2008. **31**(7): p. 1755-U192.

[56] Silva, M.D.R., *Influência da radiação gama em filmes de ppv e ptht: caracterização óptica e elétrica*, in *Instituto de física2009*, Universidade Federal de Uberlândia: Uberlândia.

[57] Sierra, M.M.D., et al., *The utilisation of fluorescence spectroscopy in the study of dissolved organic matter in natural waters: Evolution and perspectives*. Quimica Nova, 1996. **19**(3): p. 294-301.

[58] Sagoo, S.K. and R.A. Jockusch, *The fluorescence properties of cationic rhodamine B in the gas phase*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 2011. **220**(2-3): p. 173-178.

[59] Damian, K.B., et al., *Simultaneous two-photon spectral and lifetime fluorescence microscopy*. applied optics, 2004. **43**.

[60] Polat, B.E., et al., *Experimental and Molecular Dynamics Investigation into the Amphiphilic Nature of Sulforhodamine B*. Journal of Physical Chemistry B, 2011. **115**(6): p. 1394-1402.

[61] Fischer, M. and J. Georges, *Use of thermal lens spectrometry for the investigation of dimerization equilibria of rhodamine 6G in water and aqueous micellar solutions*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1997. **53**(9): p. 1419-1430.

[62] Oliveira, D.C.d., *Filmes finos híbridos orgânicos-inorgânicos para fotônica*, in *Instituto de Química2006*, Universidade Estadual Paulista: Araraquara.

[63] Bielska, M., A. Sobczynska, and K. Prochaska, *Dye-surfactant interaction in aqueous solutions*. Dyes and Pigments, 2009. **80**(2): p. 201-205.

- 
- [64] Park, J.W. and H. Chung, *Aggregation and Dissolution of Cationic Dyes with an Anionic Surfactant*. Bulletin of the Korean Chemical Society, 1986. **7**(2): p. 113-116.
- [65] Zhang, H.M., et al., *Study on the dimer-monomer equilibrium of a fluorescent dye and its application in nucleic acids determination*. Analytica Chimica Acta, 1998. **361**(1-2): p. 9-17.
- [66] Guo, X.Q., et al., *DNA-dye fluorescence enhancement based on shifting the dimer-monomer equilibrium of fluorescent dye*. Applied Spectroscopy, 1997. **51**(7): p. 1002-1007.
- [67] Sato, H., M. Kawasaki, and K. Kasatani, *Energy-Transfer between Rhodamine 6g and Pinacyanol Enhanced with Sodium Dodecyl-Sulfate in the Premicellar Region - Formation of Dye-Rich Induced Micelles*. Journal of Physical Chemistry, 1983. **87**(19): p. 3759-3769.
- [68] Natarajan, T.S., et al., *Study on UV-LED/TiO(2) process for degradation of Rhodamine B dye*. Chemical Engineering Journal, 2011. **169**(1-3): p. 126-134.
- [69] Pang, Y.L., S. Bhatia, and A.Z. Abdullah, *Process behavior of TiO(2) nanotube-enhanced sonocatalytic degradation of Rhodamine B in aqueous solution*. Separation and Purification Technology, 2011. **77**(3): p. 331-338.
- [70] Pan, L., et al., *Water-Mediated Promotion of Dye Sensitization of TiO(2) under Visible Light*. Journal of the American Chemical Society, 2011. **133**(26): p. 10000-10002.
- [71] Epling, G.A. and C. Lin, *Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO2 and visible light*. Chemosphere, 2002. **46**(4): p. 561-570.
- [72]. Kunyang, Lizhongzu, and Baoshanxing, *Enhanced Soil ashing of Phenanthrene by Mixed Solutions of TX100 and SDBS*. Environ. Sci. Technol., 2006.

- 
- [73] Liao, D.L., G.S. Wu, and B.Q. Liao, *Zeta potential of shape-controlled TiO(2) nanoparticles with surfactants*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 2009. **348**(1-3): p. 270-275.
- [74] Libanori, R., et al., *Effect of TiO(2) surface modification in Rhodamine B photodegradation*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2009. **49**(1): p. 95-100.
- [75] Qu, P., et al., *Enhancement of the photoinduced electron transfer from cationic dyes to colloidal TiO(2) particles by addition of an anionic surfactant in acidic media*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, 1998. **138**(1): p. 39-50.
- [76] Soares, E.T., M.A. Lansarin, and C.C. Moro, *A study of process variables for the photocatalytic degradation of rhodamine B*. Brazilian Journal of Chemical Engineering, 2007. **24**(1): p. 29-36.
- [77] Tajalli, H., et al., *Effects of surfactants on the molecular aggregation of rhodamine dyes in aqueous solutions*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2009. **72**(4): p. 697-702.
- [78] Wang, C.C., A.N. Masi, and L. Fernandez, *On-line micellar-enhanced spectrofluorimetric determination of rhodamine dye in cosmetics*. Talanta, 2008. **75**(1): p. 135-140.
- [79] Pal, P., et al., *Spectroscopic and photophysical properties of some new rhodamine derivatives in cationic, anionic and neutral micelles*. Journal of Photochemistry and Photobiology a-Chemistry, 1996. **98**(1-2): p. 65-72.
- [80] Oliveira, E.G.L., J.J. Rodrigues, and H.P. de Oliveira, *Influence of surfactant on the fast photodegradation of rhodamine B induced by TiO(2) dispersions in aqueous solution*. Chemical Engineering Journal, 2011. **172**(1): p. 96-101.

- 
- [81] Rauf, M.A., M.A. Meetani, and S. Hisaindee, *An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO(2) doped with selective transition metals*. Desalination, 2011. **276**(1-3): p. 13-27.
- [82] Zhang, J., et al., *Photocatalytic Degradation of Rhodamine B on Anatase, Rutile, and Brookite TiO(2)*. Chinese Journal of Catalysis, 2011. **32**(6): p. 983-991.
- [83] Kawasaki, M., T. Sato, and T. Yoshimoto, *Controlled layering of two-dimensional J-aggregate of anionic cyanine dye on self-assembled cysteamine monolayer on Au(111)*. Langmuir, 2000. **16**(12): p. 5409-5417.
- [84] Nakamura, T. and S. Hayashi, *Enhancement of dye fluorescence by gold nanoparticles: Analysis of particle size dependence*. Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers, 2005. **44**(9A): p. 6833-6837.
- [85] Pasquato, L., P. Pengo, and P. Scrimin, *Functional gold nanoparticles for recognition and catalysis*. Journal of Materials Chemistry, 2004. **14**(24): p. 3481-3487.
- [86] Zhu, K., et al., *Influence of TX-100 on the size controlled synthesis of gold colloid*. Spectrochimica Acta Part a-Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2008. **69**(2): p. 566-571.
- [87] Patrick, P., *Intants Notes in Organic Chemistry*, ed. L. BIOS Scientific Publishers Co.2000, UK.
- [88] Shin, M., et al., *Complexation of a ligand with a surfactant micelle for soil heavy metal desorption*. Soil & Sediment Contamination, 2005. **14**(4): p. 357-372.
- [89] Fukushima, M., et al., *Fabrication of gold nanoparticles and their influence on optical properties of dye-doped sol-gel films*. Thin Solid Films, 2003. **438**: p. 39-43.

- 
- [90] Noginov, M.A., et al., *Spectroscopic studies of liquid solutions of R6G laser dye and Ag nanoparticle aggregates*. Journal of Optics a-Pure and Applied Optics, 2005. **7**(2): p. S219-S229.
- [91] Uwada, T., et al., *Single particle spectroscopic investigation on the interaction between exciton transition of cyanine dye J-aggregates and localized surface plasmon polarization of gold nanoparticles*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(4): p. 1549-1552.
- [92] Xu, P. and H. Yanagi, *Fluorescence patterning in dye-doped sol-gel films by generation of gold nanoparticles*. Chemistry of Materials, 1999. **11**(10): p. 2626-2628.
- [93] Dulkeith, E., et al., *Fluorescence quenching of dye molecules near gold nanoparticles: Radiative and nonradiative effects*. Physical Review Letters, 2002. **89**(20).
- [94] Gersten, J. and A. Nitzan, *Spectroscopic Properties of Molecules Interacting with Small Dielectric Particles*. Journal of Chemical Physics, 1981. **75**(3): p. 1139-1152.
- [95] Sen, T., S. Sadhu, and A. Patra, *Surface energy transfer from rhodamine 6G to gold nanoparticles: A spectroscopic ruler*. Applied Physics Letters, 2007. **91**(4).
- [96] Jennings, T.L., M.P. Singh, and G.F. Strouse, *Fluorescent lifetime quenching near  $d=1.5$  nm gold nanoparticles: Probing NSET validity*. Journal of the American Chemical Society, 2006. **128**(16): p. 5462-5467.
- [97] Tovmachenko, O.G., et al., *Fluorescence enhancement by metal-core/silica-shell nanoparticles*. Advanced Materials, 2006. **18**(1): p. 91-95.
- [98] Zhu, J., K. Zhu, and L.Q. Huang, *Using gold colloid nanoparticles to modulate the surface enhanced fluorescence of Rhodamine B*. Physics Letters A, 2008. **372**(18): p. 3283-3288.