

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE SEMICONDUTORES DE ÓXIDO DE
TÂNTALO E MARCADORES CELULARES DERIVADOS DO NÚCLEO
BENZOTIADIAZOLA**

Virgínia Serra de Souza

Orientador: Prof. Dr. Jairton Dupont

Porto Alegre, Março de 2015.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**SÍNTESE E APLICAÇÃO DE SEMICONDUTORES DE ÓXIDO DE
TÂNTALO E MARCADORES CELULARES DERIVADOS DO NÚCLEO
BENZOTIADIAZOLA**

Virgínia Serra de Souza

**Tese apresentada como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em
Química.**

Orientador: Prof. Dr. Jairton Dupont

Porto Alegre, Março de 2015.

“Cada avanço da ciência depende de uma nova ousadia da imaginação”

Walther Waeny

III

AGRADECIMENTOS

Agradeço a meus pais, Eron e Claéce por me amarem e me estimularem a estudar e progredir.

Ao meu marido Jackson Damiani Scholten pelo amor, companheirismo, dedicação e pelas colaborações e discussões químicas.

Ao meu orientador Prof. Jairton Dupont a oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa, confiando no meu trabalho e sempre dando todo suporte quando necessário, além da total liberdade para trabalhar e pesquisar livremente.

Ao Prof. Sérgio Ribeiro Teixeira (Durão), pela oportunidade de trabalhar em conjunto no seu laboratório, além de ser mais um importante orientador que tive durante estes 4 anos.

Ao Prof. Marcos Leite pela amizade e pelas inúmeras vezes que fui a sua sala pedir explicações deste trabalho.

Ao prof. Dr. Günter pela amizade e pelas discussões químicas.

Ao Prof. Paulo Schneider pela amizade e pelas contribuições a este trabalho.

Ao Prof. Daniel Weibel pelas explicações sobre fotogeração de hidrogênio e eficiência quântica.

A Profa. Roberta Bussamara e ao Prof. Marcos Gelesky pelas contribuições e por aceitarem participar esta banca.

Ao Prof. Brenno Neto pelo imageamento celular e caracterização fotofísica das BTDs.

A minha amiga Cíntia Caspers pelo carinho e pela organização deste trabalho.

A minha amiga Luciana pelo carinho e pelas contribuições a versão final deste trabalho.

A todos integrantes dos laboratórios onde trabalhei por estarem sempre dispostos a me ajudar em todos os momentos, em especial aos meus colegas do LAMOCA e do L3Fnano.

Agradeço a UFRGS pela oportunidade de frequentar um ensino de qualidade.

Ao CNPq pela bolsa de doutorado.

Enfim, a todos aqueles que de alguma forma contribuíram e passaram na minha vida durante estes anos, meu muito obrigado!

SUMÁRIO

Capítulo 1

1	INTRODUÇÃO	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
3	OBJETIVOS	16
3.1	Objetivo Geral.....	16
3.2	Objetivos Específicos	16
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
4.1	Materiais e reagentes químicos.....	17
4.2	Síntese dos adutos iônicos	17
4.2.1	<i>Síntese do Hexaclorotantalato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio (BMI.TaCl₆)</i>	17
4.2.2	<i>Síntese do Hexaclorotantalato de 1-n-decil-3-metil-imidazólio (DMI.TaCl₆)</i>	18
4.3	Síntese de NPs de Ta ₂ O ₅	19
4.3.1	<i>Sputtering de NPs de platina</i>	20
4.4	Experimentos para a geração de hidrogênio	20
4.4.2	<i>Eficiência Quântica Aparente</i>	21
4.4.3	<i>Cromatografia em fase gasosa</i>	22
4.5	Técnicas de análise.....	23
4.5.1	<i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	23
4.5.2	<i>Espectrometria de Massas por Ionização Eletronspray (ESI-MS)</i>	23
4.5.3	<i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)</i>	24
4.5.4	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	24
4.5.5	<i>Análise termogravimétrica (TGA)</i>	24
4.5.6	<i>Área Superficial Específica (BET)</i>	24
4.5.7	<i>Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)</i>	24
4.5.8	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	25
4.5.9	<i>Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)</i>	25
4.5.10	<i>Difração de Raios-X (DRX)</i>	25
4.5.11	<i>Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (XPS)</i>	25
4.5.12	<i>Espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel (UV-VIS)</i>	26
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	27
5.1	Síntese dos adutos iônicos	27

5.1.1	<i>Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)</i>	27
5.1.2	<i>Caracterização por Espectrometria de Massas por Ionização Eletronspray (ESI-MS)</i>	28
5.1.3	<i>Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)</i>	33
5.1.4	<i>Caracterização por Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	34
5.1.5	<i>Caracterização por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono e Hidrogênio (¹³C e ¹H RMN)</i>	35
5.2	<i>Síntese das NPs de Ta₂O₅</i>	40
5.2.1	<i>Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura (MET e MEV)</i>	40
5.2.2	<i>Caracterização por Difração de Raios-X</i>	47
5.2.3	<i>Caracterização por Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios-X</i>	48
5.2.4	<i>Área Superficial Específica</i>	49
5.2.5	<i>Caracterização por espectroscopia de Ultravioleta-visível</i>	51
5.2.6	<i>Caracterização por Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	53
5.3	<i>Fotogeração de hidrogênio</i>	54
5.3.1	<i>Efeito da concentração de semicondutor</i>	54
5.3.2	<i>Efeito da concentração de etanol</i>	55
5.3.3	<i>Efeito do LI e da quantidade de água utilizada na síntese das NPs de Ta₂O₅</i>	57
5.3.4	<i>Efeito do tratamento térmico nas NPs na Fotogeração de H₂</i>	57
5.3.5	<i>Eficiência quântica</i>	58
5.3.6	<i>Efeito do co-catalisador de Platina</i>	59
6	CONCLUSÕES	62

Capítulo 2

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	5
2.1.	Objetivo geral	5
2.2.	Objetivos específicos	5
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	6
3.1.	Efeito do solvente e o deslocamento de stokes	8
3.2.	Deslocamento solvatocrômicos	8
3.3.	Sensores fluorescentes	9
3.4.	Aplicações dos fluoróforos	11
3.5.	Sensores derivados do núcleo 2,1,3-benzotiadiazola	12
4	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	14
4.1.	Síntese da 4,7-bis-(imidazólio-3-il) -2,1,3-benzotiadiazol (BTDIm)	14

4.2. Síntese do cloreto de 4,7-bis-(imidazólio-3-il)-2,1,3-benzotiadiazol (BTDI _m H)	14
4.3. Síntese do iodeto de 4,7-bis-metilimidazólio-2,1,3-benzotiadiazola (BTDI _m Me)	15
4.4. Síntese do cloreto de 4,7-bis-[1-carboximetil-(imidazólio-3-il)]-2,1,3-benzotiadiazol (BTDI _m Ac)	15
4.5. Técnicas de análise	16
4.5.1. <i>Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)</i>	16
4.5.2. <i>Espectrometria de Massas por Ionização Eletronspray (ESI-MS)</i>	16
4.5.3. <i>Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)</i>	16
4.5.4. <i>Espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel (UV-VIS)</i>	17
4.5.5. <i>Espectroscopia de fluorescência</i>	17
4.5.6. <i>Microscopia confocal de varredura a LASER</i>	17
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	18
5.1. Síntese dos derivados benzotiadiazolas fluorescentes.....	18
5.2. Caracterização por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (¹³ C e ¹ H RMN)	19
5.3. Caracterização por Espectrometria de Massas por Ionização Eletronspray (ESI-MS) 27	
5.4. Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)	35
5.5. Propriedades fotofísicas.....	35
5.6. Imageamento celular	38
6 CONCLUSÕES	44
7 REFERÊNCIAS	45

LISTA DE FIGURAS

Capítulo 1

- Figura 1.** Estrutura de Lis imidazólios normalmente empregados na síntese de nanomateriais. 4
- Figura 2.** Espectro da energia solar em função do comprimento de onda dos fótons. 5
- Figura 3.** Fotossíntese por plantas verdes e fotólise da água (*water splitting*) como fotossíntese artificial. 7
- Figura 4.** Band gap e potenciais das bandas eletrônicas de diversos semicondutores com o potencial de oxidação e redução da água (pH=0). 9
- Figura 5.** Estrutura cristalina ortorrômbica do Ta₂O₅. 10
- Figura 6.** Arranjo tridimensional do LI 1,3-dialquilimidazólio mostrando os canais onde os ânions (esferas) estão acomodados. 10
- Figura 7.** Modelo proposto de estabilização das nanopartículas de metais de transição por líquidos iônicos imidazólios. 11
- Figura 8.** Modelo proposto para fotooxidação do etanol. 13
- Figura 9.** Esquema ilustrativo de um possível caminho da oxidação do etanol na superfície de um fotocatalisador. 14
- Figura 10.** Transferência de carga entre fotocatalisador e cocatalisador. 14
- Figura 11.** Espectro de infravermelho dos líquidos iônicos BMI.Cl e DMI.Cl e seus respectivos adutos iônicos BMI.TaCl₆ e DMI.TaCl₆. 28
- Figura 12.** Espectro de ESI-MS do BMI.TaCl₆ no modo negativo. 28
- Figura 13.** Região selecionada do espectro de ESI-MS(-) do BMI.TaCl₆ evidenciando a presença de TaCl₆⁻ (m/z 392,76). b) Espectro do modelo isotópico simulado (m/z 392,76). 29
- Figura 14.** Espectro de ESI-MS do BMI.TaCl₆ no modo positivo. 30
- Figura 15.** Espectro de ESI-MS do DMI.TaCl₆ no modo negativo. 31
- Figura 16.** Região selecionada do espectro de ESI-MS(-) do DMI.TaCl₆ evidenciando a 32

presença de TaCl_6^- (m/z 392,76). b) Espectro do modelo isotópico simulado (m/z 392,76).

- Figura 17.** Espectro de ESI-MS do DMI. TaCl_6 no modo positivo. 33
- Figura 18.** Termogramas de DSC do BMI. TaCl_6 e DMI. TaCl_6 . 34
- Figura 19.** Análise termogravimétrica: (a) Perda de massa dos LIs (b) Derivada da perda de massa dos adutos iônicos. 34
- Figura 20.** ^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz) do BMI. TaCl_6 . 36
- Figura 21.** ^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz) do BMI.Cl. 36
- Figura 22.** ^{13}C NMR (CD_3CN , 100 MHz) do BMI. TaCl_6 . 37
- Figura 23.** ^{13}C NMR (CD_3CN , 100 MHz) do BMI.Cl. 37
- Figura 24.** ^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz) do DMI. TaCl_6 . 38
- Figura 25.** ^1H NMR (CD_3CN , 400 MHz) do DMI.Cl. 38
- Figure 26.** ^{13}C NMR (CD_3CN , 100 MHz) of the DMI. TaCl_6 IL. 39
- Figura 27.** ^{13}C NMR (CD_3CN , 100 MHz) do DMI.Cl. 39
- Figura 28.** Imagens de MEV das NPs como preparadas e calcinadas (esquerda) e os gráficos de EDX da composição destes materiais (direita). 42
- Figura 29.** Micrografia e o histograma de distribuição do diâmetro médio das NPs de Ta_2O_5 . Barra corresponde a 50 nm. 43
- Figura 30.** Micrografias de Ta_2O_5 da amostra BMI 1:1 calcinada. Barra corresponde a 20 nm. 43
- Figura 31.** Imagem de MET das NPs de Ta_2O_5 da amostra DMI 1:0,5. 44
- Figura 32.** Micrografias das NPs de Ta_2O_5 com NPs de Pt da amostra BMI 1:1 Pt. 44
- Figura 33.** Imagens de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) das NPs de Ta_2O_5 da amostra DMI 1:0,5 Pt. 45
- Figura 34.** Imagens de TEM obtidas da amostra DMI 1:0,5 Pt. a) Campo claro e b) difração de elétrons. Imagens de campo escuro A, B e C dos planos A (004), B (602) e C (11 0 2) da estrutura Ta_2O_5 , contidos na imagem b. 46

Figura 35. Imagens de TEM obtidas da amostra DMI 1:0,5 Pt. a) Campo claro e b) difração de elétrons. Imagens de campo escuro D, E e F dos planos D (220), E (402) da estrutura Pt e F (802) da estrutura Ta ₂ O ₅ , contidos na imagem b.	47
Figura 36. Difração de raios-X das NPs como preparadas (esquerda) e calcinadas (direita).	48
Figura 37. Espectro de XPS das amostras (a) BMI 1:0,5 Pt (b) BMI.Cl (c) DMI 1:0,5 Pt (d) DMI.Cl.	49
Figura 38. Isotermas de adsorção e dessorção de N ₂ das NPs.	51
Figura 39. Espectros de reflectância difusa UV-Vis e valores dos <i>band gaps</i> das amostras de NPs de Ta ₂ O ₅ .	53
Figura 40. Análise termogravimétrica das amostras de Ta ₂ O ₅ como preparadas.	54
Figura 41. Curvas de evolução de H ₂ em função do tempo de fotólise das soluções aquosas.	55
Figura 42. Evolução de H ₂ fotogerado para diferentes concentrações de etanol.	56
Figura 43. (a) Evolução dos gases minoritários CO, CO ₂ e CH ₄ e (b) evolução da fotogeração de H ₂ . Nos gráficos a comparação da fotólise em água pura e em solução aquosa com 25% de etanol.	56
Figura 44. Evolução de H ₂ gerado pelas NPs de Ta ₂ O ₅ sintetizadas com diferentes LIs e quantidades de água.	57
Figura 45. Fotogeração de H ₂ das amostras como preparadas e calcinadas.	58
Figura 46. Evolução de H ₂ fotogerado por NPs de Ta ₂ O ₅ e por NPs Ta ₂ O ₅ decoradas com NPS de Pt.	60

Capítulo 2

Figura 47. O núcleo 2,1,3-benzotiadiazola (BTD).	1
Figura 48. Diagrama de Jablonski: Os processos fotofísicos são representados por (1) Absorção de luz, (2) Conversão Interna (IC), (3) Fluorescência (F), (4) Cruzamento entre Sistemas (ISC) e (5) Fosforescência (P).	7
Figura 49. Representação esquemática da arquitetura molecular básica de um Quimiossensor fluorescente.	9

Figura 50. Exemplos de fluoróforos. A cor da estrutura indica o seu comprimento de onda de máxima emissão.	10
Figura 51. Exemplo onde o fluoróforo apresenta deslocamento em seu comprimento de onda de emissão dependendo da polaridade do solvente.	11
Figura 52. Espectro de ^{13}C -RMN (CD_3OD , 100 MHz) do BTDIIm.	21
Figura 53. Espectro de ^1H -RMN (CD_3OD , 400 MHz) do BTDIIm.	21
Figura 54. Espectro de ^{13}C -RMN (D_2O , 100 MHz) do BTDIImH.	22
Figura 55. Espectro de ^1H -RMN (D_2O , 400 MHz) do BTDIImH.	23
Figura 56. Espectro de ^{13}C -RMN (D_2O , 100 MHz) do BTDIImMe.	24
Figura 57. Espectro de ^1H -RMN (D_2O , 400 MHz) do BTDIImMe.	25
Figura 58. Espectro de ^{13}C -RMN-APT (D_2O , 100 MHz) do BTDIImAc.	26
Figura 59. Espectro de ^1H -RMN (D_2O , 400 MHz) do BTDIImAc.	27
Figura 60. Espectro de ESI-MS da BTDIIm no modo positivo.	28
Figura 61. (Abaixo) Região selecionada do espectro de ESI-MS(+) da BTDIIm (m/z 269,0609), (acima) o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 269,0604).	28
Figura 62. Espectro de ESI-MS da BTDIImH no modo positivo.	29
Figura 63. (Abaixo) Região selecionada do espectro de ESI-MS(+) da BTDIImH (m/z 270,0682), (acima) o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 269,0681).	30
Figura 64. Espectro de ESI-MS da BTDIImH no modo negativo.	30
Figura 65. Espectro de ESI-MS da BTDIImMe no modo positivo.	31
Figura 66. (Abaixo) Região selecionada do espectro de ESI-MS(+) da BTDIImMe (m/z 150,0565), (acima) o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 150,0573).	32
Figura 67. Espectro de ESI-MS da BTDIImMe no modo negativo.	32
Figura 68. Espectro de ESI-MS da BTDIImAc no modo positivo.	33

- Figura 69.** (Abaixo) Região selecionada do espectro de ESI-MS(+) da BTDI_mAc (m/z 194,0471), (acima) o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 194,0471). **34**
- Figura 70.** Espectro de ESI-MS da BTDI_mAc no modo negativo. **34**
- Figura 71.** Espectro de infravermelho dos compostos BTDI_m, BTDI_mH, BTDI_mMe e BTDI_mAc. **35**
- Figura 72.** Espectros de absorção dos compostos BTDI_m, BTDI_mH, BTDI_mMe e BTDI_mAc. **37**
- Figura 73.** Espectros de emissão dos compostos BTDI_m, BTDI_mH, BTDI_mMe e BTDI_mAc. **38**
- Figura 74.** Experimentos de marcação com células de câncer de mama (MCF-7) marcadas com BTDI_m. Imagens A,B e C correspondem a amostras fixadas e D,E e F amostras sem tratamento fixador. A propriedade de dupla emissão de fluorescência mostrou como imagens verdes A e D e imagens azuis B e E. A BTDI_m foi acumulada em vesículas esféricas perto do núcleo da célula; imagens A e D setas brancas. A letra N identifica os núcleos. Não existe diferença entre o padrão de fluorescência a partir de amostras fixadas e não fixos, imagens A, B, D e E. Imagens C e F mostram os aspectos morfológicos padrões normais para as células por microscopia de contraste de fase. Escala da barra de referência de 25 µm. **40**
- Figura 75.** Experimentos de marcação com células de câncer de mama (MCF-7) marcadas com BTDI_mH. Imagens A,B e C correspondem a amostras fixadas e D,E e F amostras sem tratamento fixador. A propriedade de dupla emissão de fluorescência mostrou como imagens verdes A e D e imagens azuis B e E. A BTDI_mH foi acumulada em vesículas próximos à região periférica das células, setas brancas na imagem D. Imagens de A, B, D e E mostram um aspecto fluorescente de um composto de coloração e imagens C e F apresentam os aspectos morfológicos normais para estas células por microscopia de contraste de fase. Escala da barra de referência de 25 µm. **41**
- Figura 76.** Experimentos de marcação com células de câncer de mama (MCF-7) marcadas com BTDI_mMe. Imagens A,B e C correspondem a amostras fixadas e D,E e F amostras sem tratamento fixador. A propriedade de dupla emissão de fluorescência mostrou como imagens verdes A e D e imagens azuis B e E. A BTDI_mMe foi acumulada próximo a região periférica da célula como um anel verde, setas brancas imagem D. Também foi observado um sinal mais intenso fluorescente em amostras fixadas em formalina. Apesar disso, estas amostras apresentaram coloração fluorescente em todo citoplasma, imagem A. Imagens de A, B, D e E mostra um padrão fluorescente a partir da BTDI_mMe e coloração imagens C e F mostram os aspectos morfológicos normais para esta células por microscopia de contraste de fase. Referência barra de escala de 25 µm. **42**

Figura 77. Experimentos de marcação com células de câncer de mama (MCF-7) marcadas com BTDI_mAc. Imagens A,B e C correspondem a amostras fixadas e D,E e F amostras sem tratamento fixador. A propriedade de dupla emissão de fluorescência mostrou como imagens verdes A e D e imagens azuis B e E. BTDI_mAc foi acumulada perto de vesículas celulares esféricas perto da membrana plasmática ou mais no interior das células em direção ao núcleo, setas brancas na imagem D. Também foi observado um sinal mais intenso fluorescente em amostras fixadas em formalina. No entanto, estas amostras também mostraram coloração fluorescente dispersa através do citoplasma, imagem A. Imagens de A, B, D e E mostraram um padrão fluorescente a partir do BTDI_mAc e as imagens C e F mostram os aspectos morfológicos normais para estas células por microscopia de contraste de fase. Barra referência de escala de 25 μ m. **43**

LISTA DE TABELAS

Capítulo 1

- Tabela 1.** Deslocamentos químicos de RMN de ^1H e ^{13}C dos LIs. **35**
- Tabela 2.** Composição das amostras obtidas por XPS. **48**
- Tabela 3.** Áreas superficiais, tamanho de poro e volume de poro das NPs de Ta_2O_5 . **50**
- Tabela 4.** Quantidades dos gases fotogerados durante as reações de *water splitting* pelas NPs de Ta_2O_5 após 2,5 h **61**

Capítulo 2

- Tabela 5.** Deslocamentos químicos de RMN de ^1H e ^{13}C dos compostos BTDim, BTDimH, BTDimMe e BTDimAc. **20**
- Tabela 6.** Dados fotofísicos para os compostos BTDs em soluções 10^{-4} M. **36**

LISTA DE ESQUEMAS

Capítulo 1

- Esquema 1.** Geração e transição de um para elétron-buraco na estrutura de bandas do fotocatalisador. **8**
- Esquema 2.** Reação de *water splitting* na presença de agentes de sacrifício. **12**
- Esquema 3.** Síntese do cloreto de 1-n-butil-3-metil-imidazólio. **17**
- Esquema 4.** Síntese do hexaclorotantalato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio. **18**
- Esquema 5.** Síntese do cloreto de 1-n-decil-3-metilimidazólio. **18**
- Esquema 6.** Síntese do hexaclorotantalato de 1-n-decil-3-metilimidazólio. **19**
- Esquema 7.** Síntese de NPs de Ta₂O₅ a partir de BMI.TaCl₆ variando a quantidade de água adicionada. **19**
- Esquema 8.** Síntese de NPs de Ta₂O₅ a partir de DMI.TaCl₆ variando a quantidade de água adicionada. **19**
- Esquema 9.** Síntese dos adutos iônicos: hexaclorotantalato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio e hexaclorotantalato de 1-n-decil-3-metil-imidazólio. **27**
- Esquema 10.** Síntese de NPs de Ta₂O₅ a partir de BMI.TaCl₆ ou DMI.TaCl₆ variando a quantidade de água adicionada. **40**
- Esquema 11.** Migração de elétrons fotogerados para as NPs de Pt durante o processo de produção de H₂. **60**

Capítulo 2

- Esquema 12.** Síntese do Hexaclorotantalato de R-4,7-*bis*imidazólio-2,1,3-benzotiadiazola **1**
- Esquema 13.** Síntese do óxido de tântalo através da hidrólise do hexaclorotantalato de R-4,7-*bis*imidazólio-2,1,3-benzotiadiazola. **2**
- Esquema 14.** Compostos utilizados para o estudo da arquitetura molecular de novos marcadores derivados do núcleo BTB. **3**

Esquema 15. Contribuições dos derivados amínicos 4,7-dissubstituídos do núcleo BTD.	12
Esquema 16. Rota sintética para obtenção da BTDI _m .	14
Esquema 17. Rota sintética para obtenção da BTDI _m H.	15
Esquema 18. Rota sintética para obtenção da BTDI _m Me.	15
Esquema 19. Rota sintética para obtenção da BTDI _m Ac.	16
Esquema 20. Derivados BTDs. Compostos 1) BTDBr, 2) BTDI _m , 3) BTDI _m Me, 4) BTDI _m H e 5) BTDI _m Ac.	18
Esquema 21. Síntese da BTD dibromada.	18
Esquema 22. Síntese do 4,7-bis-imidazol-2,1,3-benzotiadiazola.	19
Esquema 23. Síntese dos sais de 4,7-bis-(imidazólio-3-il)-2,1,3-benzotiadiazol: BTDI _m H, DTDI _m Me e BTDI _m Ac.	19

LISTA DE ABREVIATURAS

- NPs** – Nanopartículas.
- WS** – *Water splitting*.
- BMI.Cl** – Cloreto de n-butil-3-metilimidazólio.
- DMI.Cl** – Cloreto de n-decil-3-metilimidazólio.
- BMI.TaCl₆** – Hexaclorotantalato de 1-n-butil-3-metilimidazólio.
- DMI.TaCl₆** – Hexaclorotantalato de 1-n-decil-3-metilimidazólio.
- BMI 1:1** – NPs preparadas a partir de BMI.TaCl₆ e água em quantidade estequiométrica.
- BMI 1:0.5** – NPs preparadas a partir de BMI.TaCl₆ e água com 50% da quantidade estequiométrica.
- DMI 1:1** – NPs preparadas a partir de DMI.TaCl₆ e água em quantidade estequiométrica.
- DMI 1:0,5** – NPs preparadas a partir de DMI.TaCl₆ e água com 50% da quantidade estequiométrica.
- BV** – Banda de valência.
- BC** – Banda de condução.
- WO₃** – Óxido de tungstênio.
- BTD** – 2,1,3-benzotiadiazola.
- BTDBr** – 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol.
- BTDIm** – 4,7-bis-(imidazólio-3-il)-2,1,3-benzotiadiazol.
- BTDImH** – Cloreto de 4,7-bis-(imidazólio-3-il)-2,1,3-benzotiadiazol.
- BTDImMe** – Iodeto de 4,7-bis-[1-metil-(imidazólio-3-il)]-2,1,3-benzotiadiazol.
- BTDImAc** – Cloreto de 4,7-bis-[1-carboximetil-(imidazólio-3-il)]-2,1,3-benzotiadiazol.
- RMN** - Ressonância Magnética Nuclear.
- ESI-MS** - Espectrometria de Massas com Ionização por *Eletronspray*.
- FT-IR** - Espectroscopia na região do Infravermelho com transformada de Fourier.
- DSC** - Calorimetria Exploratória Diferencial.
- TGA** - Análise Termogravimétrica.
- BET** - Área Superficial Específica.
- MET** - Microscopia Eletrônica de Transmissão.
- MEV** - Microscopia Eletrônica de Varredura.
- EDX** - Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X.
- DRX** - Difração de Raios-X.
- XPS** - Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X.

UV-Vis - Espectroscopia na região do ultravioleta-vível.

RESUMO

A presente tese é dividida em dois capítulos: o primeiro capítulo descreve a síntese de nanopartículas (NPs) de Ta₂O₅ a partir de líquidos iônicos (LIs) hexaclorotantalato de 1-n-alkil-3-metilimidazólio (alkil = butil: BMI.TaCl₆, decil: DMI.TaCl₆) e sua aplicação na fotogeração de gás hidrogênio a partir da decomposição da molécula de água (processo *water splitting*). Esta rota visa utilizar as propriedades intrínsecas dos LIs para atuarem como agentes precursores e estabilizantes na formação de espécies nanométricas de Ta₂O₅. Por MET verificou-se que as NPs preparadas através da hidrólise dos adutos BMI.TaCl₆ e DMI.TaCl₆ apresentaram diâmetro médio de 8 e 2 nm, respectivamente, indicando uma influência significativa do cátion do LI na formação e estabilização das NPs. A análise de MET no modo difração de elétrons revelou que as NPs de Ta₂O₅ como preparadas são cristalinas, embora as análises de DRX indiquem a presença de um material amorfo. A otimização dos parâmetros de síntese e fotocatalise (agente de sacrifício, quantidade de catalisador) gerou uma maximização na fotoprodução de H₂. A amostra DMI 1:0,5 apresentou uma excelente atividade fotocatalítica na geração de H₂ utilizando etanol como agente de sacrifício (eficiência quântica aparente de 17% e taxa de fotogeração de H₂ de 7,2 mmol H₂.h⁻¹.g⁻¹). As atividades fotocatalíticas das NPs de Ta₂O₅ como preparadas foram superiores quando comparadas às amostras calcinadas. Estes resultados podem estar relacionados à presença de LI remanescente nas amostras, o qual gera regiões hidrofílicas facilitando a aproximação das moléculas de água nos sítios ativos do catalisador e favorecendo a reação fotocatalítica, enquanto que nas amostras calcinadas ocorre a perda do LI após o tratamento térmico. Na tentativa de aumentar a produção de H₂ foi realizado uma deposição de nanopartículas de Pt pela técnica de *sputtering* sobre a superfície das NPs de Ta₂O₅. A amostra DMI 1:0,5 Pt foi capaz de aumentar a taxa de produção de H₂ em 30% (9,2 mmol H₂.h⁻¹.g⁻¹) durante o processo de *water splitting*.

O segundo capítulo apresenta a síntese, caracterização e estudo fotofísico de novos derivados do núcleo 2,1,3-benzotiadiazola (BTD) fluorescentes com potencial aplicação como marcadores celulares. Para isso, foram sintetizados quatro corantes que contém em sua estrutura anéis de imidazólio ligados a um núcleo BTD que é responsável pela fluorescência destes compostos. A obtenção do 4,7-bis-(imidazólio-3-il)-2,1,3-benzotiadiazol (BTDIm) foi realizada a partir da reação de acoplamento entre BTD e o imidazólio em presença de uma base, com rendimento de 82%. Os demais compostos foram sintetizados a partir da 4,7-bis-imidazol-2,1,3-benzotiadiazola e reações de alquilação com iodeto de metila, ácido clorídrico ou ácido cloro-acético, produzindo

respectivamente os sais: iodeto de 4,7-*bis*-metilimidazólio-2,1,3-benzotiadiazola (BTDimMe), cloreto de 4,7-*bis*-(imidazólio-3-il)-2,1,3-benzotiadiazol (BTDimH), cloreto de 4,7-*bis*-ácidoacéticoimidazólio-2,1,3-benzotiadiazola (BTDimAc) em rendimentos de 87%, 70% e 38%, respectivamente. Os corantes foram caracterizados por IV, RMN ^1H e ^{13}C , ESI-MS e análise fotofísica por UV-Vis e emissão de fluorescência. Os compostos sintetizados foram testados como marcadores celulares. O melhor resultado foi obtido com o composto BTDim, o qual se mostrou um marcador altamente seletivo para lisossomos com excelente sinal de fluorescência.

ABSTRACT

The present Thesis is divided in two chapters: the first one describes the synthesis of Ta₂O₅ nanoparticles (NPs) from 1-*n*-alkyl-3-methylimidazolium hexachlorotantalate (alkyl = butyl: BMI.TaCl₆, decyl: DMI.TaCl₆) ionic liquids (ILs) and their application in the photogeneration of hydrogen gas from the decomposition of water molecule (water splitting process). By this route it is desired the use of intrinsic properties of ILs to act as precursors and stabilizing agents in the formation of nanosized Ta₂O₅ particles. TEM analyses showed that NPs prepared from the hydrolysis of BMI.TaCl₆ and DMI.TaCl₆ have mean diameters of 8 and 2 nm, respectively, indicating a significant role of the IL cation on the formation and stabilization of the NPs. In the electron diffraction mode, TEM revealed that the as-prepared Ta₂O₅ NPs are crystalline, although the XRD suggested the presence of amorphous material. The optimization of the synthesis parameters and photocatalysis (sacrificial agent, catalyst amount) gives maximization in the hydrogen photoproduction. The sample DMI 1:0,5 showed an excellent photoactivity in the hydrogen generation using ethanol as sacrificial agent (apparent quantum efficiency of 17% and hydrogen production of 7,2 mmol H₂.h⁻¹.g⁻¹). The photoactivities of the as-prepared Ta₂O₅ NPs were superior to those obtained for the thermal treated samples. These results can be related to the presence of remained IL in the samples, which provides hydrophilic regions helping in the water molecule approach to the catalyst active sites favoring the photocatalytic reaction, while in thermal treated samples there is a loss of IL after the treatment. In order to improve the hydrogen production, Pt NPs were deposited by *sputtering* technique onto the surface of Ta₂O₅ NPs. The sample DMI 1:0,5 Pt was capable to increase the hydrogen production up to 30% (9,2 mmol H₂.h⁻¹.g⁻¹) during the water splitting process.

The second chapters presents the synthesis, characterization and photophysics study of new fluorescent compounds derived from the 2,1,3-benzotriazole (BTD) moiety with potential application as cell marker. For this purpose, it was synthesized four dyes that contain imidazolium rings attached to the BTD moiety, which is responsible for the fluorescence of these compounds. 4,7-*bis*-imidazole-2,1,3 -benzotriazole (BTDIm) was obtained from the coupling reaction between BTD and imidazole in the presence of a base, giving 82% in yield. The other compounds were synthesized from the 4,7-*bis*-imidazole-2,1,3-benzotriazole and alkylation with iodomethane, chloridric acid and chloroacetic acid, giving the salts: 4,7-*bis*-methylimidazolium-2,1,3-benzotriazole iodide (BTDImMe), 4,7-*bis*-imidazolium-2,1,3-benzotriazole chloride (BTDImH) e 4,7-*bis*-aceticacidimidazolium-2,1,3-benzotriazole

chloride (BTDI_mAc) in yields of 87%, 70% and 38%, respectively. The dyes were characterized by IR, NMR ¹H and ¹³C, ESI-MS and photophysics analysis by UV-Vis and fluorescence emission. The compounds were tested as cell biosensors. The best result was obtained with the compound BTDI_m, which was highly selective for the lysosomes and showed excellent fluorescence signal.

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, com a crescente demanda por energia e a preocupação com o meio ambiente, intensificou-se a procura por fontes de energia limpas e renováveis. A exploração dessas fontes, tais como energia solar, eólica e geotérmica, tem se mostrado uma alternativa viável para garantir o crescimento econômico dos países, sem prejuízo ao meio ambiente.

A luz solar é a fonte de energia renovável mais abundante no mundo. A potência média da radiação solar que incide na terra é de 1000 W/m^2 , excedendo em 10.000 vezes^{1,2} a demanda da energia mundial durante um ano. Praticamente inesgotável, a energia provida do sol é fundamental para o ciclo de vida na terra, e pode ser transformada das mais variadas maneiras. Além disso, a energia solar é limpa, não monopolizada, e sustentável. O único inconveniente é a sua irradiação intermitente, que além de depender do turno diurno, também é influenciado pela condição meteorológica. Portanto, a capacidade de capturar, converter e armazenar a energia solar para uso posterior é o principal objetivo dos pesquisadores atualmente. O Brasil³ apresenta um grande potencial para a produção de energia solar, uma vez que, demonstra insolação média anual superior a muitos países da Europa, onde já existem usinas de energia solar em pleno funcionamento. Um dos desafios é transformar os raios solares em outras formas de energia como térmica, química ou elétrica. Painéis fotovoltaicos são uma das mais promissoras fontes de energia renovável, onde a principal vantagem é a quase total ausência de poluição. No entanto, uma grande limitação dos dispositivos fotovoltaicos é o alto custo na linha de produção dos painéis, devido à pouca disponibilidade e preparação de materiais semicondutores. Com o objetivo de contornar este problema, células solares de terceira geração têm sido desenvolvidas, as chamadas células solares orgânicas as quais são sensibilizadas por corantes. Contudo, estes dispositivos ainda não apresentam eficiência suficiente para ampla comercialização.

Uma outra utilização da abundante radiação solar é na produção de hidrogênio, que pode ser usado para produzir eletricidade através das células a combustível. O hidrogênio⁴ é denominado “combustível do futuro” devido à sua queima produzir apenas água como subproduto. Praticamente todo o hidrogênio comercializado hoje é produzido a partir do gás natural, que é um combustível fóssil, não renovável e de alto custo. Outro fator importante é o armazenamento e transporte do hidrogênio, que é um gás altamente inflamável e de difícil armazenamento. O limite de inflamabilidade do H_2 no ar varia de 4% a 75%, sendo mais perigoso quando confinado em recipientes fechados.⁵ Portanto, o desenvolvimento de novas tecnologias que gerem H_2 de

forma limpa, sustentável e com custos competitivos é de extrema importância. Em 1972, Fujishima e Honda⁶ mostraram a viabilidade de se produzir H₂ pelo processo fotoeletroquímico através da quebra da molécula de água gerando H₂ e O₂. Este se diferencia dos processos mais antigos e tradicionais de eletrólise da água, pois a radiação solar excita um eletrodo semiconductor a base de NPs de dióxido de titânio (TiO₂), no qual ocorre a geração do par elétron/buraco no TiO₂ sem a necessidade de utilização de um potencial externo necessário para a eletrólise convencional. Desta forma, muitos trabalhos⁷⁻⁹ têm sugerido a fabricação de diferentes óxidos metálicos semicondutores como, por exemplo, Ta₂O₅, Ta₃N₅, TaON, ZrO₂, Fe₂O₃, Nb₂O₅ e VO₂ para fotogeração de H₂.¹⁰⁻¹⁴ Óxido de tântalo (Ta₂O₅) tem sido estudado por décadas pelo fato de ser um semiconductor com amplo *band gap*, 3,8 - 4 eV.^{15,16} O Ta₂O₅ é um importante material com um alto índice de refração,¹⁷ alta constante dielétrica^{18,19} e boa estabilidade química.²⁰ Essas características o tornam um material tecnologicamente importante por ser matéria prima usada em revestimentos de superfície anti-refletiva,²¹ sensores,²² capacitores e em particular, o Ta₂O₅ tem um alto desempenho como fotocatalisador²³ para a produção de H₂ via reação *water splitting*.

A escolha do método de síntese de um semiconductor é fundamental para um bom desempenho do material em uma aplicação fotocatalítica. O controle da forma e geometria de um fotocatalisador nanoestruturado pode influenciar na sua área superficial, sítios ativos e textura da superfície. A fase cristalina e o grau de cristalinidade das nanopartículas (NPs) são também fatores importantes a serem considerados na otimização de um sistema. Estudos recentes têm mostrado que para várias aplicações como células solares, fotólise, fotoeletrólise, fotodegradação de poluentes e fármacos, a fase cristalina, a pureza do material e o tamanho dos cristais são fatores que influenciam na eficiência do sistema²⁴. Estes fatores podem levar a alterações nas bandas de energia, tempo de vida do par elétron-lacuna ou na mobilidade eletrônica (caminho livre médio). A dimensionalidade de materiais em escala nanométrica é tipicamente definida entre 1 e 100 nm com diferentes formas e geometrias, tais como, nanopartículas,²⁵ nanofios,^{26,27} filmes finos²⁸ e nanotubos.^{2,9} Essas NPs de óxidos semicondutores exibem propriedades físico-químicas intrínsecas, que dão origem a muitas aplicações em diversas áreas, tais como óptica, eletrônica, fotólise, fotoeletrólise, várias aplicações biomédicas, entre outras. Entretanto, existe a necessidade da utilização de determinados compostos para propiciar uma estabilização efetiva destes materiais nanométricos evitando sua agregação em solução. Neste contexto, líquidos iônicos (LIs) possuem várias características interessantes para a síntese de nanomateriais.^{13,29} De fato, LIs baseados no cátion 1,3-dialquilimidazólio (Figura 1) provaram ser um meio adequado para a preparação e estabilização de uma infinidade de nanomateriais inorgânicos.^{13,30} Estes LIs

são capazes de propiciar uma estabilização eletrostática e estérea destes nanomateriais, tendo em vista sua composição inteiramente de íons, estrutura de cátions/ânions e organização 3D supramolecular. LIs apresentam estruturas pré-organizadas principalmente por meio de ligações de hidrogênio que induzem direcionalidade estrutural (efeito entrópico).¹³ Acredita-se que esta direcionalidade estrutural imposta pelo LI pode ser mais eficaz na geração de nanomateriais quando o próprio LI atua como precursor. Além disso, os nanomateriais assim formados podem ter uma estrutura híbrida com a incorporação física e/ou química do LI.

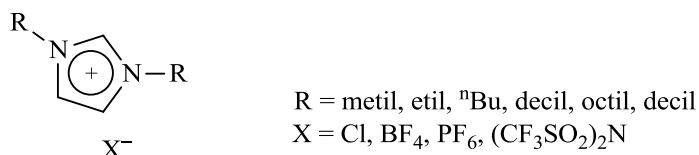


Figura 1. Estrutura de LIs imidazólios normalmente empregados na síntese de nanomateriais.

Nesta tese de doutorado são apresentados os resultados referentes a síntese e caracterização de NPs de Ta₂O₅ obtidas pela hidrólise controlada de novos LIs organotantalatos. Estas NPs foram utilizadas como fotocatalisadores para produção de H₂ pelo processo de *water splitting* (WS). Para fins comparativos, testou-se ainda a atividade fotocatalítica de um sistema contendo NPs de Pt suportadas em Ta₂O₅ para avaliar o efeito da presença de NPs metálicas no processo de produção de H₂.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A utilização de energias renováveis pode reduzir as emissões globais de gases de efeito estufa e suprimir o aumento da demanda energética, pois o crescimento da população e o desenvolvimento global ditam o ritmo do consumo energético mundial que hoje está baseado em combustíveis fósseis. O consumo energético mundial atual está na ordem de 13 TW de potência, ou seja, 4×10^{20} J de energia, o que pode mais que dobrar para 30 TW até o ano de 2050.³¹ Atualmente, combustíveis fósseis representam 80% do consumo energético mundial, restando apenas 20% a serem distribuídos em energias provindas das marés, eólicas, hidrotérmicas, termoelétricas, nucleares, fotovoltaica e fotocatalítica.³²

A necessidade de encontrar fontes de energia renováveis, tem aumentado rapidamente nos últimos anos. A utilização da radiação solar é uma alternativa de energia limpa, abundante e renovável. A potência da radiação solar incidente sobre a superfície da terra é de 1000 W/m^2 , excedendo em 10.000 vezes a demanda de energia mundial em um ano. A Figura 2 mostra a distribuição da energia solar incidente na superfície da terra.

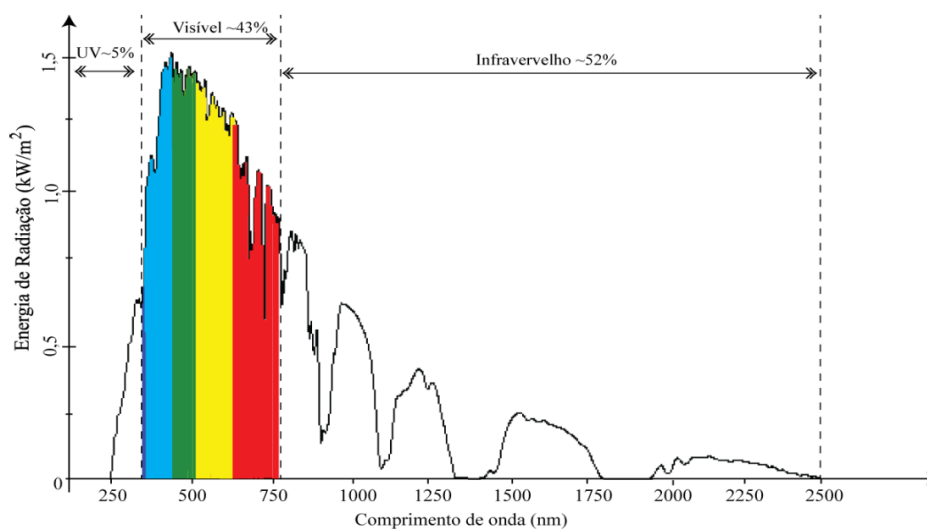


Figura 2. Espectro da energia solar em função do comprimento de onda dos fótons.

Aproximadamente metade da energia emitida pelo sol é luz visível e o restante é infravermelho e radiação ultravioleta.

A utilização da radiação solar hoje se dá principalmente através dos painéis solares para aquecimento de água, painéis fotovoltaicos e produção de hidrogênio pela reação de *water splitting*, aplicado em células eletroquímicas, que convertem a energia solar em eletricidade.

Dentre as fontes alternativas de energia, o hidrogênio³³ é uma opção atrativa, pois possui elevada energia por unidade de massa e sua combustão não gera contaminantes, mas apenas água. Dentre os principais métodos de produção de hidrogênio em escala comercial, encontra-se a reforma a vapor de petróleo e gás natural, e a gaseificação do carvão, que juntas correspondem a cerca de 95% da produção total de hidrogênio. Contudo, diversos processos estão em fase de pesquisa e desenvolvimento, apresentando enorme potencial para uma produção mais sustentável de hidrogênio, como por exemplo a reforma catalítica³⁴⁻³⁶ e gaseificação de biomassa,³⁷ os processos biológicos e os processos fotocatalíticos,^{38,39} onde hidrogênio e oxigênio podem ser fotogerados estequiometricamente de acordo com a seguinte reação (1):



Devido à natureza dos processos fotocatalíticos, estes vêm sendo amplamente investigados e vêm surgindo como uma alternativa promissora para a produção de hidrogênio de elevada pureza. Como já mencionado, a viabilidade de produzir hidrogênio por processos fotocatalíticos foi apresentada na década de 70 por Fujishima e Honda. Eles demonstraram a produção de H₂ e O₂ pelo processo de fotoeletrolise da água utilizando TiO₂ como eletrodo. A partir desse trabalho pioneiro, diferentes materiais foram testados como fotocatalisadores. Recentes estudos apresentam a fotólise como outra possibilidade para produção de H₂.⁴⁰ Esse método, diferente da fotoeletrolise, utiliza somente a radiação solar como fonte de energia, sem a necessidade da aplicação de potencial externo. A produção de H₂ a partir da quebra completa da molécula de água através de processos fotocatalíticos¹⁰ pode ser considerada como um processo semelhante a da fotossíntese natural²⁴ (Figura 3). A energia da radiação eletromagnética deve ser absorvida por um material semicondutor promovendo a reação de formação de H₂ e O₂.³³

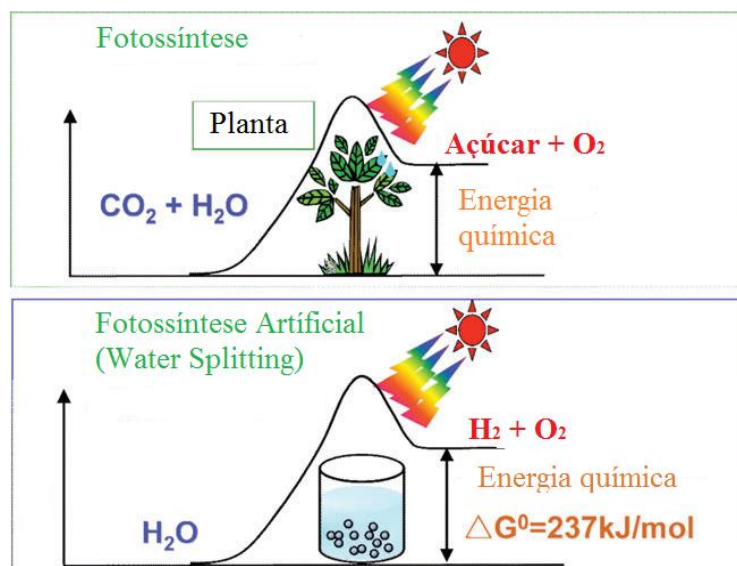
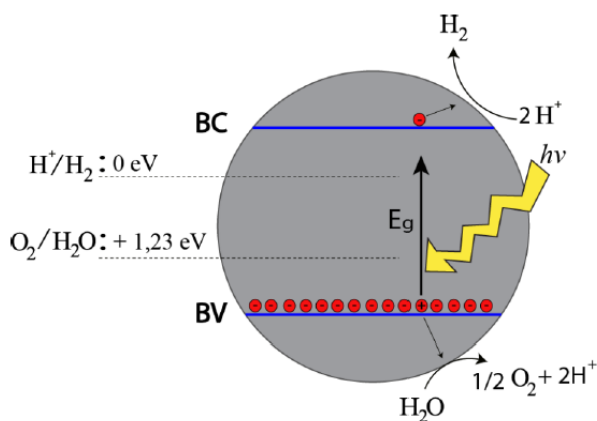


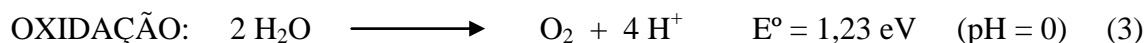
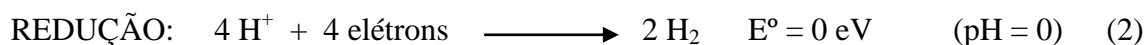
Figura 3. Fotossíntese por plantas verdes e fotólise da água (*water splitting*) como fotossíntese artificial. Figura adaptada da referência²⁴.

A energia livre de Gibbs necessária para a conversão de uma molécula de H₂O em H₂ e ½ O₂ sob condições padrão é $\Delta G^\circ = +237 \text{ kJmol}^{-1}$, o que, de acordo com a equação de Nernst, corresponde a $\Delta E^0 = 1,23 \text{ V}$ por elétron transferido. Para utilizar um semiconductor e luz solar como propulsores para essa reação, o semiconductor deve absorver a luz solar com energias de fótons $> 1,23 \text{ eV}$.

A estrutura eletrônica de um semiconductor desempenha um papel fundamental na fotocatalise. Ao contrário de um condutor, semicondutores tem uma estrutura de bandas no qual a banda de condução (BC) é separada da banda de valência (BV) por um intervalo de energia adequado para cada semiconductor. A diferença entre as energias das bandas de valência e condução é denominada de *band gap* (E_g). Quando o semiconductor é excitado com fótons de energia igual ou superior ao seu *band gap* (E_g), os elétrons de valência, responsáveis pelas ligações químicas, são promovidos da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC). Os elétrons na BC e os “buracos” na BV foto gerados são os promotores das reações de redução e oxidação (Esquema 1).



Esquema 1. Geração e transição de um para elétron-buraco na estrutura de bandas do fotocatalisador.²



Assim, se quatro fótons com energia superior a 1,23 eV forem absorvidos pelo fotocatalisador e promoverem os fotoelétrons e fotoburacos até a superfície do semicondutor, duas moléculas de H₂ e uma molécula de O₂ podem ser produzidas. Para que ocorra a separação de H₂O em H₂ e 1/2 O₂ pela fotólise através de um semicondutor e luz solar, é necessário que o semicondutor tenha bandas de energia localizadas adequadamente. A banda de condução (BC) deve estar localizada a um potencial mais negativo do que o potencial de redução de H⁺/H₂ (0 eV, pH = 0), enquanto que a banda de valência (BV) deve estar posicionada mais positivamente do que o potencial de oxidação da H₂O/O₂ (+1,23 eV, pH=0).²⁴ A Figura 4 apresenta exemplos de diferentes semicondutores comparando os potenciais da BV e BC dos semicondutores e seus *band gap* com os potenciais de redução do H⁺ e potencial de oxidação da H₂O.

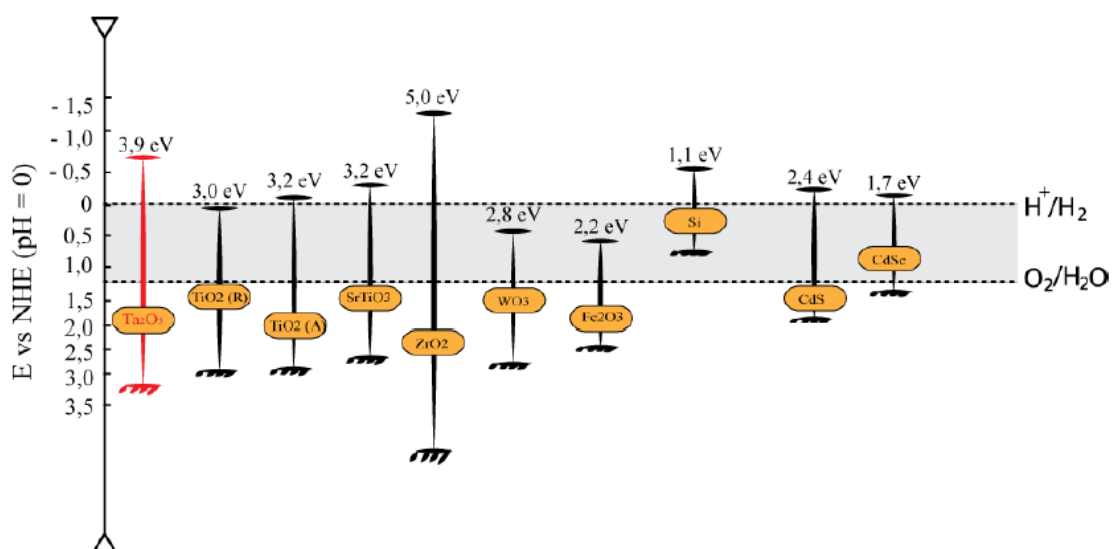


Figura 4. Band gap e potenciais das bandas eletrônicas de diversos semicondutores com o potencial de oxidação e redução da água (pH = 0).^{24,41}

De acordo com a Figura 4, os semicondutores $\text{TiO}_2(\text{R})$, WO_3 e Fe_2O_3 não têm as bandas de energia adequadamente posicionadas, pois a banda de condução está localizada mais positivamente em relação ao potencial de redução de H^+/H_2 , logo não tendem a produzir H_2 . Outro fator importante é que o semiconductor deve possuir estabilidade química para não comprometer suas propriedades fotocatalíticas. Por exemplo, CdS e CdSe sofrem fotocorrosão devido aos ânions serem facilmente oxidados causando degradação desse fotocatalisador e por consequência perda da atividade fotocatalítica. O Si é o semiconductor mais utilizado para fabricação de células solares com eficiência de até 40%. Porém, para a fotólise o Si não apresenta nenhuma atividade fotocatalítica, já que o seu band gap é menor que o mínimo teórico para reduzir e oxidar a água (1,23 eV). Especificamente, o pentóxido de tântalo (Ta_2O_5) apresenta excelente estabilidade química em meios aquosos e posicionamento adequado das bandas de valência e condução, o que o torna um fotocatalisador promissor para a fotólise da água (*water splitting*).

O Ta_2O_5 tem uma estrutura cristalina ortorrômbica que inclui 22 átomos de Ta e 55 átomos de O na célula unitária. A estrutura do cristal consiste em octaedros de TaO_6 e bi-pirâmides pentagonais de TaO_7 . O octaedro e as bi-pirâmides pentagonais apresentam distorções fazendo com que apareçam muitas vezes vacâncias de oxigênio. A Figura 5 mostra uma representação da estrutura cristalina do Ta_2O_5 . As linhas verticais e horizontais em destaque, em preto, são os eixos a, b e c da célula unitária, com os parâmetros de rede de $a = 43,997$, $b = 3,894$ e $c = 6,209$ Å.^{42,43}

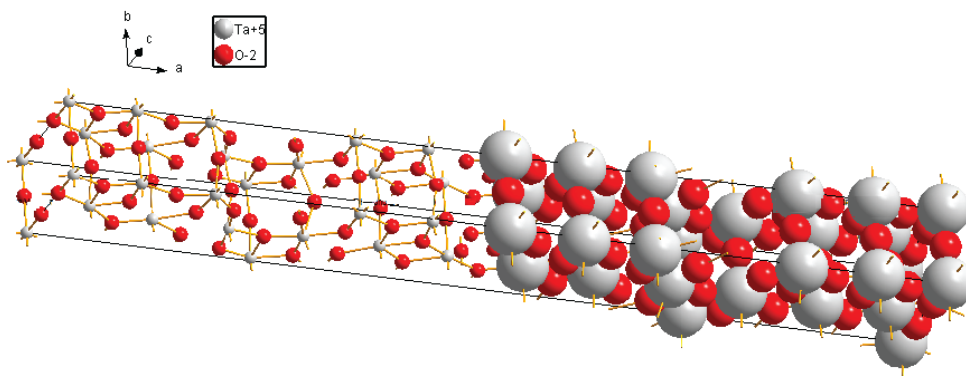


Figura 5. Estrutura cristalina ortorrômbica do Ta_2O_5 .

O Ta_2O_5 nanoestruturado poder ser obtido por uma variedade de técnicas²⁴ como sol gel, *sputtering*, processo hidrotérmico, reação do estado sólido, templates e anodização. Entretanto, existe a necessidade da utilização de determinados compostos para propiciar uma estabilização efetiva destes materiais nanométricos evitando sua agregação em solução. Neste contexto, líquidos iônicos (LIs) possuem várias características interessantes para a síntese de nanomateriais.^{13,29}

Uma nova classe de compostos denominados de líquidos iônicos (sais fundidos) surge como potenciais estabilizantes e/ou promotores na formação de espécies coloidais metálicas. Líquidos iônicos ou sais fundidos (sais líquidos à temperatura ambiente) baseados no cátion imidazólio apresentam propriedades bastante atrativas, tais como: baixa densidade e viscosidade, alta estabilidade térmica e química, baixa pressão de vapor, e suas propriedades físico-químicas podem ser moduladas através de mudanças nos grupos alquila do cátion imidazólio.¹³ Estes sais fundidos se diferenciam dos sais clássicos em pelo menos um importante aspecto: eles apresentam estruturas pré-organizadas principalmente através de ligações de hidrogênio que induz direcionalidade estrutural (ver Figura 6).

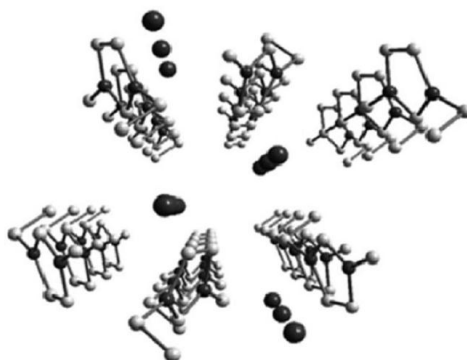
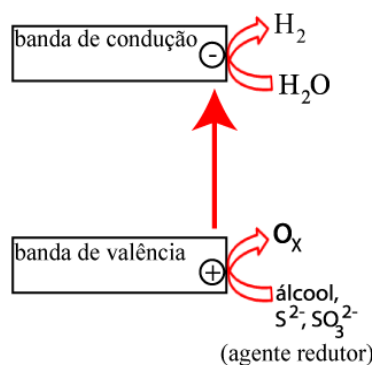


Figura 6. Arranjo tridimensional do LI 1,3-dialquilimidazólio mostrando os canais onde os ânions (esferas) estão acomodados.¹³

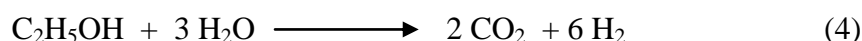
eficiência do sistema. Como exemplos de agentes de sacrifício pode-se mencionar: etanol, metanol, glicerol (subproduto da síntese do biodiesel), entre outros.



Esquema 2. Reação de *water splitting* na presença de agentes de sacrifício.²⁴

Quando uma reação fotocatalítica é realizada numa solução aquosa contendo um agente de redução, ou seja, doadores de elétrons para a banda de valência, tais como o etanol e íons de sulfeto, as lacunas fotogeradas oxidam irreversivelmente o agente redutor ao invés da água, facilitando assim a redução da água pelos elétrons na banda de condução como mostrado no Esquema 2. Ao fotooxidar o agente de sacrifício na banda de valência, elétrons são doados para a banda de valência, não permitindo a recombinação entre os elétrons das bandas de valência e condução, aumentando significativamente a fotoprodução de hidrogênio.

Dentre os diferentes agentes de sacrifício, o etanol apresenta várias vantagens em relação à disponibilidade de produção, armazenagem e manuseio com segurança, além de ser produzido de maneira renovável a partir de fontes de biomassa, resíduos de agroindústrias ou materiais de resíduos florestais e resíduos sólidos urbanos. Além disso, o etanol é produzido em usinas de açúcar e álcool, onde o Brasil é um dos países de maior investimento tecnológico na produção e consumo. A utilização de etanol como agente de sacrifício vem sendo pesquisada nos últimos 30 anos.⁴⁵⁻⁴⁷ Muitos trabalhos têm proposto diferentes mecanismos para a fotooxidação do etanol com diferentes produtos na fase líquida e gasosa. Contudo, muitos trabalhos mostram que a mineralização do etanol na presença de água é convertido em CO₂ e H₂ de acordo com a equação⁴⁸ (4):



A Figura 8 mostra um possível caminho para a fotooxidação do etanol proposto por Lioanos et al.⁴⁸

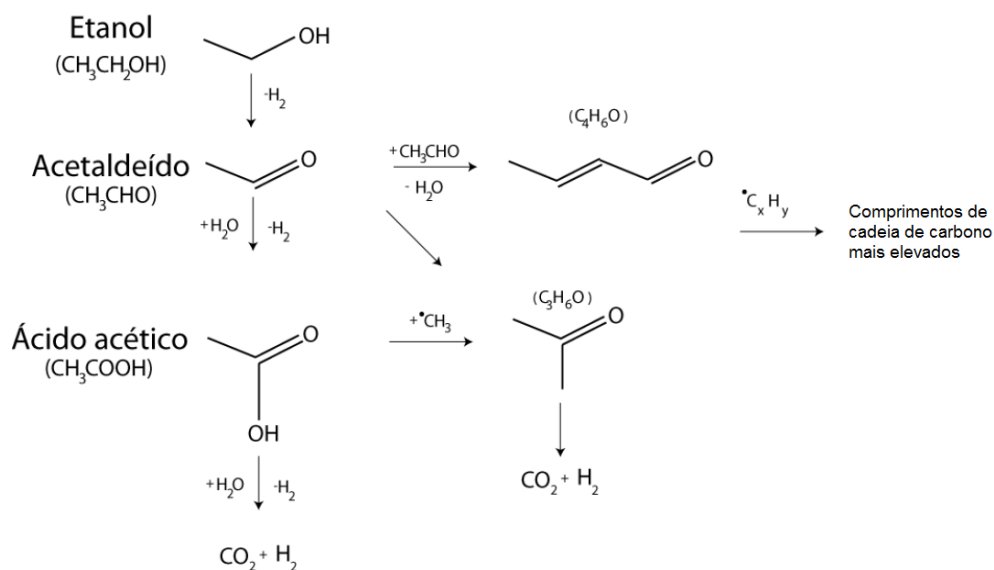


Figura 8. Modelo proposto para fotooxidação do etanol.⁴⁸

De acordo com esse modelo, acetaldeído na fase líquida é produzido pela oxidação do etanol, seguida de doação de elétrons para a banda de valência do semiconductor. Acetaldeído também pode ser fotoreformado a CO_2 e H_2 . Neste trabalho os autores não detectaram ácido acético como proposto por outros trabalhos, no entanto, os autores sugerem que a não detecção do ácido acético é devida a presença de NaOH no experimento, o que converteu ácido acético em acetato de sódio.⁴⁸

Zhu e coautores propuseram que é possível controlar a cinética de oxidação do etanol como agente de sacrifício na reação de *water splitting* utilizando TiO_2 como fotocatalisador.⁴⁹ Foi mostrado que a superfície do fotocatalisador pode acelerar a difusão, adsorção e dessorção de radicais intermediários para a reação de acoplamento de etanol. Eles sugerem que a oxidação do etanol em um sistema fotocatalítico procede via uma reação em cadeia. As moléculas de etanol adsorvidos na superfície do fotocatalisador são primeiramente oxidadas em radicais α -hidroxietil sobre a superfície do catalisador. Os radicais α -hidroxietil são subsequentemente oxidados em acetaldeído, ácido acético e CO_2 pelas lacunas da banda de valência, como mostra a Figura 9.

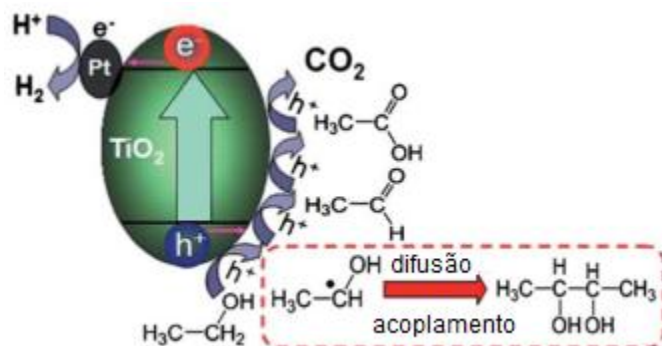


Figura 9. Esquema ilustrativo de um possível caminho da oxidação do etanol na superfície de um fotocatalisador.⁴⁹

Na tentativa de viabilizar a utilização do Ta_2O_5 na fotocatalise, diversas alternativas de modificações estão sendo estudadas. Essas modificações estão relacionadas com as propriedades elétricas e estruturais do material. O aumento da eficiência do semiconductor no fenômeno de *water splitting* é dependente da estrutura cristalina, da morfologia, da estrutura de bandas e da faixa de absorção da radiação eletromagnética. Diversas modificações do Ta_2O_5 vêm sendo intensamente estudadas e relatadas em periódicos científicos. As mais investigadas são dopagem do Ta_2O_5 com metais e com não metais, impregnação ou carregamento com partículas metálicas ou semicondutoras.

Metais de transição, especialmente os metais nobres como Au e Pt, são amplamente utilizados como cocatalisadores eficazes para aumentar a atividade fotocatalítica na produção de H_2 . Quando a superfície de um semiconductor é carregada com um cocatalisador, os elétrons fotogerados na superfície do fotocatalisador migram para a superfície do cocatalisador ficando “aprisionados”. Esse fato ocorre devido ao nível de energia de Fermi do cocatalisador estar mais abaixo que a do fotocatalisador⁵⁰ como ilustrado na Figura 10.

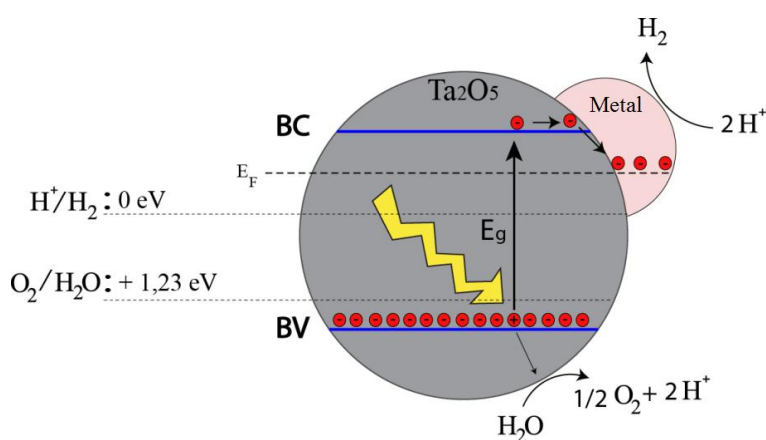


Figura 10. Transferência de carga entre fotocatalisador e cocatalisador.⁵⁰

A presença de um cocatalisador na superfície de um fotocatalisador resulta numa eficiente separação e transporte de cargas fotogeradas, aumentando o tempo de vida do par elétron/lacuna e consequentemente aumentando a eficiência de um sistema fotocatalítico.

Recentemente trabalhos têm relatado vários métodos para a preparação de NPs metálicas como Au, Pt, Pd e Ni. Dentre os diversos métodos, os mais utilizados são reação do estado sólido, deposição fotoquímica, técnicas de impregnação convencionais e métodos coloidais. No entanto, em todos os casos, existem deficiências para decorar e carregar uniformemente nanopartículas na estrutura interna e externa de um fotocatalisador.

A técnica de *sputtering*⁵¹ é uma das diferentes técnicas de deposição físicas a vapor (PVD), outros exemplos dessa técnica são: a técnica de deposição por arco catódico, deposição por feixe de elétrons, deposição evaporativa, deposição por laser pulsado entre outros.

A deposição por pulverização catódica conhecida como *sputtering* é muito difundida cientificamente e utilizada industrialmente em processos de metalização, deposição de filmes finos nanoestruturados e para confecções de multicamadas aplicadas para diversas finalidades. Recentemente foram publicados trabalhos mostrando a possibilidade de utilizar essa técnica para formação de nanopartículas de Au,^{52,53} Pt, NiO, Pt, Au entre outros,^{53,54} sobre a superfície de NPs como cocatalisadores. Este método foi usado recentemente para depositar nanopartículas metálicas muito pequenas (0,5 - 5 nm) sobre a superfície de um fotocatalisador.⁵⁵ Através do controle dos parâmetros físicos de *sputtering* é possível obter NPs de diferentes formas, tamanho e distribuições de tamanhos sem a necessidade do uso de quaisquer agentes externos de estabilização ou redução. Este método é promissor devido não deixar nenhum tipo de resíduo químico sobre o fotocatalisador e cocatalisador, evitando assim a contaminação de sítios ativos para a fotogeração de H₂.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho é a síntese de nanopartículas de óxido de tântalo a partir de LIs contendo ânion hexaclorotantalato e sua aplicação na fotogeração de hidrogênio pelo processo de *water splitting*.

3.2 Objetivos Específicos

- Investigar o efeito do uso de diferentes líquidos iônicos na síntese das NPs;
- Estudar o uso de diferentes quantidades de água na síntese das NPs;
- Investigar o efeito do tratamento térmico sobre a morfologia das NPs de óxido de tântalo;
- Estudar a atividade fotocatalítica na fotogeração de hidrogênio pela fotólise da água;
- Otimização das condições de fotólise como: concentração de catalisador e concentração de etanol na solução fotocatalítica;
- Quantificação dos produtos minoritários na fase gasosa da reação fotocatalítica na presença de etanol como agente de sacrifício;
- Deposição de nanopartículas de Pt na superfície das NPs de óxido de tântalo pela técnica de *sputtering*, objetivando o aumento da atividade fotocatalítica para fotogeração de hidrogênio.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

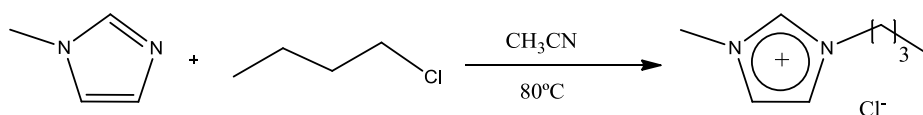
4.1 Materiais e reagentes químicos

Os líquidos iônicos BMI.Cl e DMI.Cl foram sintetizados de acordo com procedimento já descrito⁵⁶. O reagente TaCl₅ 99,99% foi adquirido da empresa Alfa Aesar, acetonitrila PA (Tedia), diclorometano PA (Tedia) e Etanol 95% (VETEC). Todos os solventes e reagentes foram utilizados como recebidos. Para o *sputtering* foi utilizado um alvo composto de Pt com 99,999% de pureza (AJA/Internacional) e gás argônio (Ar) com pureza de 99,9999%.

4.2 Síntese dos adutos iônicos

4.2.1 Síntese do Hexaclorotantalato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio (BMI.TaCl₆)

Primeiramente, o cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazólio (BMI.Cl) foi sintetizado utilizando 1-metilimidazólio (135 mL, 139 g, 1,69 mol) e 1-clorobutano (260 mL, 228,8 g, 2,47 mol) dissolvidos em acetonitrila (100 mL) (Esquema 3). Numa reação típica, os reagentes foram adicionados em um balão de 2 L, munido de agitação magnética e condensador de refluxo. A reação ficou sob aquecimento em banho de óleo de silicone sob refluxo durante 48 h. Após, removeu-se o excesso de 1-clorobutano e acetonitrila sob pressão reduzida e dissolveu-se, novamente, em quantidade mínima de acetonitrila seca para torná-lo menos viscoso. Esta solução foi adicionada gota a gota, sob atmosfera inerte, sobre acetato de etila, observando-se a formação de um precipitado branco (cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazólio). Retirou-se o excesso de solvente por decantação, o sólido foi lavado com acetato de etila e seco sob pressão reduzida (Rendimento: 89%).

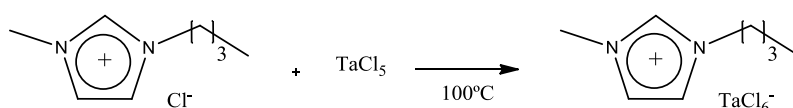


Esquema 3. Síntese do cloreto de 1-n-butil-3-metil-imidazólio.

A análise de ¹H RMN do cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazólio obtido apresentou o seguinte resultado: RMN ¹H (400MHz, CH₃CN): δ/ppm: 0,90 (t, 3H), 1,30 (m, 2H), 1,80 (m, 2H), 3,90 (s,

2H), 4,22 (t, 2H), 7,49 (s, 1H), 7,53 (s, 1H), 9,74 (s, 1H). Os resultados experimentais estão de acordo com os encontrados na literatura.

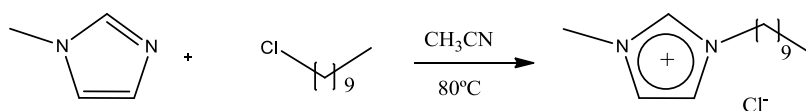
Posteriormente, sintetizou-se o aduto iônico BMI.TaCl₆ a partir do líquido iônico BMI.Cl e TaCl₅ sob atmosfera de argônio. Para isto, em um Schlenk adicionou-se (1,0 g, 5,72 mmol) BMI.Cl, o qual foi seco em linha de vácuo por três dias. Em atmosfera inerte (câmara de luvas), adicionou-se (2,05 g, 5,72 mmol) de TaCl₅ ao LI. O sistema permaneceu sob agitação por um período de 30 min a 100 °C para a formação do aduto (Esquema 4).



Esquema 4. Síntese do hexaclorotantalato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio.

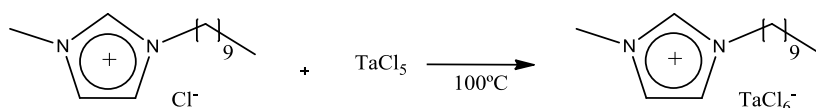
4.2.2 Síntese do Hexaclorotantalato de 1-n-decil-3-metil-imidazólio (DMI.TaCl₆)

O cloreto de 1-n-decil-3-metilimidazólio foi sintetizado utilizando 1-metilimidazólio (103,0 g, 1,25 mol) e 1-clorodecano (265 g, 1,5 mol) como representado no Esquema 5. Em um balão de 1 L equipado com um agitador magnético e temperatura de 120°C, adicionou-se os reagentes e o sistema permaneceu sob refluxo por 48 h. Após o término da reação, o produto foi resfriado até a temperatura ambiente, sendo então adicionados 200 mL de acetato de etila, deixando-se a solução sob agitação magnética durante 5 minutos. Decorrido este tempo o balão foi levado ao freezer para a precipitação do DMI.Cl. Posteriormente filtrou-se a solução, lavou-se o líquido residual com acetato de etila (2 x 100 mL) e então foi seco sob pressão reduzida (Rendimento: 80%).



Esquema 5. Síntese do cloreto de 1-n-decil-3-metilimidazólio.

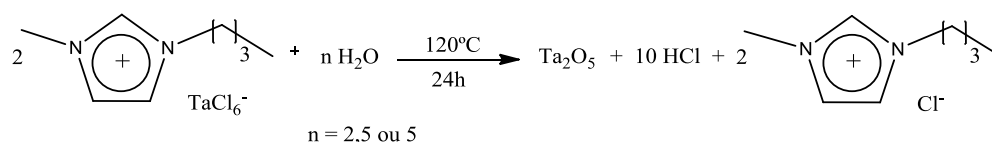
Após, sintetizou-se o aduto iônico DMI.TaCl₆ a partir do líquido iônico DMI.Cl e TaCl₅ sob atmosfera de argônio (Esquema 6). Para isto, em um Schlenk foi adicionado (1 g, 3,88 mmol) DMI.Cl, o qual foi seco em linha de vácuo por três dias. Em atmosfera inerte (câmara de luvas), adicionou-se (1,39 g, 3,88 mmol) de TaCl₅ ao LI. Para a formação do aduto iônico, retirou-se o sistema da câmara de luvas e agitou-se por um período de 30 min a 100 °C.



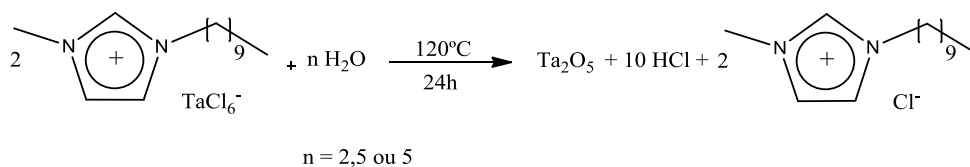
Esquema 6. Síntese do hexaclorotantalato de 1-n-decil-3-metilimidazólio.

4.3 Síntese de NPs de Ta₂O₅

Após a síntese do aduto iônico, água deionizada foi adicionada ao sistema nas quantidades de 5 mols (estequiométrica em relação ao TaCl₅) ou 2,5 mols (amostras de NPs denominadas de RMI 1:1 e RMI 1:0,5, respectivamente). Observou-se a liberação intensa de HCl após a adição de água aos adutos iônicos. As reações foram mantidas sob agitação durante 24 h a 120°C (Esquemas 7 e 8). Em seguida, o sistema foi dissolvido em acetonitrila (4 mL) e mais 1 mL de água foi adicionado com intuito de aumentar o rendimento de Ta₂O₅. As NPs foram isoladas por centrifugação, lavadas com acetonitrila e secas sob vácuo.



Esquema 7. Síntese de NPs de Ta₂O₅ a partir de BMI.TaCl₆ variando a quantidade de água adicionada.



Esquema 8. Síntese de NPs de Ta₂O₅ a partir de DMI.TaCl₆ variando a quantidade de água adicionada.

Para investigar o efeito do tratamento térmico nas NPs de Ta₂O₅, como morfologia, cristalinidade e tamanho de partícula, uma série de amostras foram tratadas termicamente em um forno da marca Lavoisier, a 800 °C, com uma taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ em atmosfera ambiente por duas horas. Estas amostras tratadas termicamente foram denominadas: BMI 1:1 Calcinação; BMI 1:0,5 Calcinação; DMI 1:1 Calcinação e DMI 1:0,5 Calcinação.

4.3.1 *Sputtering de NPs de platina*

Com o objetivo de aumentar a atividade fotocatalítica das NPs de Ta₂O₅ foram depositadas NPs de Pt sobre a superfície das NPs de Ta₂O₅ pela técnica de *sputtering*. A deposição das NPs Pt foi realizada em uma máquina de *sputtering* fabricada no laboratório L3Fnano. Para a deposição das nanopartículas, foi desenvolvido um sistema de agitação mecânico ressonante *in situ* para homogeneizar o carregamento das NPs de Pt sobre as de Ta₂O₅.⁵¹

Inicialmente a câmara de vácuo da máquina de *sputtering* foi evacuada a 4×10^{-6} mbar, para remover qualquer tipo de oxigênio do meio. Utilizou-se um alvo de Pt (99,999 % de pureza) para a deposição. A pressão de trabalho de argônio foi de 4×10^{-3} mbar à temperatura ambiente, com uma corrente elétrica de 61 mA e tensão 437 V por um minuto. Estas amostras foram denominadas: BMI 1:1 Pt; BMI 1:0,5 Pt; DMI 1:1 Pt e DMI 1:0,5 Pt.

4.4 Experimentos para a geração de hidrogênio

As medidas fotocatalíticas foram realizadas em um reator fotoquímico desenvolvido no IF-UFRGS. Todos os experimentos para a fotogeração de hidrogênio foram realizados sob agitação magnética em um reator de quartzo de parede dupla de 20 mL com vedação para reações gasosas constante e com filtro de água. As reações fotoquímicas foram realizadas utilizando 8 mL de solução (6 mL de água e 2 mL de etanol), NPs de Ta₂O₅ (8 mg) e temperatura controlada a 25°C.

Antes de iniciar a fotólise, a mistura foi homogeneizada em ultrassom por 20 min, após foi borbulhado argônio analítico 5.0 por 10 min com o objetivo de remover qualquer tipo de gás dissolvido na solução. Em seguida, o sistema foi degaseificado numa linha de vácuo/Ar para iniciar o experimento.

4.4.1 *Simulador Solar*

O simulador solar utilizado nesse trabalho foi desenvolvido pelo laboratório L₃Fnano. Como fonte de iluminação foi utilizada uma lâmpada Xe/Hg de 240 W de potência da marca Cermax posicionado a uma distância de 10 mm da janela de quartzo do reator fotoquímico. Para evitar aquecimento do reator, utilizou-se circulação de água através das paredes mantendo a solução fotocatalítica em temperatura constante de 25 °C por um banho termostático da marca Thermo-Noslab RTE7.

4.4.2 Eficiência Quântica Aparente

A eficiência quântica aparente da reação fotocatalítica para geração de H₂ foi avaliada pela razão entre o número de moléculas fotogeradas de H₂ e o número de fótons absorvidos. Para quantificar o a intensidade do fluxo de fótons emitido pela lâmpada do sistema de iluminação no comprimento de onda 254 nm, utilizou se a técnica de actinometria.⁵⁷ A actinometria foi realizada com a seguinte metodologia:

Inicialmente, foram preparadas em três balões volumétricos de 50 mL (balões 1, 2 e 3), soluções contendo 3 mL de acetato de sódio 1 M (CH₃COONa), 3 mL de orto-fenantrolina 0,1 % (C₁₂H₈N₂) e 1 mL de fluoreto de amônia 1 M (NH₄F). Cada balão volumétrico contendo essa solução foi recoberto com papel alumínio para evitar interferência luminosa do meio.

Balão volumétrico 1: No balão volumétrico foi adicionado a solução, 10 mL de ferrioxalato de potássio sem exposição à iluminação e guardado para ser o branco da reação.

Balão volumétrico 2: Na etapa seguinte, foram colocados 10 mL de ferrioxalato de potássio no reator de fotólise de quartzo e exposto em frente à lâmpada equipada com um filtro 254 nm de ± 10 nm FWHM (Newport) e irradiada por 60 segundos. Essa etapa foi realizada para que ocorra a fotodecomposição do ferrioxalato de potássio, onde Fe³⁺ é fotoreduzido em Fe²⁺. Após isso, esses 10 mL foram colocados no balão volumétrico 2. O ferro (II) produzido pela fotodecomposição do ferrioxalato de potássio é quantificado através da formação de um complexo com a orto-fenantrolina presente, formando Fe(phen)₃²⁺.

Para determinar a eficiência quântica aparente, uma solução fotocatalítica foi preparada com NPs de Ta₂O₅ e irradiada por 45 min com o simulador solar equipado com um filtro de 254 nm. Foi considerado que 100 % dos fótons que atingiram a superfície das NPs foram absorvidos.

Balão volumétrico 3: Na etapa final, ou seja após 45 min de fotólise, repetimos a mesma etapa do balão volumétrico 2, para verificarmos se há alguma variação com o tempo, na emissão de fótons pela lâmpada de Xe/Hg. Após o término dessas etapas, foram realizadas medidas de absorbância de UV/Vis das soluções dos balões volumétricos 1, 2 e 3. Usando a absorbância dessas soluções calculou-se a intensidade do fluxo de fótons emitidos pela lâmpada no comprimento de onda 254 nm (Equação 5).

$$N_{hv}(\text{quanta cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}) = \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{\text{dt}} \cdot \frac{1}{\emptyset} \quad (5)$$

Onde Φ representa o rendimento quântico da fotodecomposição de Fe^{3+} para Fe^{2+} com valor de 1,21 (moléculas de Fe^{2+} /quanta). A quantidade de íons $[\text{Fe}^{2+}]$ é determinada pela Equação 6.

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{\text{Abs}_{(510\text{nm})} \cdot V_1 \cdot V_2}{10^3 \cdot V_2 \cdot l \cdot \epsilon_{(510\text{ nm})}} \quad (6)$$

Onde: $[\text{Fe}^{2+}]$ = Quantidade de íons Fe^{2+} formados durante a irradiação;

$\text{Abs}_{(510\text{nm})}$ = absorvância (em 510 nm) da solução actinométrica irradiada por 60 s;

V_1 = volume total da solução de ferrioxalato de potássio irradiado por 60 s (10 mL);

V_2 = volume total da solução actinométrica (17 mL);

V_3 = volume da alíquota retirada da solução de ferrioxalato de potássio após a irradiação (10 mL);

l = caminho óptico da cubeta utilizada para a medida de absorvância (1,0 cm);

$\epsilon_{(510\text{ nm})}$ = coeficiente de extinção do complexo de $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ para 510 nm ($11100 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$);

t = tempo de irradiação.

A eficiência quântica aparente (Φ_{ap}) do sistema fotocatalítico foi calculada de acordo com a Equação 7:

$$\Phi_{\text{ap}} = \frac{2N_{\text{mols}}(\text{mol} \cdot \text{s}^{-1})}{N_{\text{hv}}(\text{quanta } \text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1})} \quad (7)$$

Onde: Φ_{ap} = eficiência quântica aparente;

N_{mols} = números de mols de H_2 fotogerados por unidade de tempo;

N_{hv} = número de fótons absorvidos por unidade de tempo.

4.4.3 Cromatografia em fase gasosa

Os produtos gasosos da reação fotocatalítica foram quantificados por cromatografia em fase gasosa à temperatura ambiente em um cromatógrafo modelo Agilent 6820 com uma coluna Porapak Q. 80/100 Mesh. Os gases gerados foram analisados simultaneamente com um detector de condutividade térmica (TCD) e detector de ionização de chama (FID). Argônio foi utilizado como gás de arraste no cromatógrafo. Utilizando uma seringa com válvula modelo Sample

Lock Syringe Hamilton, de volume máximo de 100 μL , foi injetada a quantidade de 50 μL em intervalos de tempo de reação de 30 min. Para a calibração dos gases gerados, foram utilizados padrões de H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_4 e C_2H_6 adquiridos da empresa *White Martins*.

4.5 Técnicas de análise

Para a caracterização dos adutos iônicos foram empregadas as técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN), espectrometria de massas por ionização eletrospray (ESI-MS), espectroscopia no infravermelho (FTIR), calorimetria exploratória diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA). As caracterizações das NPs foram realizadas utilizando as técnicas de área superficial específica (BET), microscopia eletrônica de transmissão (MET), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDX), difração de raios-X (DRX), espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios-X (XPS) e espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-VIS). Para a quantificação dos gases produzidos por *water splitting* foi realizada cromatografia em fase gasosa (CG).

4.5.1 *Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)*

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetro Varian 400 MHz, com aproximadamente 20 mg de amostra dissolvida em solvente deuterado. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao padrão interno tetrametilsilano (TMS).

4.5.2 *Espectrometria de Massas por Ionização Eletrospray (ESI-MS)*

As análises de ESI-MS foram obtidas a partir de um aparelho Waters micromass Q-Tof microTM. Acetonitrila foi utilizada como solvente de arraste para os LIs BMI.TaCl₆ e DMI.TaCl₆.

4.5.3 Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos numa região de 4000-500 cm^{-1} utilizando o espectrômetro Bruker modelo Alpha-P. As análises dos adutos iônicos BMI.TaCl₆ e DMI.TaCl₆ foram realizadas sob argônio.

4.5.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Estes ensaios foram realizados com 10 mg de amostra e utilizando uma taxa de aquecimento de 10°C.min⁻¹ entre -80 °C a 200 °C. O equipamento utilizado foi um DSC Q2000 da *TA instruments*.

4.5.5 Análise termogravimétrica (TGA)

O perfil de degradação térmica das amostras foi obtido por um equipamento Q50 TA TGA, operando em atmosfera de nitrogênio gasoso a uma vazão de 40 mL/min. As amostras (10-15 mg) foram aquecidas até 700 °C, com uma taxa de aquecimento de 20 °C/min.

4.5.6 Área Superficial Específica (BET)

As medidas de área superficial específica das NPs de Ta₂O₅ foram realizadas de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) utilizando isotérmicas de adsorção-dessorção de N₂ com um equipamento II TriStar Micromeritics 3020. Para cada medida foi utilizado 250 mg de amostra. As amostras foram tratadas numa linha de vácuo a 150 °C durante uma noite antes de iniciar as medidas.

4.5.7 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A caracterização morfológica nanoestrutural das amostras foram realizadas pela técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram registradas em um microscópio JEOL modelo JEM1200 EXII operando em 80 kV, e as análises de microscopia de alta resolução foram realizadas no equipamento JEOL operando em 200 kV, ambos disponíveis no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Para a análise de MET as amostras foram preparadas por dispersão de poucos miligramas de NPs em acetona à temperatura ambiente. Essa solução foi homogeneizada em ultrassom por 10 min. Duas gotas dessa solução foram depositadas sobre uma tela de Cu (400 *mesh*) revestida com um filme de carbono.

4.5.8 *Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)*

A caracterização morfológica das NPs foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um equipamento da marca JEOL e modelo JSM 5800 operando em 20 kV, disponível no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. A preparação das amostras foi realizada através da dispersão das NPs (~5 mg) numa fita carbono e fixada sobre o porta amostra metálico do microscópio.

4.5.9 *Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDX)*

Esta técnica é usada em conjunto com a microscopia eletrônica de varredura (MEV) ou de transmissão (MET). Neste trabalho, a composição química das amostras foi avaliada por EDX em conjunto com um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL 5800, no Centro de Microscopia da UFRGS (CME-UFRGS).

4.5.10 *Difração de Raios-X (DRX)*

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em um difratômetro Siemens D500 equipado com radiação Cu K α e funcionando com um comprimento de onda de 0,154 nm. Os difratogramas foram obtidos com passo de 0,05° e tempo de contagem de 1 segundo por passo.

4.5.11 *Espectroscopia de Fotoelétrons Induzidos por Raios-X (XPS)*

Os espectros de XPS foram obtidos no Laboratório de Superfícies e Interfaces Sólidas (LASIS-UFRGS), utilizando um aparelho equipado com um analisador hemisférico de sete *channeltrons* (Omicron N.T. GmbH, Germany). A fonte de excitação foi a radiação K α - Al (1486.6 eV). Os passos de energia utilizados foram de 50 eV e 10 eV, respectivamente para as varreduras iniciais e os espectros de cada elemento. A posição do sinal correspondendo à ligação C-C do C1s foi utilizada como energia de calibração (285 eV). Os espectros obtidos foram ajustados após a subtração da linha de base (Shirley) utilizando a construção de curvas Gaussianas-Lorenzianas obtidas pelo software Casa XPS.

4.5.12 *Espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel (UV-VIS)*

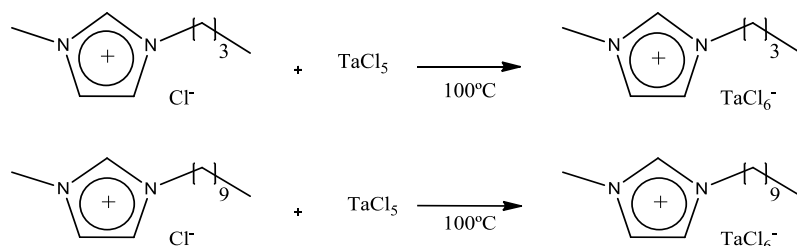
Os espectros foram registrados em um espectrofotômetro Varian Cary 5000 UV-Vis utilizando uma esfera integradora para o modo reflectância difusa, equipamento pertencente ao laboratório de Óptica e Laser do IF-UFRGS.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo se destina à apresentação e discussão dos resultados experimentais obtidos durante o estudo da síntese de NPs de Ta₂O₅ em líquidos iônicos. Serão ainda apresentados os resultados referentes à caracterização dos adutos iônicos formados e das NPs de Ta₂O₅, bem como a sua utilização em reações de fotólise da água.

5.1 Síntese dos adutos iônicos

O Esquema 9 apresenta a estrutura dos adutos iônicos sintetizados no desenvolvimento deste trabalho.



Esquema 9. Síntese dos adutos iônicos: hexaclorotantalato de 1-n-butil-3-metil-imidazólio e hexaclorotantalato de 1-n-decil-3-metil-imidazólio

5.1.1 Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Pela análise de FT-IR é possível observar tanto nos espectros dos líquidos iônicos de partida quanto nos dos adutos iônicos formados as bandas esperadas nas regiões de 3148, 2916, 2850 e 1463 cm⁻¹ para o estiramento C-H, o sinal em 1565 cm⁻¹ do grupo C=N e em 1155 cm⁻¹ do estiramento C-N. A formação do aduto iônico pode ser indicada pelo surgimento da absorção em 809 cm⁻¹, possivelmente relacionada à ligação Ta-Cl⁵⁸ (Figura 11), a absorção em aproximadamente 3380 cm⁻¹ pode estar relacionada ao estiramento O-H da água presente no LI de partida.

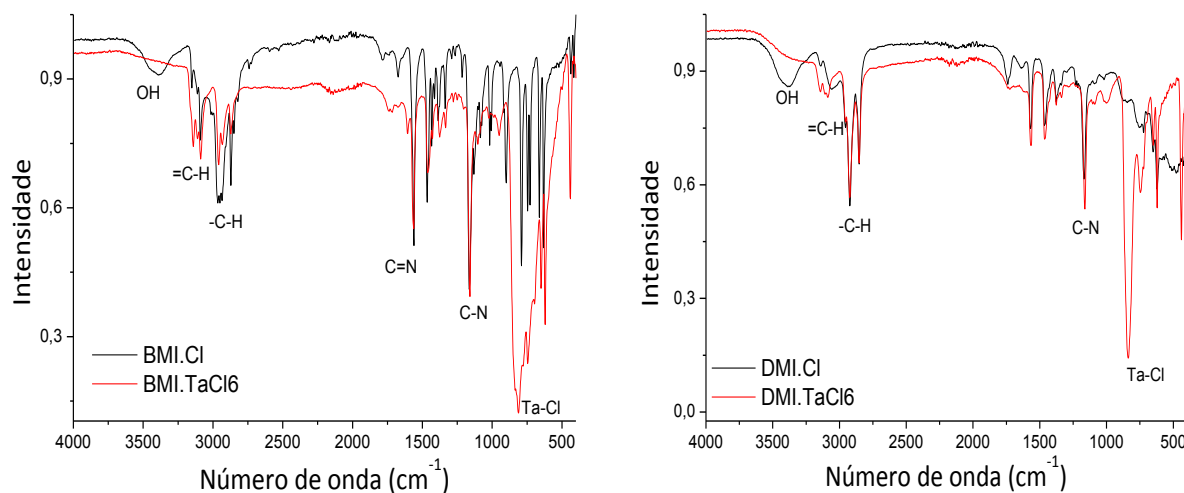


Figura 11. Espectro de infravermelho dos líquidos iônicos BMI.Cl e DMI.Cl e seus respectivos adutos iônicos BMI.TaCl₆ e DMI.TaCl₆.

5.1.2 Caracterização por Espectrometria de Massas por Ionização Eletronspray (ESI-MS)

Uma solução de BMI.TaCl₆ ou DMI.TaCl₆ em acetonitrila foi analisada por ESI-MS, utilizando condições padrão de funcionamento. O espectro de ESI(-) do BMI.TaCl₆ revelou o sinal centrado a m/z 392,76 correspondendo ao ânion TaCl₆⁻ (Figura 12). Na Figura 13 é possível observar a região selecionada do espectro de ESI-MS(-) do BMI.TaCl₆ evidenciando a presença de TaCl₆⁻ (m/z 392,76) e o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 392,76).

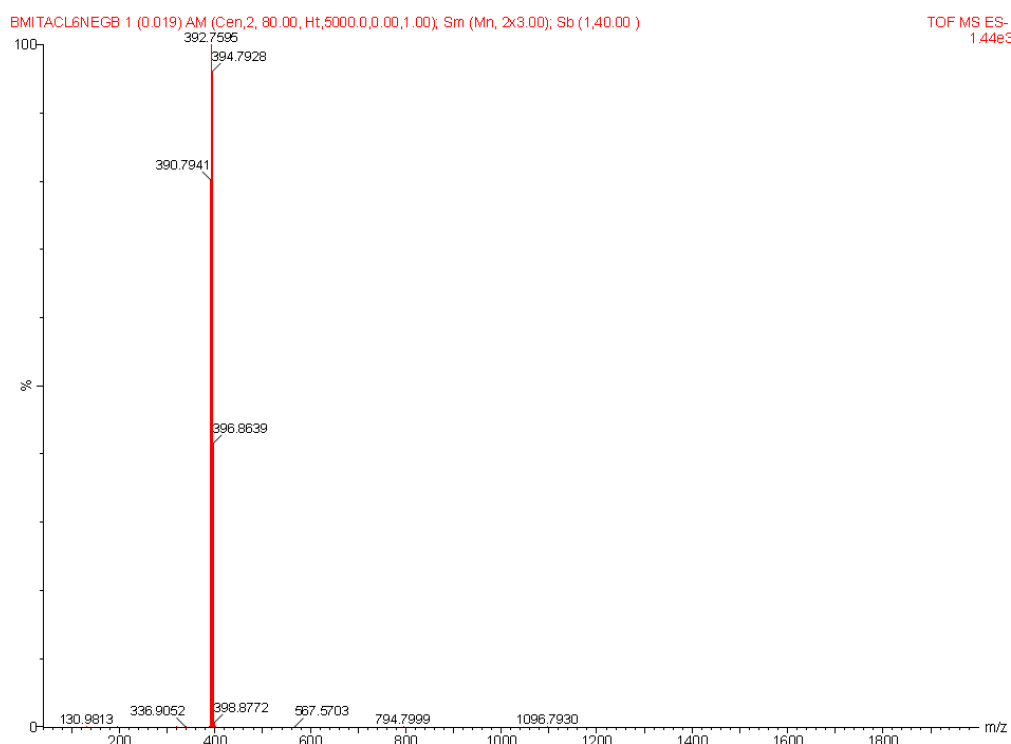


Figura 12. Espectro de ESI-MS do BMI.TaCl₆ no modo negativo.

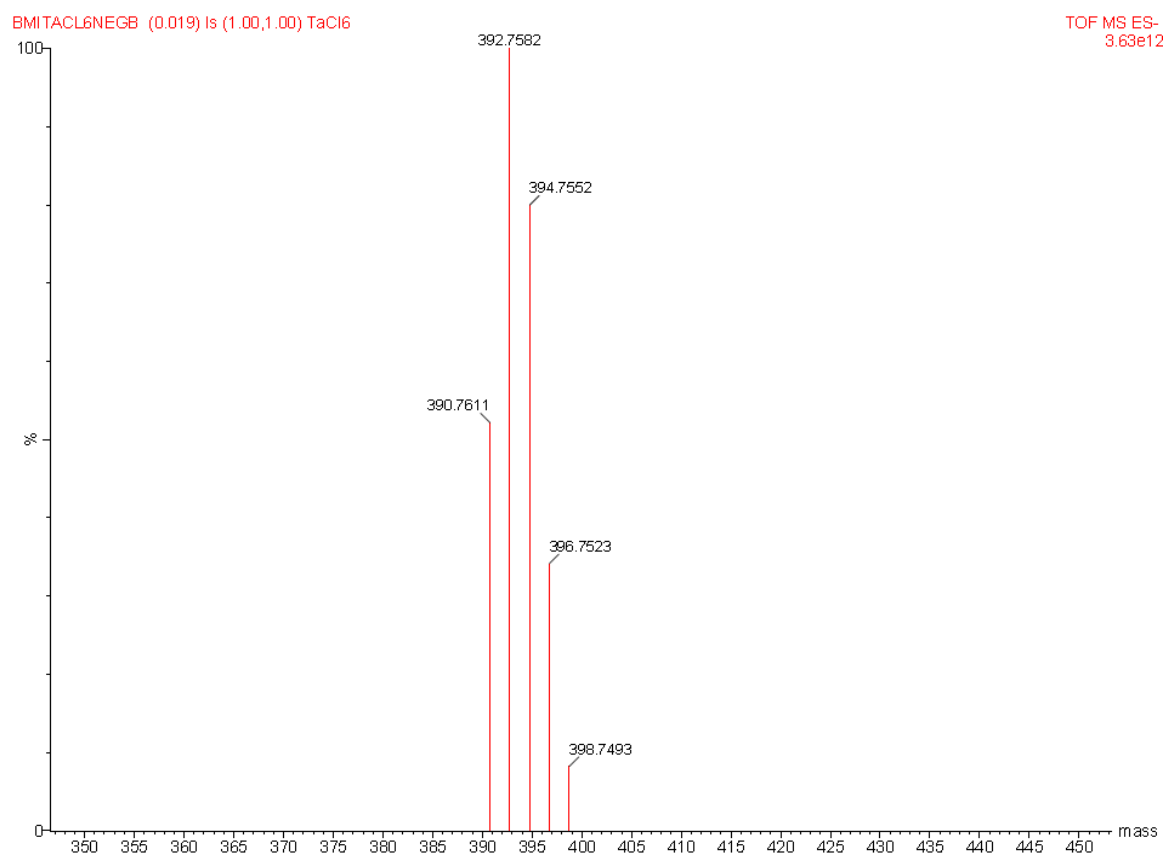
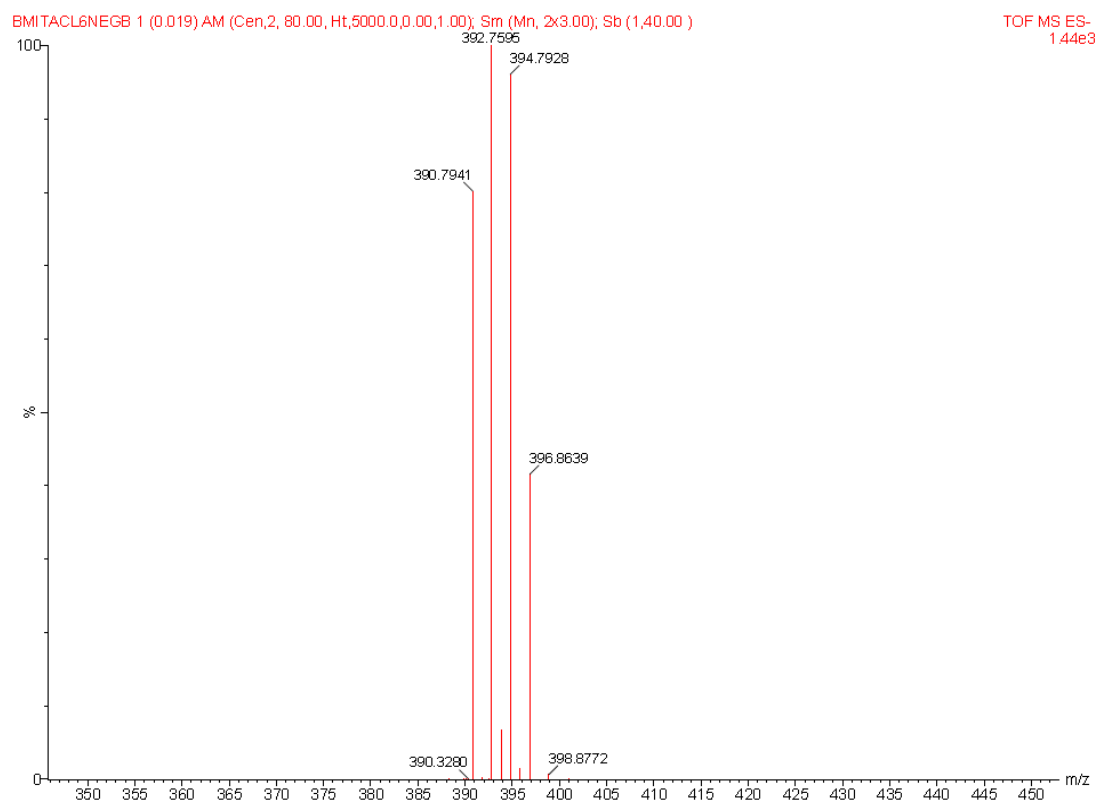


Figura 13. (Acima) Região selecionada do espectro de ESI-MS(-) do BMI.TaCl₆ evidenciando a presença de TaCl₆⁻ (m/z 392,76) e (abaixo) o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 392,76).

O espectro de ESI(+) do BMI.TaCl₆ revelou o sinal centrado a m/z 139,1229 correspondendo ao cátion BMI⁺, bem como os sinais de baixa intensidade centrado em m/z 671,0336, que pode estar relacionado com o cluster [(BMI)₂.TaCl₆]⁺, em m/z 1202,8851 que pode estar relacionado com cluster [(BMI)₃.(TaCl₆)₂]⁺ e outro sinal centrado em m/z 1736,6357 relativo ao cluster [(BMI)₄.(TaCl₆)₃]⁺. O sinal centrado em m/z 313,2262 pode estar relacionado ao cluster [(BMI)₂Cl]⁺ espécie que possivelmente é um residual do LI de partida. (Figura 14)

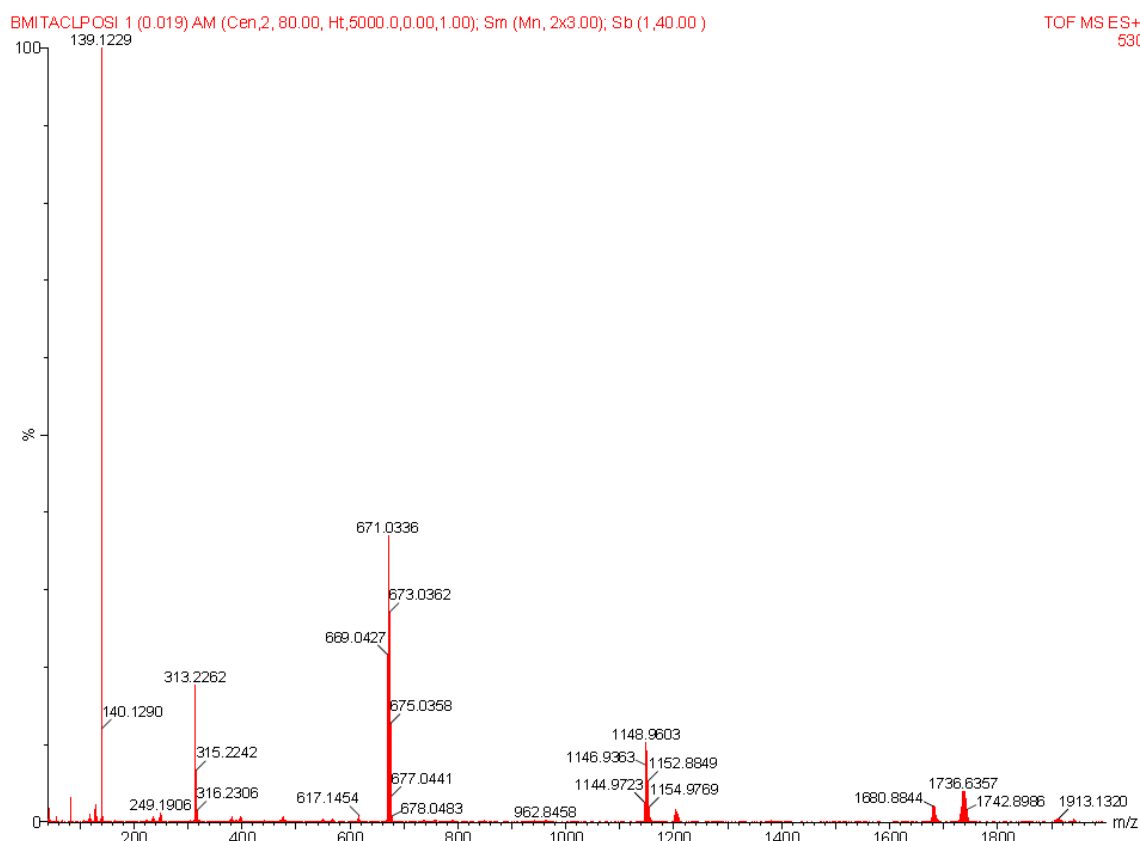


Figura 14. Espectro de ESI-MS do BMI.TaCl₆ no modo positivo.

Da mesma forma, para o aduto DMI.TaCl₆, o ânion TaCl₆⁻ foi detectado em m/z 392,7622 (Figura 15). Na Figura 16 é possível observar a região selecionada do espectro de ESI-MS(-) do DMI.TaCl₆ evidenciando a presença de TaCl₆⁻ (m/z 392,76) e o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 392,76).

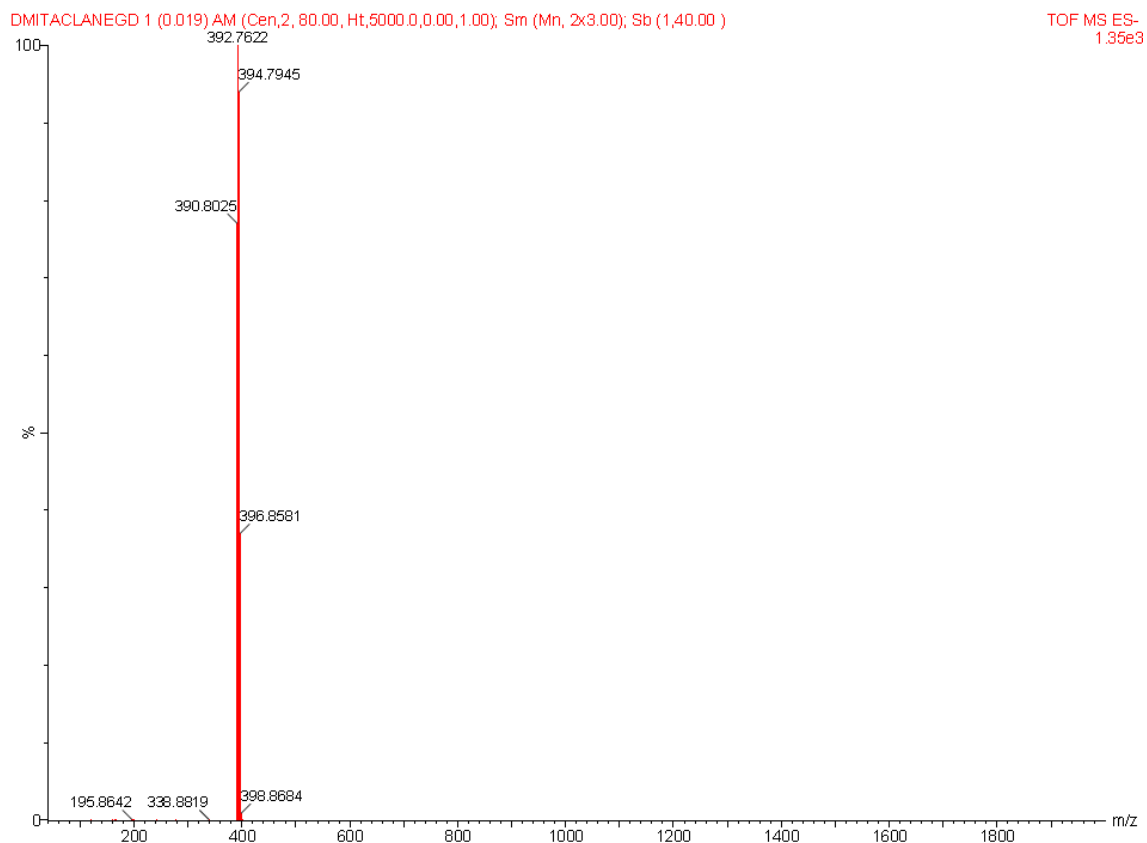
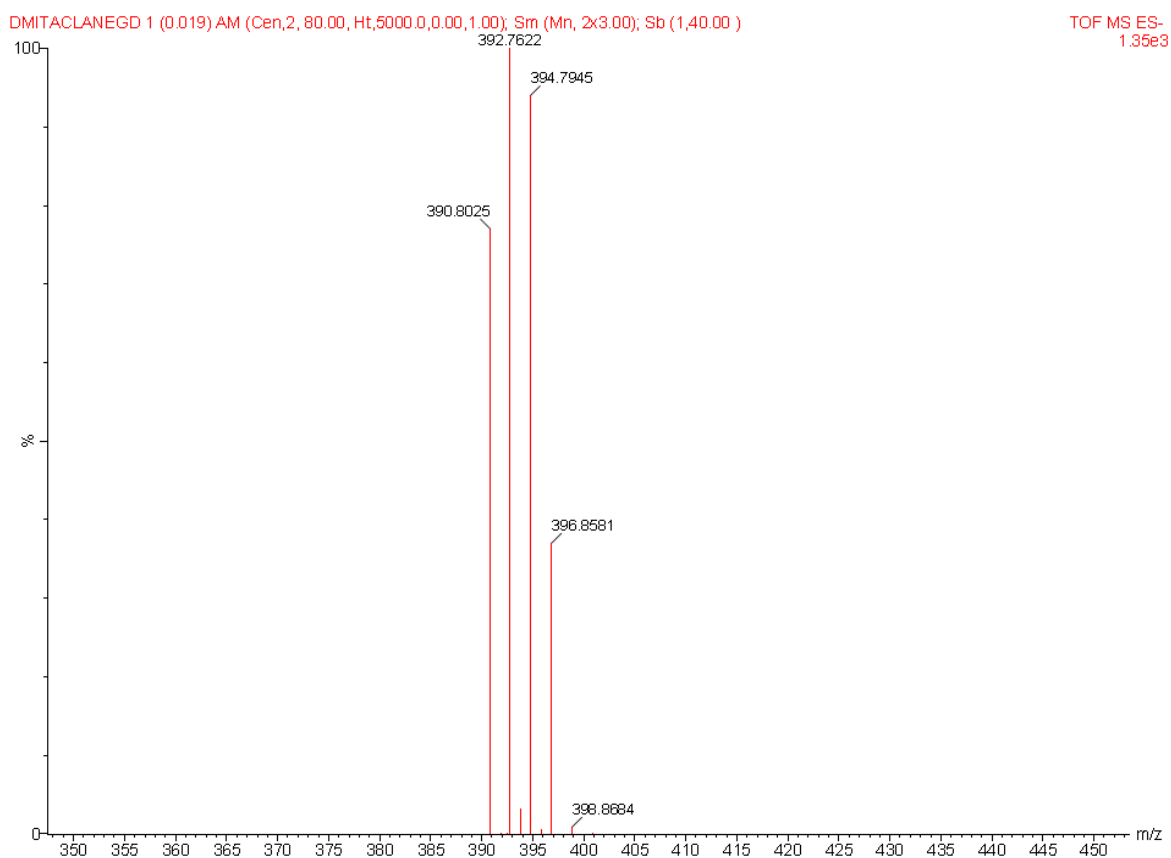


Figura 15. Espectro de ESI-MS do DMI.TaCl₆ no modo negativo.



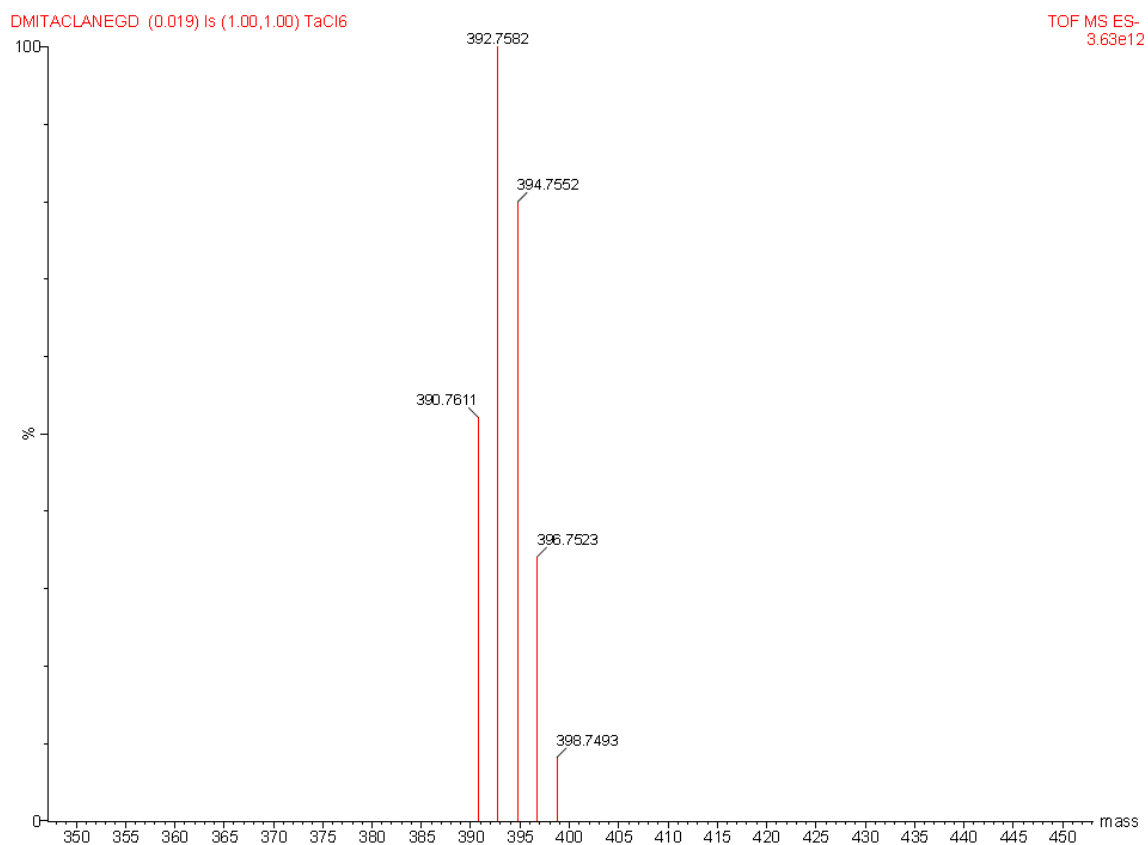


Figura 16. (Acima) Região selecionada do espectro de ESI-MS(-) do DMI.TaCl₆ evidenciando a presença de TaCl₆⁻ (m/z 392,76) e (abaixo) o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 392,76).

Novamente, para o aduto DMI.TaCl₆, o cátion DMI⁺ e o conjunto [(DMI)₂.TaCl₆]⁺ foram detectados a m/z 223,2181 e 839,3705, respectivamente (Figura 17). Já o sinal centrado a m/z 481,4874 pode estar relacionado ao cluster [(DMI)₂Cl]⁺ do LI de partida DMI.Cl.

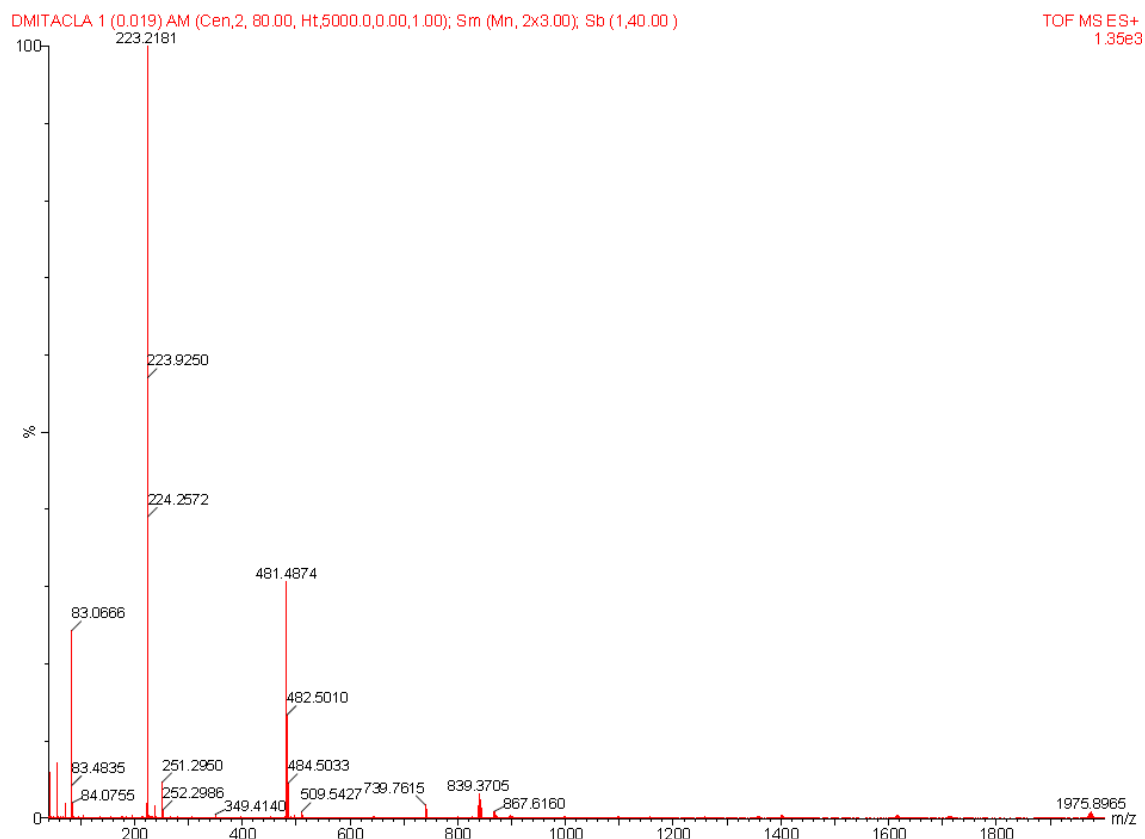


Figura 17. Espectro de ESI-MS do DMI.TaCl₆ no modo positivo.

5.1.3 Caracterização por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As medições de DSC revelaram que os adutos iônicos BMI.TaCl₆ e DMI.TaCl₆ fundiram a 64 °C e 45 °C, respectivamente (Figura 18). O decréscimo no ponto de fusão com o aumento da cadeia lateral pode ser explicado pelo aumento nos graus de liberdade do grupo alquila, provocando distúrbios na cela cristalina e dificultando seu empacotamento. Portanto, os adutos iônicos hexaclorotantalatos podem ser considerados LIs, uma vez que os seus pontos de fusão encontram-se abaixo de 100 ° C.¹³ Geralmente líquidos iônicos apresentam uma grande dificuldade em cristalizar, permanecendo muitas vezes sob a forma de líquidos meta-estáveis, fato que inclusive pode induzir a erros na determinação precisa dos pontos de fusão.

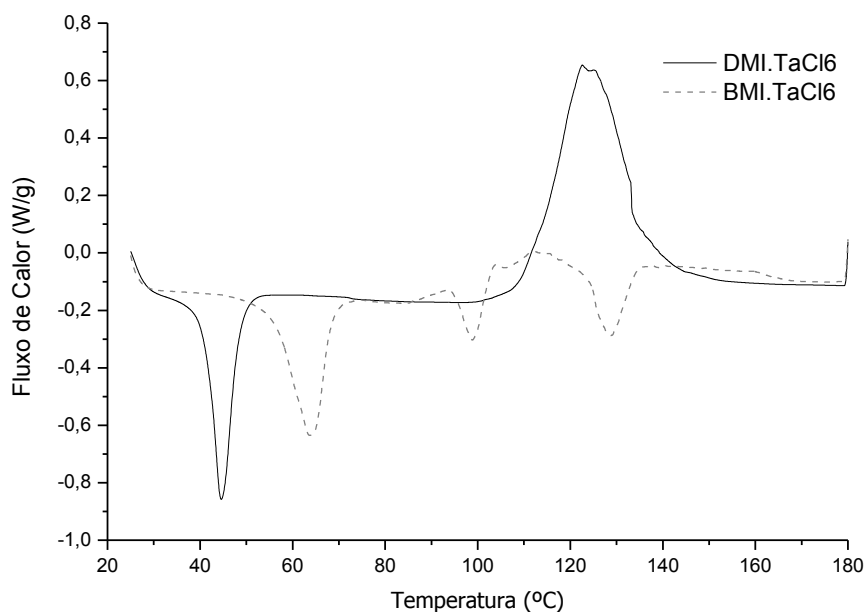


Figura 18. Termogramas de DSC do BMI.TaCl₆ e DMI.TaCl₆.

5.1.4 Caracterização por Análise Termogravimétrica (TGA)

A técnica de TGA mostrou que o LI BMI.TaCl₆ começa a decompor a uma temperatura próxima de 340 °C, enquanto que o LI DMI.TaCl₆ inicia a sua decomposição a uma temperatura mais baixa, 270 °C (Figura 19). Esta redução na temperatura de decomposição pode ser explicada pelo aumento da cadeia alquílica alifática ligada ao cátion imidazólio, o que possivelmente dificulta a organização estrutural de curto alcance dos íons e como consequência o enfraquecimento das forças intermoleculares.

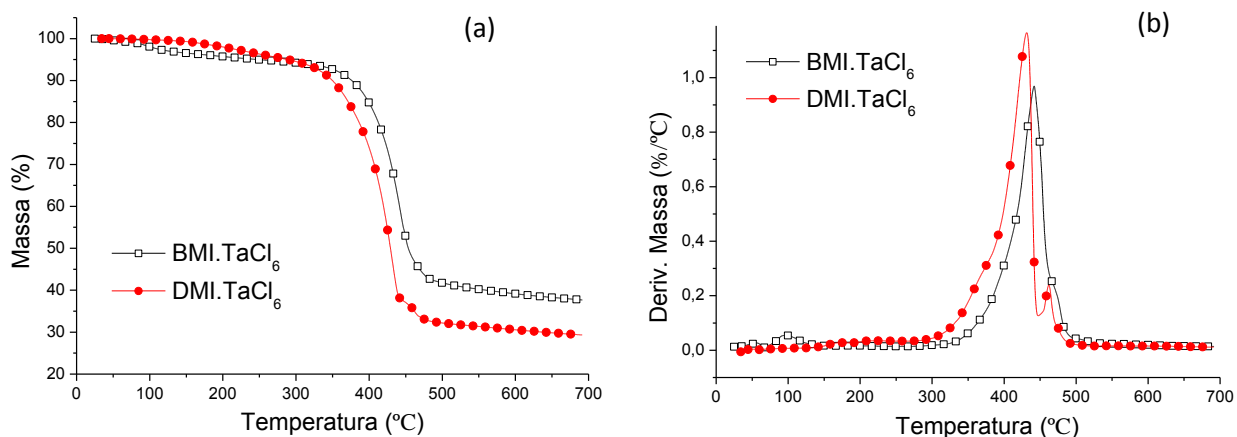
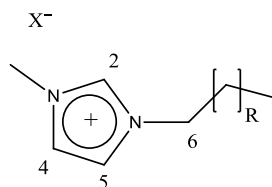


Figura 19. Análise termogravimétrica: (a) Perda de massa dos LIs (b) Derivada da perda de massa dos adutos iônicos.

5.1.5 Caracterização por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear de Carbono e Hidrogênio (^{13}C e ^1H RMN)

Os espectros de RMN de ^1H e ^{13}C dos LIs comprovam a formação do ânion hexaclorotantalato, pois foram observadas alterações nos deslocamentos químicos dos cátions, principalmente nos sinais referentes aos átomos do anel imidazólio (Figuras 20-27). Na Tabela 1 encontram-se os deslocamentos químicos de RMN de ^1H e ^{13}C determinados para os LIs em acetonitrila deuterada. O carbono 2 do anel imidazólio destaca-se por apresentar uma maior variação de deslocamento químico na série de compostos. O hidrogênio da posição 2 do anel, à semelhança do C2, apresenta a maior variação de deslocamento químico. De fato, para o LI contendo o ânion TaCl_6^- verifica-se um deslocamento químico de RMN de ^1H para campo mais alto quando comparado ao LI com ânion cloreto.

Tabela 1. Deslocamentos químicos de RMN de ^1H e ^{13}C dos LIs



X^-	R	C2 δ (ppm)	H2 δ (ppm)	C4 δ (ppm)	H4 δ (ppm)	C5 δ (ppm)	H5 δ (ppm)	C6 δ (ppm)	H6 δ (ppm)
Cl^-	2	138,0	9,75	124,3	7,53	123,0	7,49	49,6	4,22
TaCl_6^-	2	136,7	8,44	124,6	7,37	123,2	7,35	50,3	4,14
Cl^-	8	138,2	9,58	124,3	7,48	123,1	7,45	50,2	4,19
TaCl_6^-	8	136,6	8,38	124,6	7,36	123,2	7,33	50,6	4,11

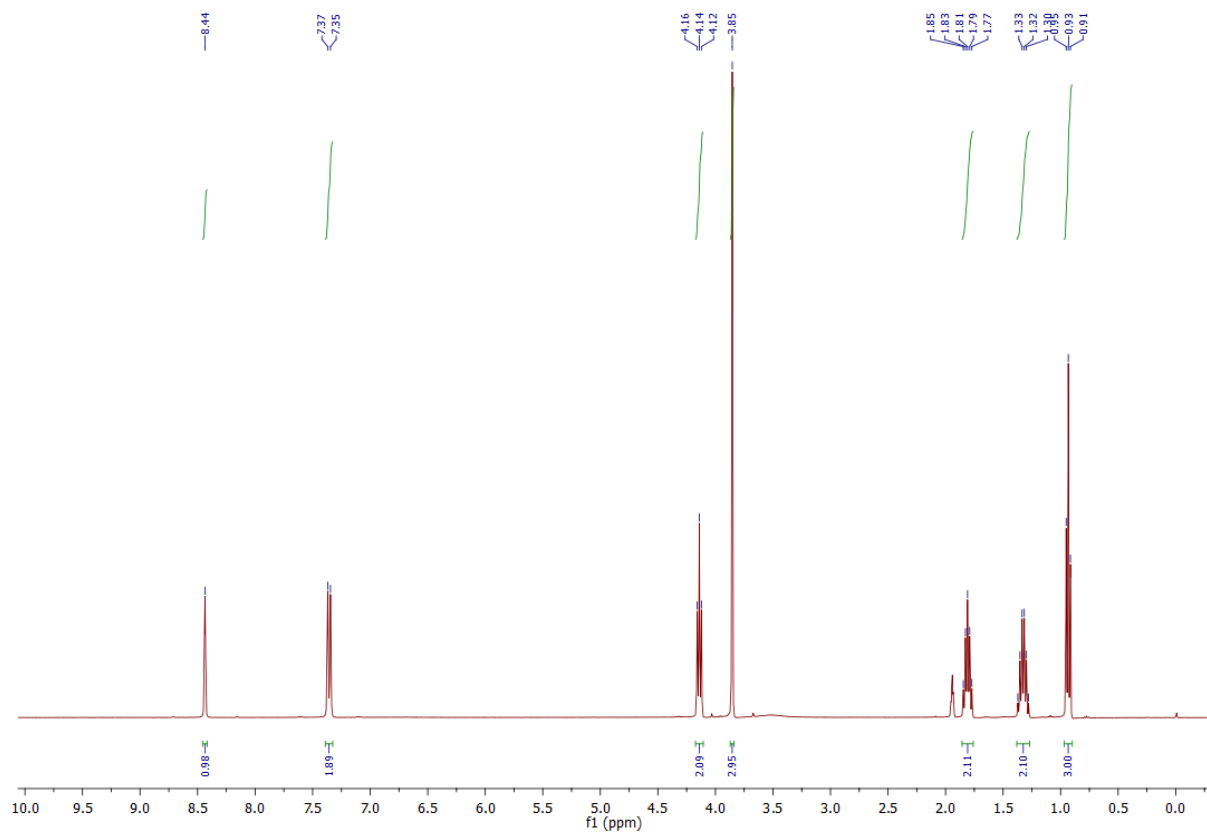


Figura 20. Espectro de ^1H RMN (CD_3CN , 400 MHz) do BMI. TaCl_6 .

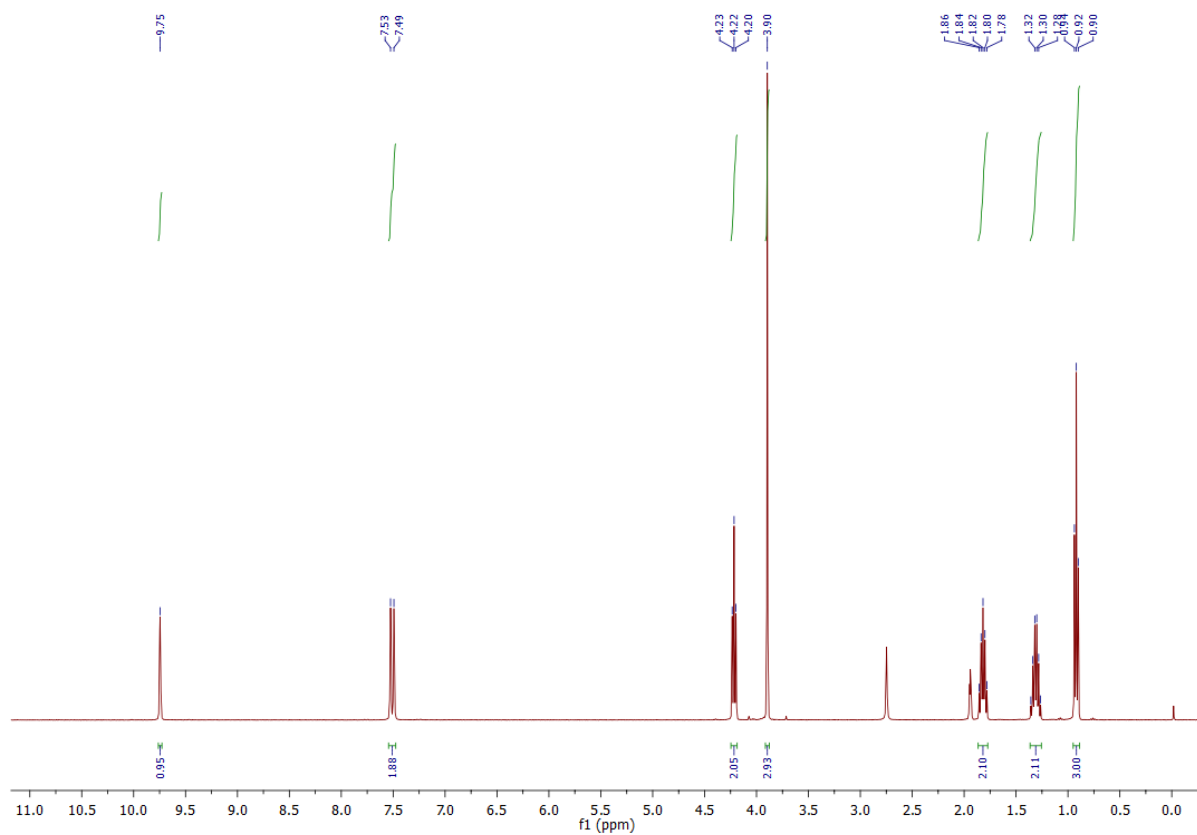


Figura 21. Espectro de ^1H RMN (CD_3CN , 400 MHz) do BMI.Cl.

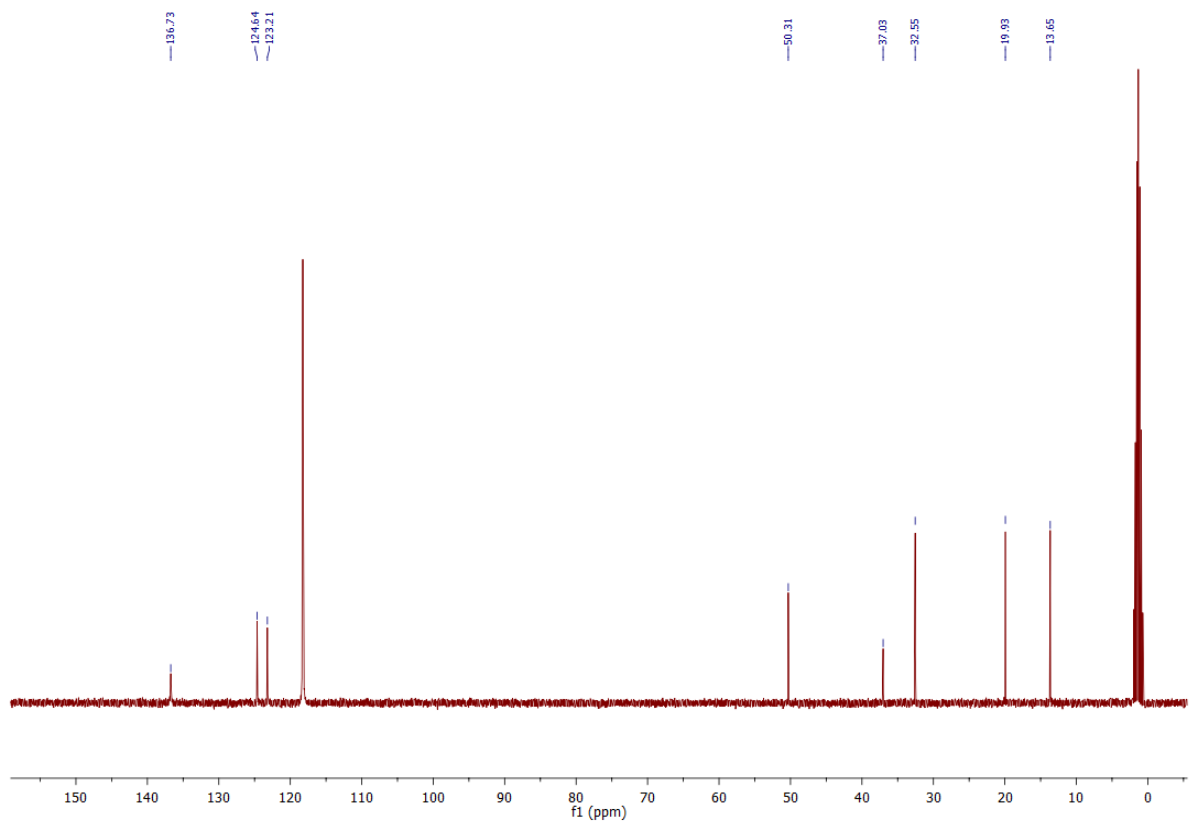


Figura 22. Espectro de ^{13}C RMN (CD_3CN , 100 MHz) do BMI.TaCl_6 .

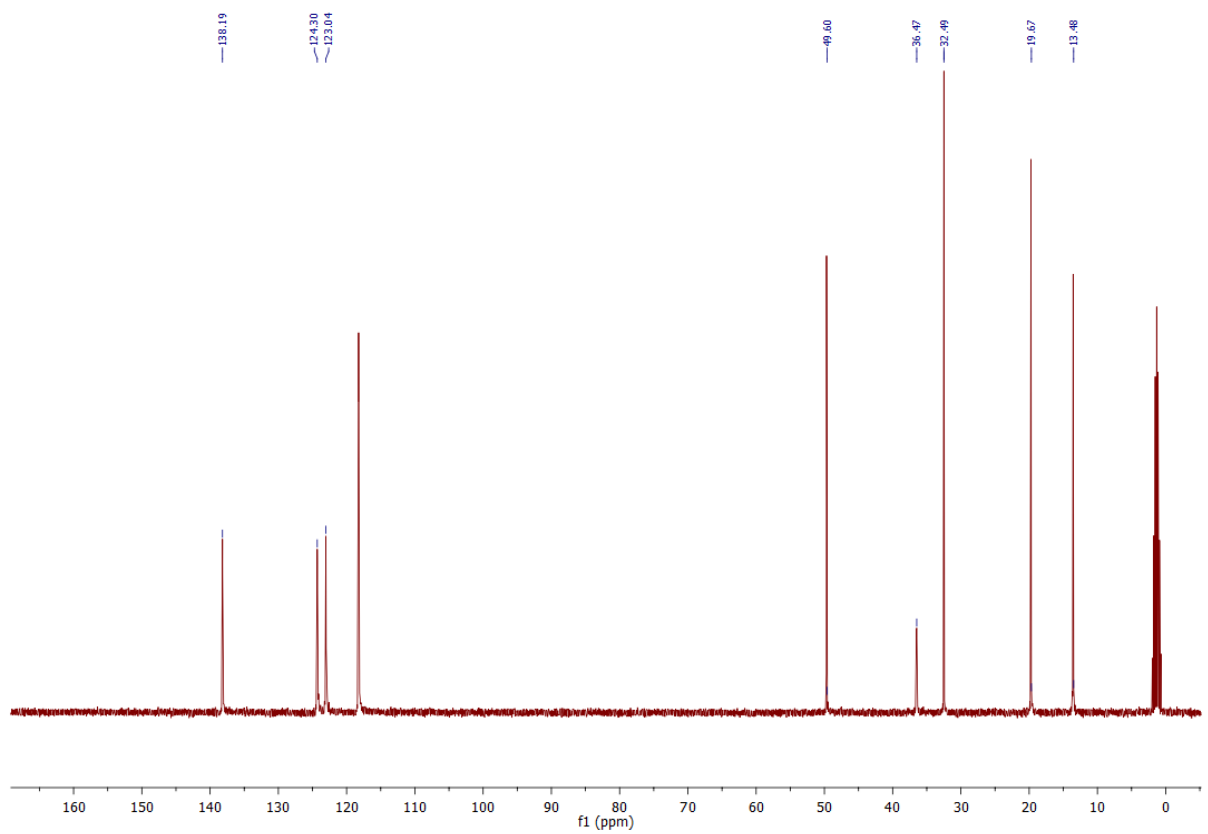


Figura 23. Espectro de ^{13}C RMN (CD_3CN , 100 MHz) do BMI.Cl .

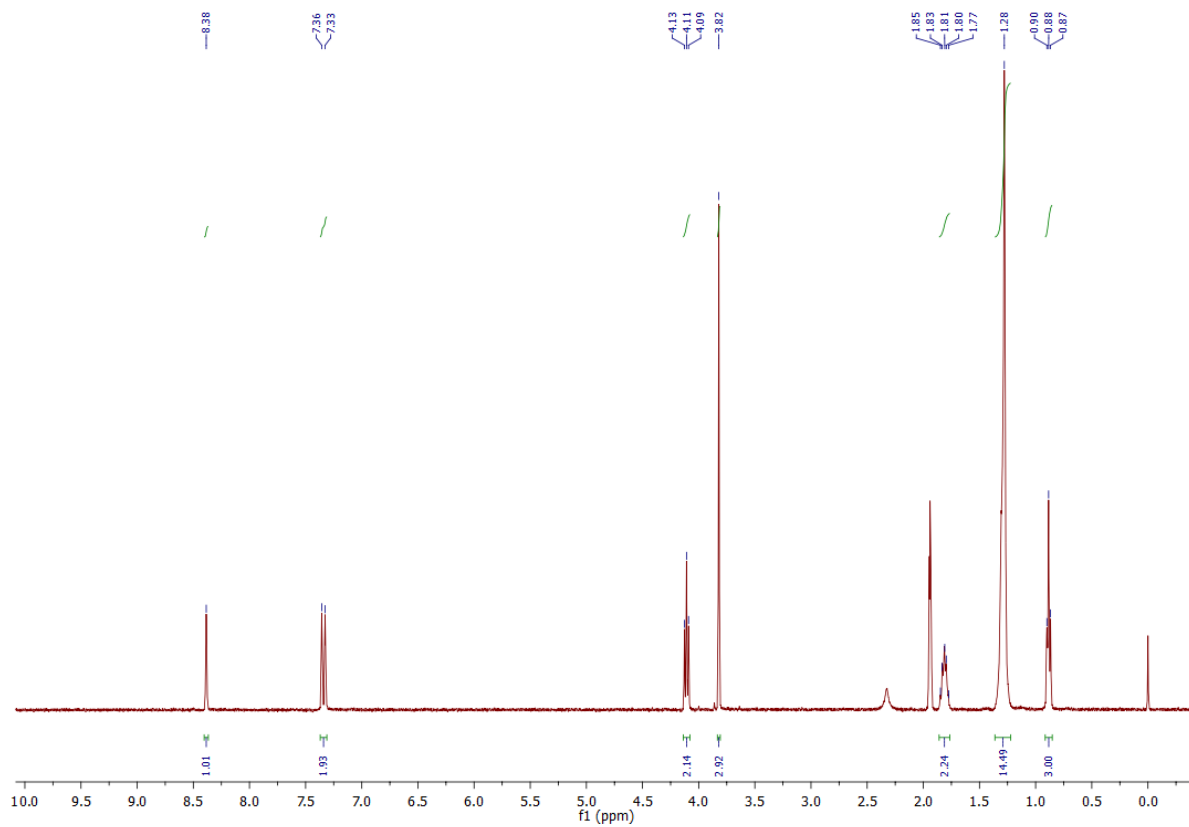


Figura 24. Espectro de ^1H RMN (CD_3CN , 400 MHz) do $\text{DMI} \cdot \text{TaCl}_6$.

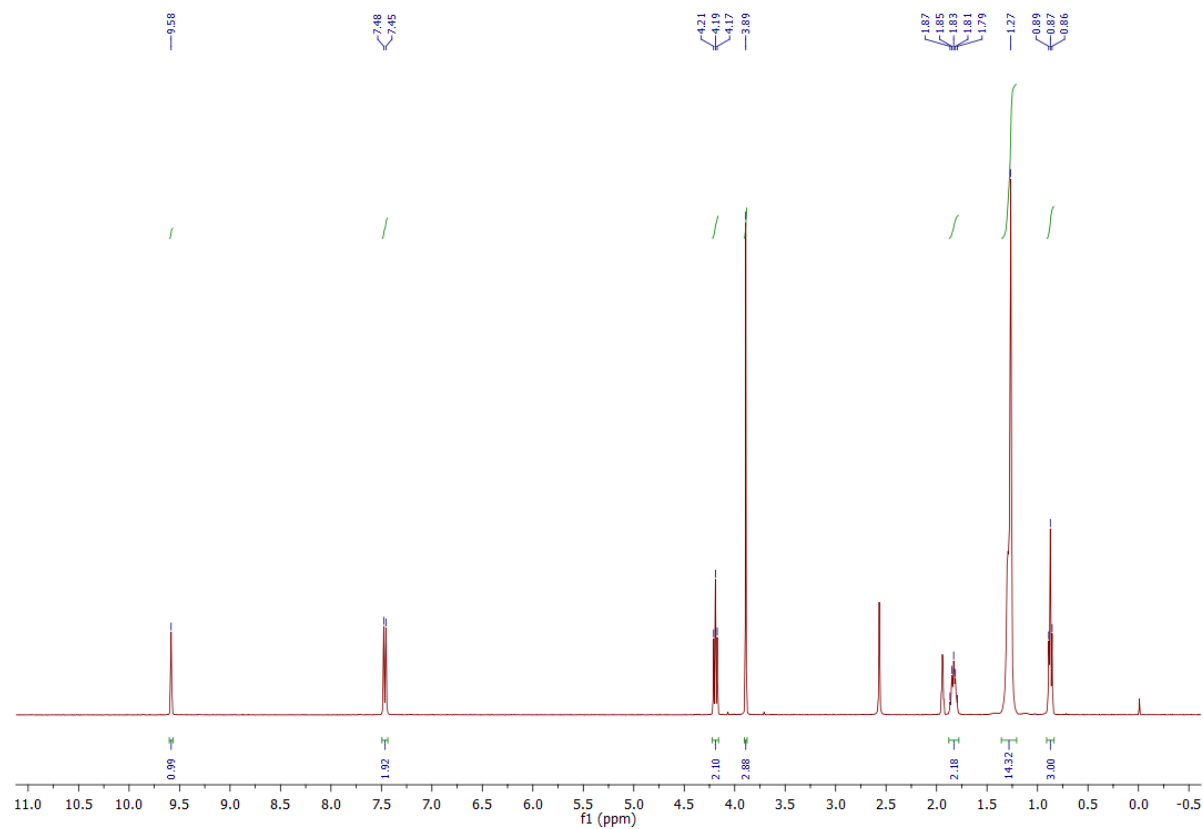


Figura 25. Espectro de ^1H RMN (CD_3CN , 400 MHz) do $\text{DMI} \cdot \text{Cl}$.

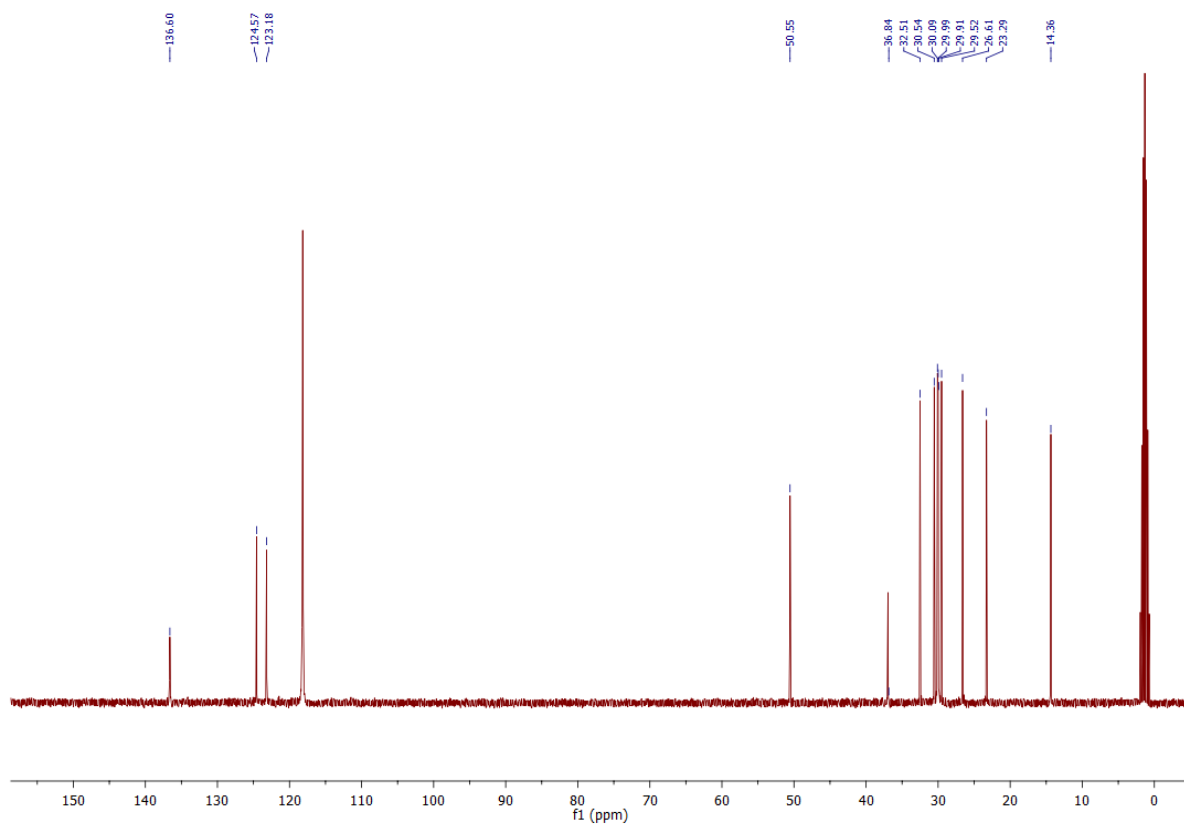


Figure 26. Espectro de ^{13}C RMN (CD_3CN , 100 MHz) do DMI.TaCl_6 .

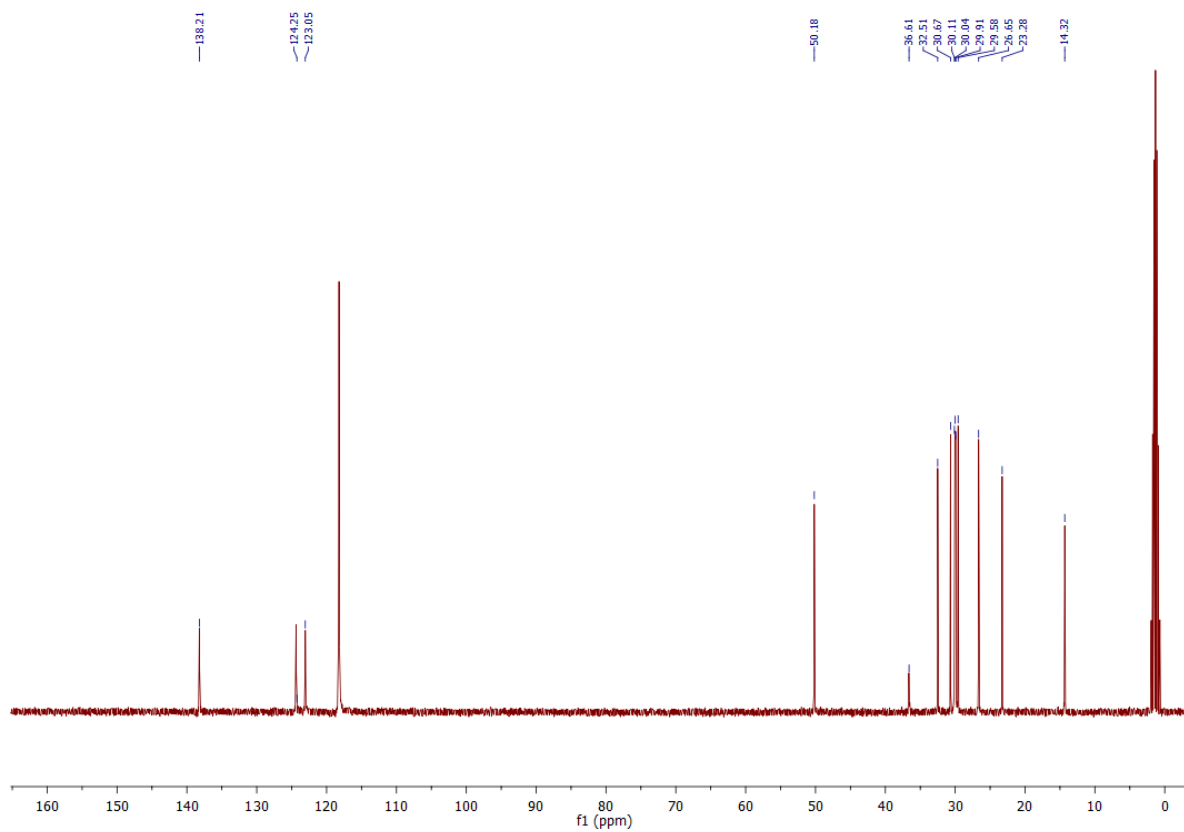
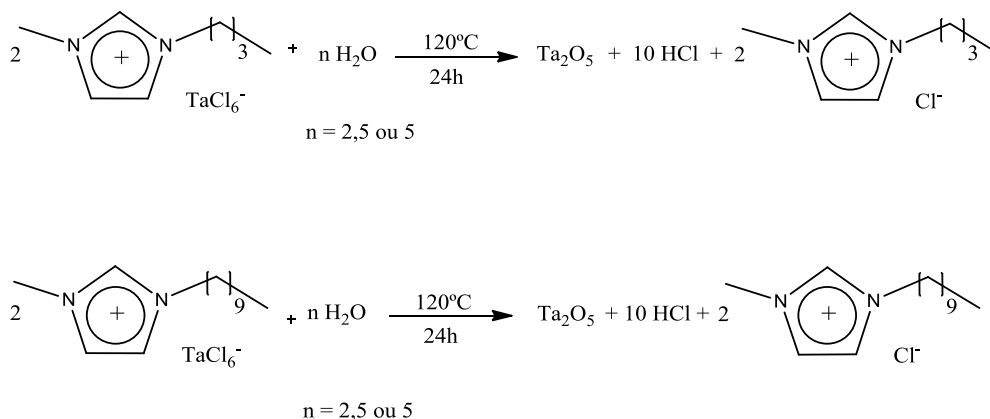


Figura 27. Espectro de ^{13}C RMN (CD_3CN , 100 MHz) do DMI.Cl .

5.2 Síntese das NPs de Ta₂O₅

A síntese das NPs foi realizada adicionando-se água deionizada aos adutos iônicos formados nas quantidades de 5 mols (proporção estequiométrica em relação ao TaCl₅) ou 2,5 mols, com a finalidade de avaliar a influência da quantidade de água (Esquema 10). As NPs sintetizadas foram denominadas de BMI 1:1, BMI 1:0,5, DMI 1:1 e DMI 1:0,5.



Esquema 10. Síntese de NPs de Ta₂O₅ a partir de BMI.TaCl₆ ou DMI.TaCl₆ variando a quantidade de água adicionada.

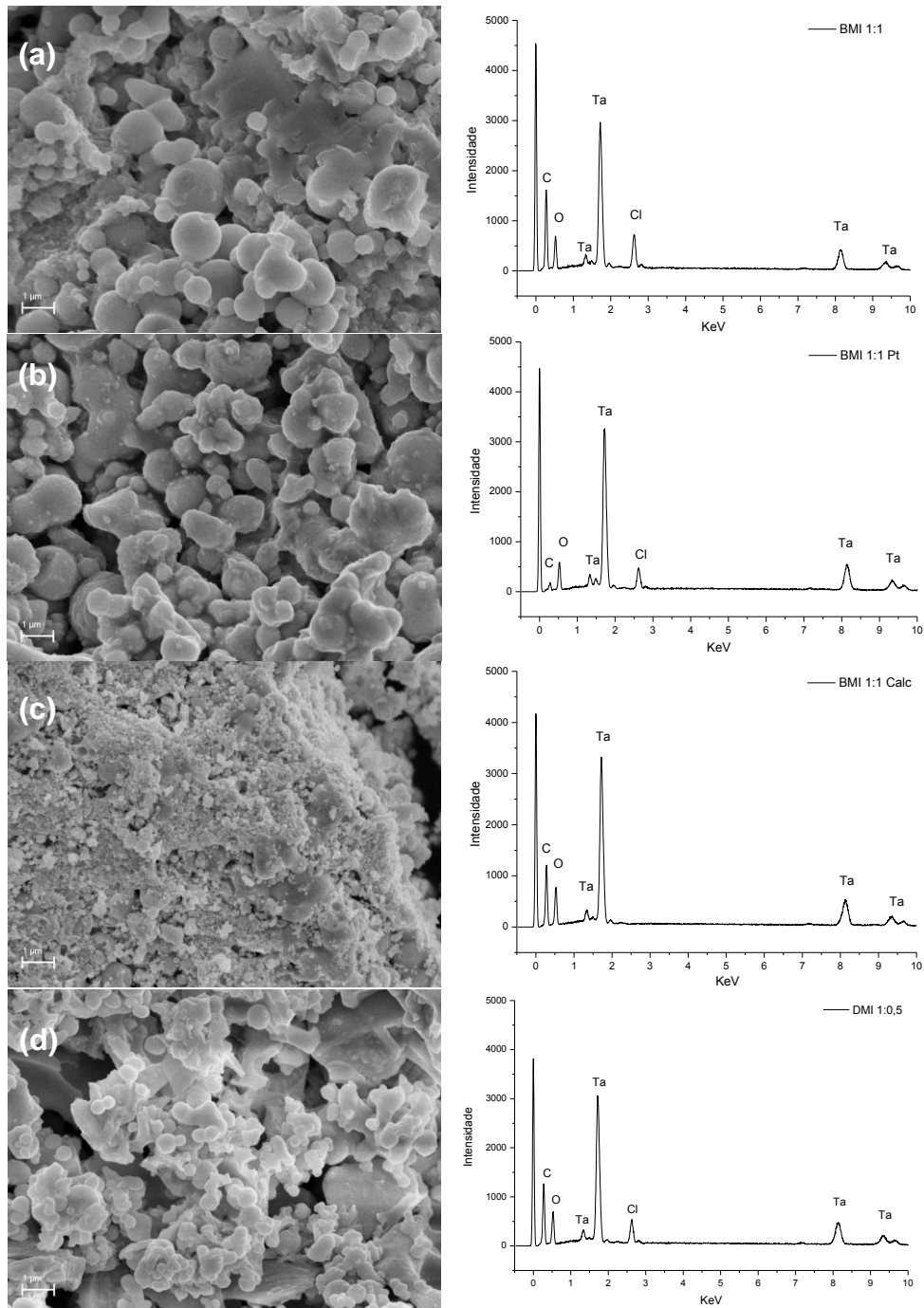
Para investigar o efeito do tratamento térmico na morfologia, cristalinidade e tamanho de partícula nas NPs de Ta₂O₅, uma série de amostras foi tratada termicamente a 800 °C, por duas horas. Estas amostras tratadas termicamente foram denominadas: BMI 1:1 Calcinação, BMI 1:0,5 Calcinação, DMI 1:1 Calcinação e DMI 1:0,5 Calcinação.

A fim de avaliar a influência da presença de co-catalisadores na reação de fotodegradação da água, foram depositadas NPs de Pt sobre a superfície das NPs de Ta₂O₅ pelo método de *sputtering*. Estas amostras foram denominadas: BMI 1:1 Pt, BMI 1:0,5 Pt, DMI 1:1 Pt e DMI 1:0,5 Pt.

5.2.1 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura (MET e MEV)

As técnicas de MET e MEV são amplamente utilizadas para a caracterização de nanomateriais. Após o procedimento de síntese, as morfologias das NPs de Ta₂O₅ foram

monitoradas por MET e MEV. Por MEV com detector de EDX verificou-se a morfologia e composição dos materiais. Como mostrado na Figura 28, os materiais contendo NPs de Ta₂O₅ demonstram a presença dos elementos Ta e O, bem como a de Cl que deve ser proveniente do LI residual. De fato, a análise das amostras calcinadas não mostra a presença do elemento Cl, indicando que o LI remanescente foi removido após o processo de calcinação.



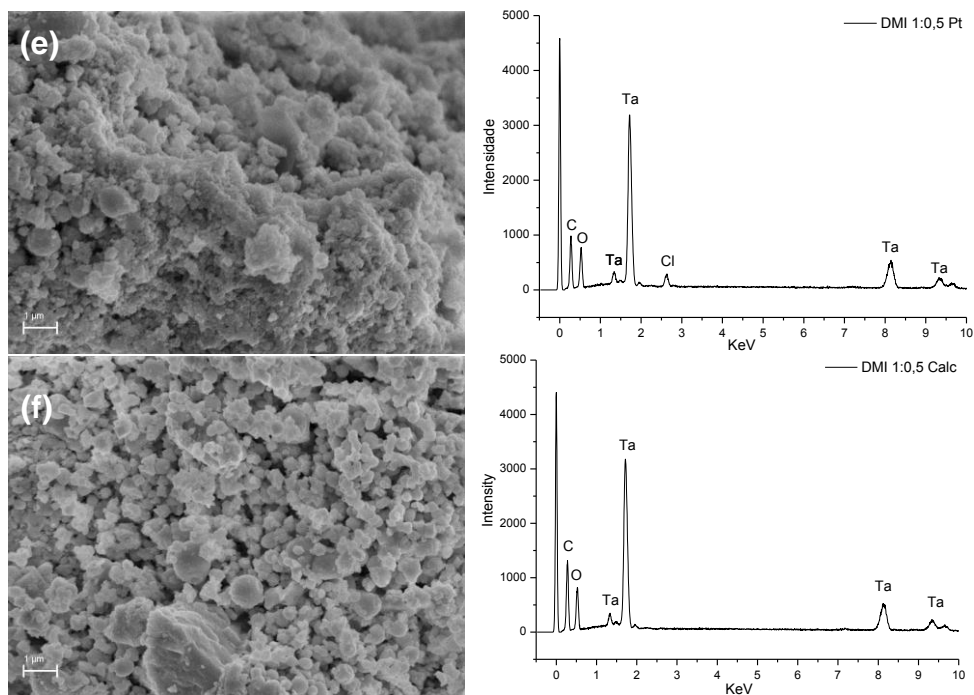


Figura 28. Imagens de MEV das NPs (esquerda) e os gráficos de EDX da composição destes materiais (direita) (a) BMI 1:1, (b) BMI 1:1 Pt, (c) BMI 1:1 Calcinada, (d) DMI 1:0,5, (e) DMI 1:0,5 Pt e (f) DMI 1:0,5 Calcinada. Barra corresponde a 1 μm .

A técnica de MET é uma excelente ferramenta para se observar os aspectos morfológicos e a distribuição de tamanho das NPs. Pelas análises é possível verificar a presença de nanopartículas dispersas e aglomeradas nas amostras. A Figura 29 apresenta as micrografias e os histogramas de distribuição do diâmetro médio das NPs de Ta_2O_5 . Nas micrografias observou-se partículas com morfologia esférica. Na amostra BMI 1:0,5 o diâmetro médio encontrado foi de 3 nm, porém o aumento da quantidade de água no processo de síntese refletiu em uma maior variação no diâmetro das NPs, com tamanhos médios entre 9-20nm. Este fato pode estar relacionado ao LI ser muito higroscópico e a água permear facilmente no meio reacional favorecendo a etapa de crescimento das NPs.

Na amostra DMI 1:0,5 o diâmetro médio encontrado das NPs foi de 2 nm, da mesma forma para a amostra DMI 1:1 foi de 2 nm. Estes resultados para as NPs sintetizadas em LI com maior cadeia alquílica (mais hidrofóbico) podem estar relacionados ao fato de que a aproximação da água ao ânion TaCl_6^- torna-se mais difícil, acarretando na formação de NPs de Ta_2O_5 com tamanho mais controlado.

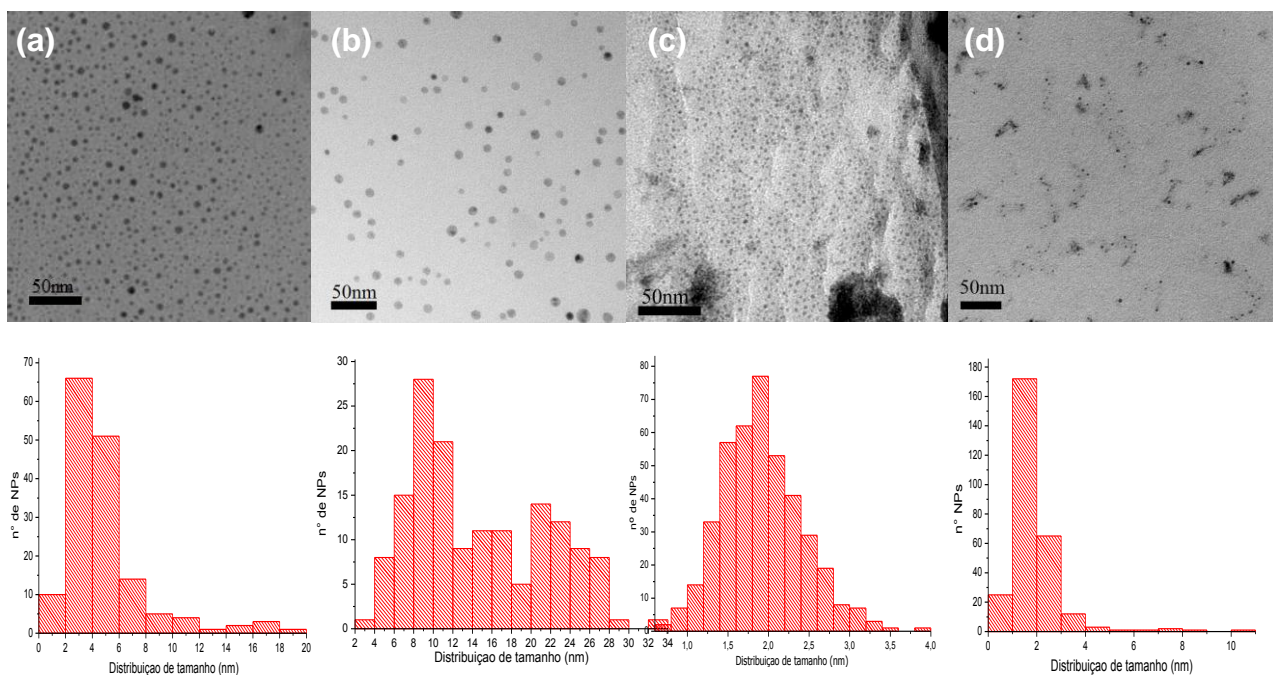


Figura 29. Micrografia e o histograma de distribuição do diâmetro médio das NPs de Ta₂O₅ (a) BMI 1:0,5, (b) BMI 1:1 (c) DMI 1:0,5, (d) DMI 1:1. Barra corresponde a 50 nm.

No caso das amostras submetidas ao processo de calcinação, as análises de MET mostram que as partículas perderam sua morfologia esférica e foram convertidas em partículas maiores e aglomeradas (Figura 30). Esta aglomeração das NPs é atribuída possivelmente à perda de estabilização proveniente da decomposição do LI após a calcinação e ao aumento da energia térmica, que aumenta a cinética de crescimento dos cristalitos.

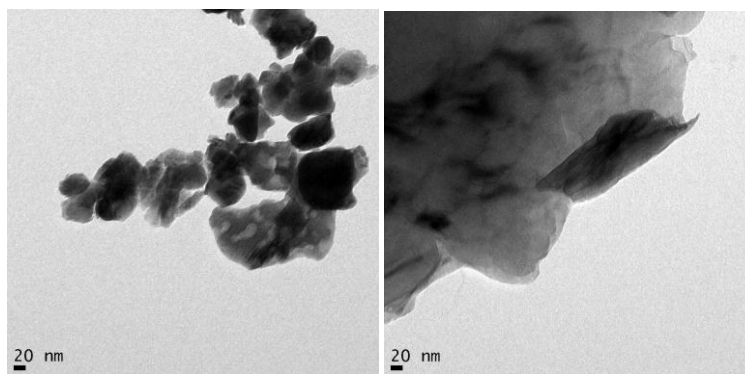


Figura 30. Micrografias de Ta₂O₅ da amostra BMI 1:1 calcinada. Barra corresponde a 20 nm.

No microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução foram obtidas as imagens e as difrações de elétrons da amostra DMI 1:0,5, onde foi possível observar os anéis característicos de uma partícula cristalina de Ta₂O₅, os quais foram comparados com a literatura (Figura 31).

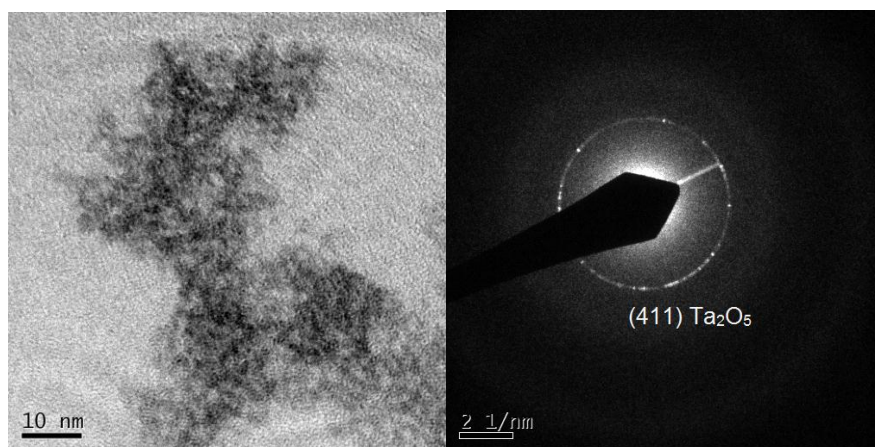


Figura 31. Imagem de MET das NPs de Ta₂O₅ da amostra DMI 1:0,5.

É possível identificar o plano cristalino (411) referente ao Ta₂O₅ na fase ortorrômbica.

Objetivando aumentar a atividade fotocatalítica foram depositadas NPs de Pt sobre a superfície das NPs de Ta₂O₅, pelo método de *sputtering*. Cada deposição foi realizada sobre 100 mg de NPs de Ta₂O₅ em um minuto de *sputtering* de Pt. A Figura 32 mostra micrografias das NPs de Ta₂O₅/NPs de Pt. É possível observar regiões com NPs apresentando maior contraste, as quais acredita-se que sejam as de Pt e as de menor contraste e maior quantidade sejam as NPs de Ta₂O₅.

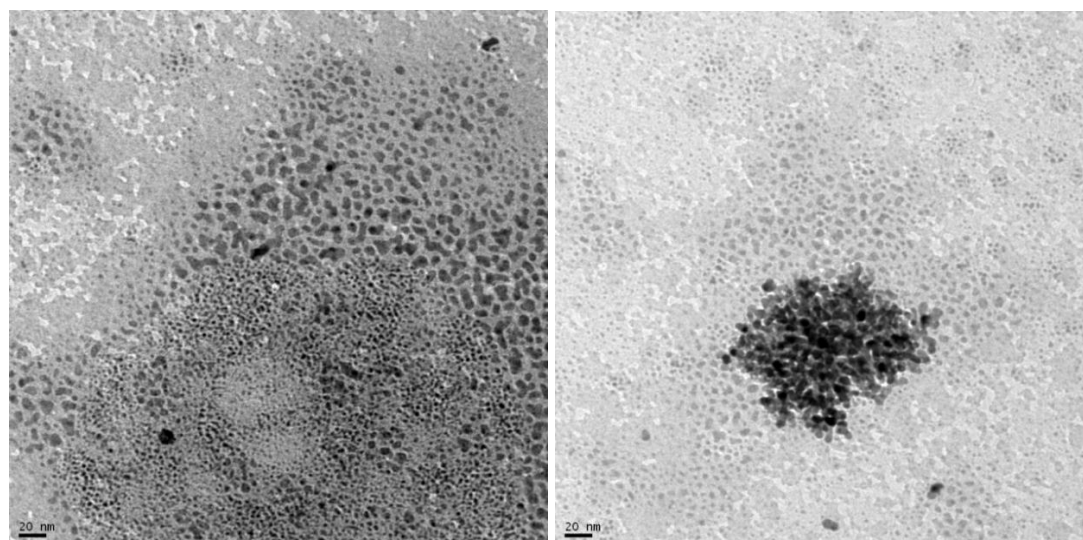


Figura 32. Micrografias das NPs de Ta₂O₅ com NPs de Pt da amostra BMI 1:1 Pt.

Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução e difrações de elétrons da amostra DMI 1:0,5 Pt foi possível observar os anéis característicos de uma partícula cristalina de Ta₂O₅ e os anéis de uma partícula cristalina de Pt os quais foram comparados com os padrões (Figuras 33).

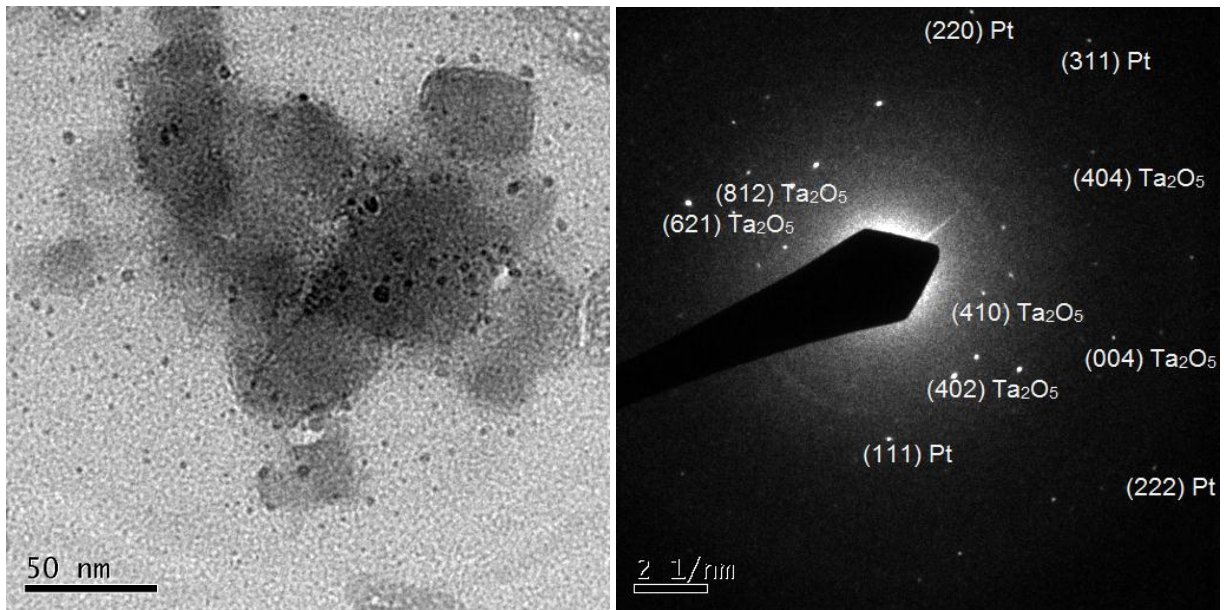


Figura 33. Imagens de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDX) das NPs de Ta_2O_5 da amostra DMI 1:0,5 Pt.

As imagens mostram uma região cristalina, onde foi possível identificar os planos (404), (004), (410), (402), (812) e (621) referente ao Ta_2O_5 na fase ortorrômbica⁴² e os planos (111), (220), (311), (222) referente a Pt na fase cúbica.⁵⁹ Dessa forma foi possível evidenciar a presença de platina cristalina no Ta_2O_5 .

Imagens de campo escuro foram obtidas com o intuito de selecionar feixes difratados específicos para espacialmente se visualizar a localização das estruturas que são capazes de produzir esta difração. As imagens de microscopia de campo escuro foram obtidas utilizando-se um dos feixes obtidos na difração de elétrons da amostra DMI 1:0,5 Pt.

Na imagem de difração de elétron (Figura 34b) é possível observar os anéis de difração característicos do Ta_2O_5 cristalino. A imagem de MET da amostra DMI 1:0,5 Pt (Figura 34a) apresenta NPs esféricas. A condição de campo escuro para os planos A (004), B (602) e C(11 0 2) do Ta_2O_5 localiza as regiões com a formação de Ta_2O_5 como regiões brancas na imagem 34 A, B e C.

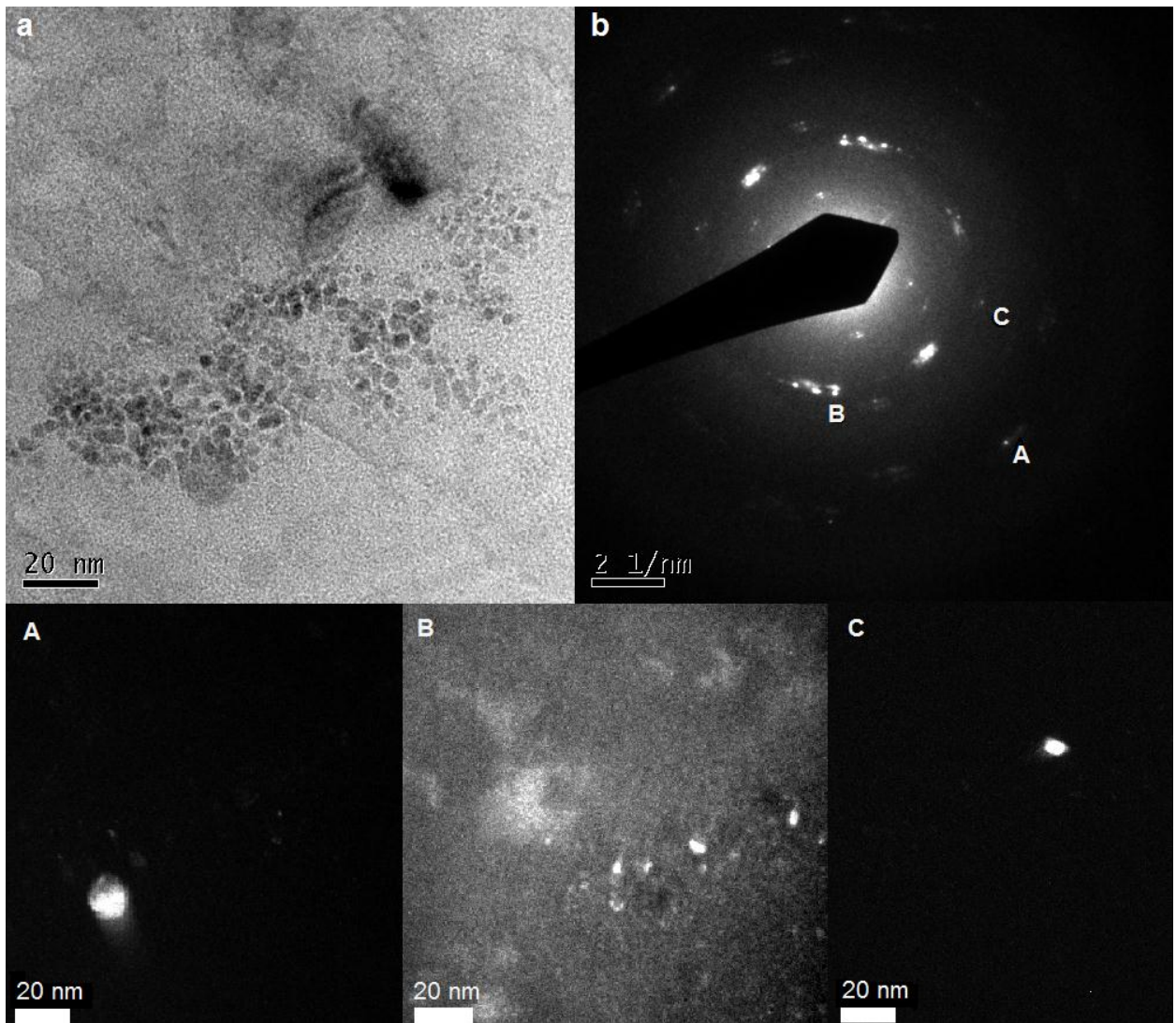


Figura 34. Imagens de TEM obtidas da amostra DMI 1:0,5 Pt. **a)** campo claro e **b)** difração de elétrons. Imagens de campo escuro A, B e C dos planos **A** (004), **B** (602) e **C** (11 0 2) da estrutura Ta₂O₅, contidos na imagem **b**.

Na imagem de difração de elétron da amostra DMI 1:0,5 Pt (Figura 35b) é possível observar os anéis de difração característicos do Ta₂O₅ cristalino e da Pt cristalina. A condição de campo escuro para os planos D (220), E (420) da platina localiza as regiões com a formação de NPs de Pt como regiões brancas na imagem 35 D e E e o plano F (802) localiza as regiões com a formação de Ta₂O₅.

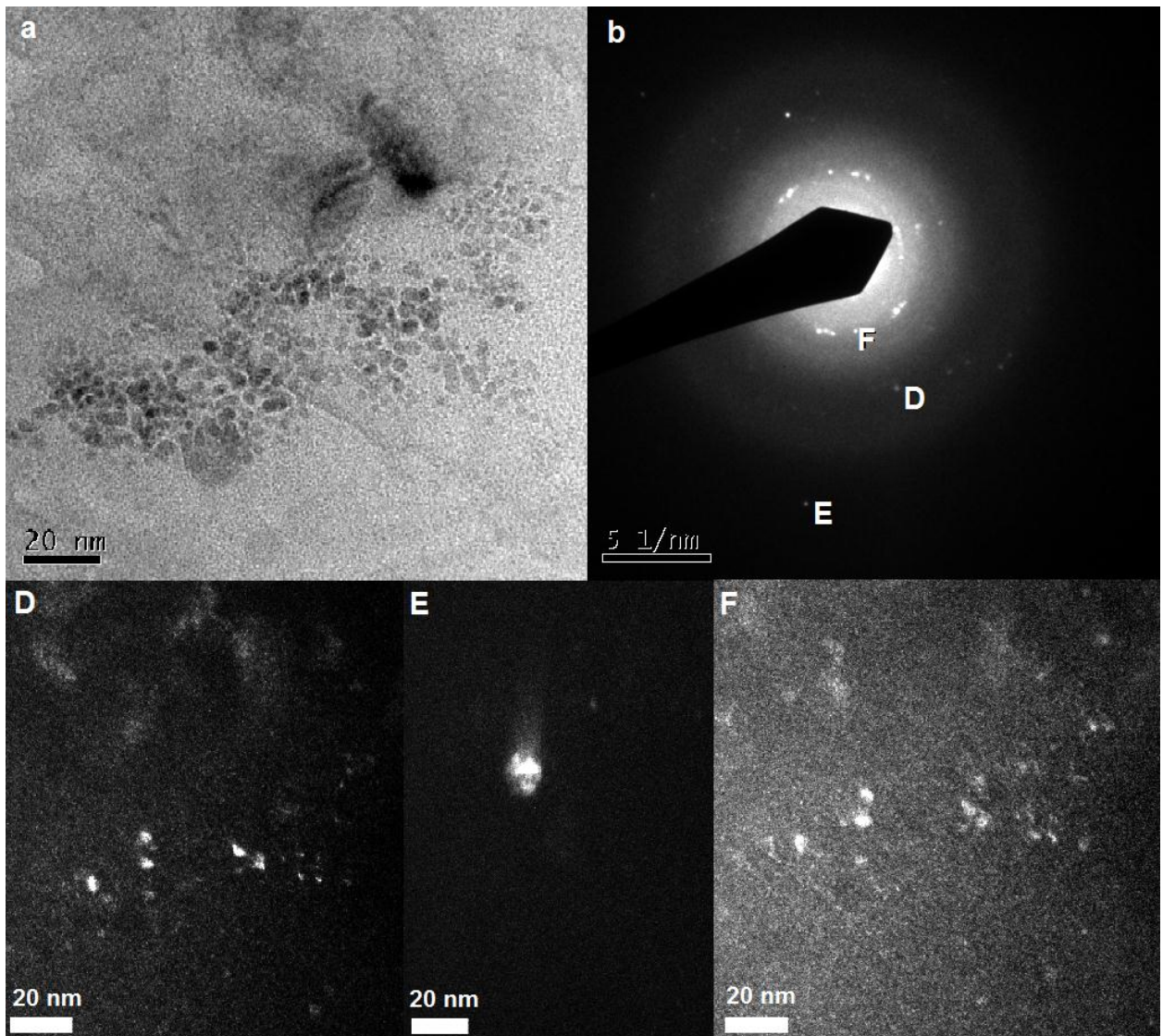


Figura 35. Imagens de TEM obtidas da amostra DMI 1:0,5 Pt. **a)** campo claro e **b)** difração de elétrons. Imagens de campo escuro **D**, **E** e **F** dos planos **D** (220), **E** (420) da estrutura Pt e **F** (802) da estrutura Ta₂O₅, contidos na imagem **b**.

5.2.2 Caracterização por Difração de Raios-X

Foram realizadas análises por difração de raios-X das NPs conforme preparadas e das NPs após a calcinação. Nos difratogramas de raios-X (Figura 36) das amostras calcinadas foi observada a presença de Ta₂O₅ cristalino ortorrômbico. Já nas amostras como preparadas observou-se uma estrutura amorfa, porém isto pode estar relacionado à presença de líquido iônico residual sobre as NPs. De fato, acredita-se que as amostras de NPs como preparadas sejam cristalinas, pois, como discutido anteriormente, através da técnica de MET observou-se a presença de um material cristalino.

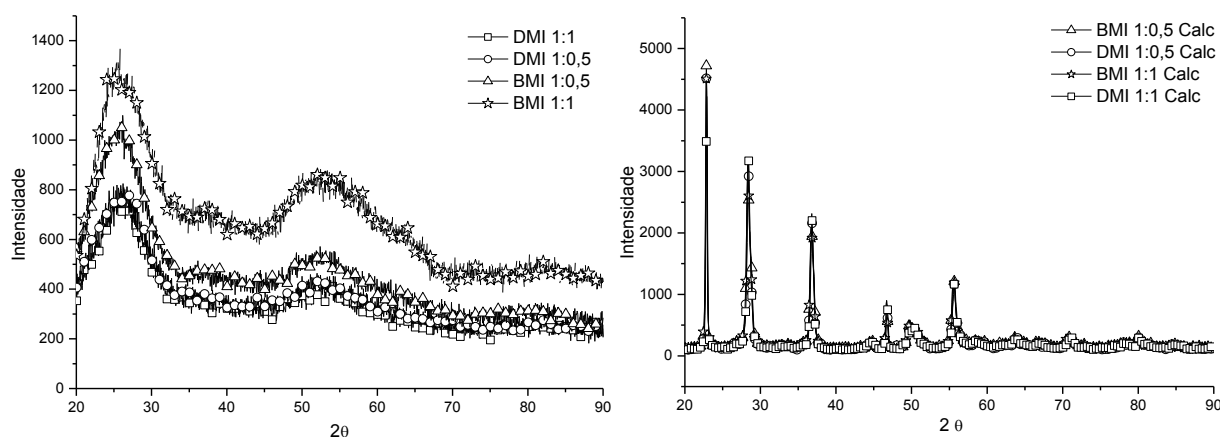


Figura 36. Difração de raios-X das NPs como preparadas (esquerda) e calcinadas (direita).

5.2.3 Caracterização por Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios-X

A espectroscopia de fotoelétrons induzida por raios-X (XPS) foi utilizada para analisar a composição superficial das NPs. Os espectros são mostrados na Figura 37 e as quantificações dos elementos químicos presentes estão resumidas na Tabela 2.

A Figura 37 mostra que em todas as amostras o sinal em 285 eV do carbono C 1s está presente nos espectros de XPS, devido à presença de LI. Dependendo do LI e do tamanho da cadeia lateral, observa-se um incremento na porcentagem de C 1s. Porém a razão O/Ta é aproximadamente 3 em ambas amostras, BMI 1:0,5 Pt e DMI 1:0,5 Pt, diferentemente do esperado que seria 2,5 para Ta₂O₅. Este resultado pode estar relacionado à presença de água na amostra visto que os LIs BMI.Cl e DMI.Cl são higroscópicos.

Tabela 2. Composição das amostras obtidas por XPS

	BMI 1:0,5 Pt	BMI.Cl	DMI 1:0,5 Pt	DMI.Cl
	(%)	(%)	(%)	(%)
C 1s	31,6	75,0	47,0	80,8
Ta 4f	9,4		9,2	
O 1s	32,3	8,0	27,6	3,3
N 1s	4,1	7,5	4,2	7,4
Pt 4f	2,2		1,4	
Cl 2p	20,4	9,5	10,6	8,5

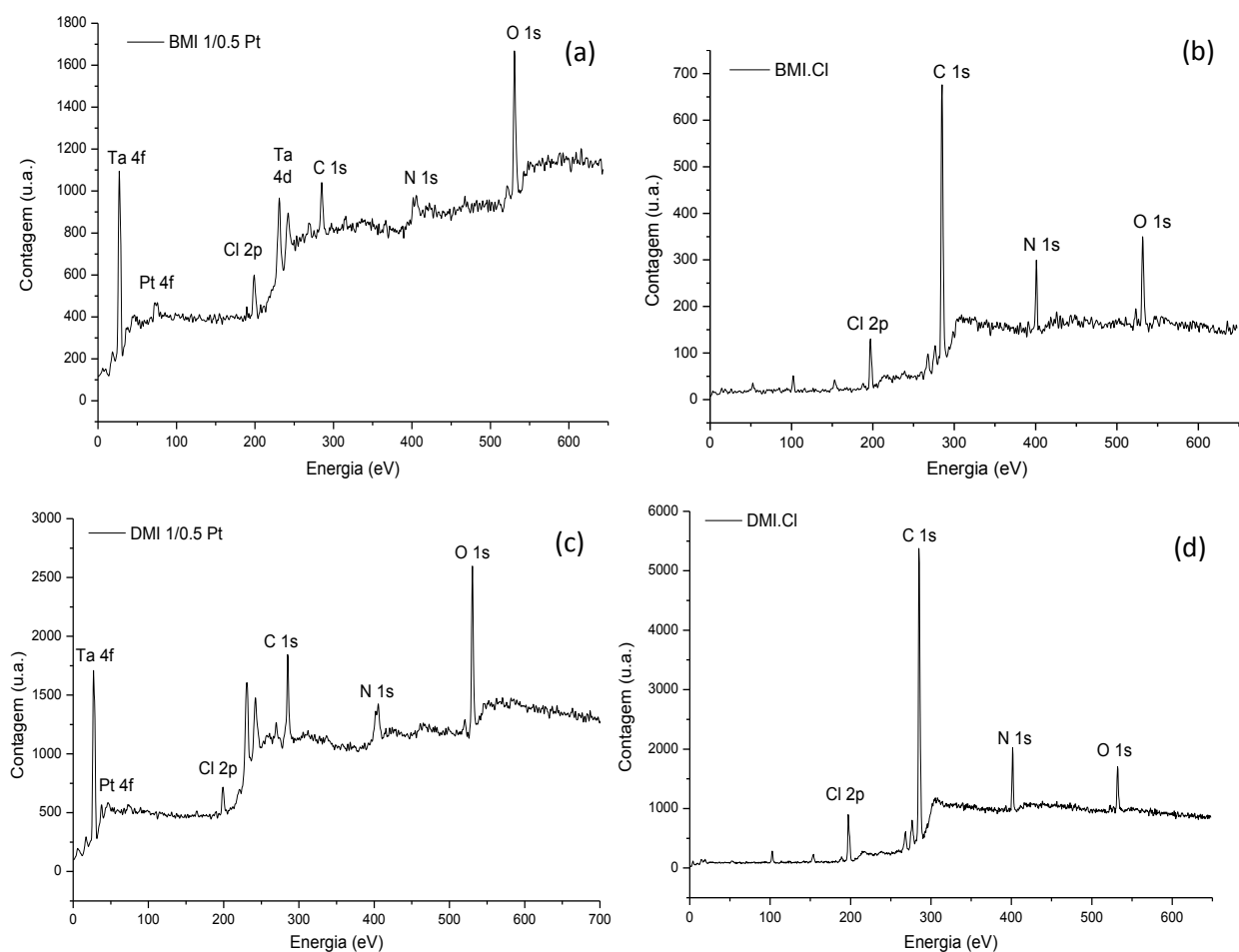


Figura 37. Espectro de XPS das amostras (a) BMI 1:0,5 Pt (b) BMI.Cl (c) DMI 1:0,5 Pt (d) DMI.Cl.

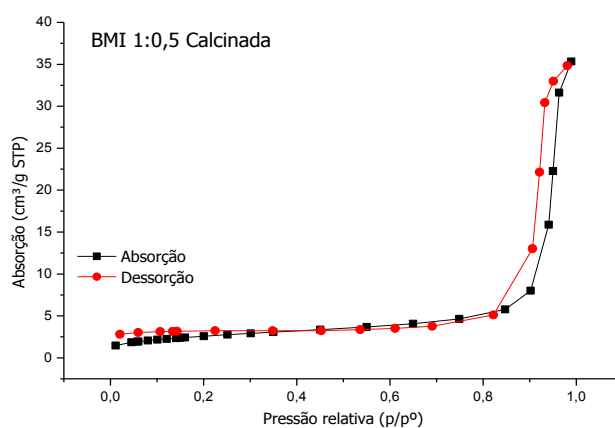
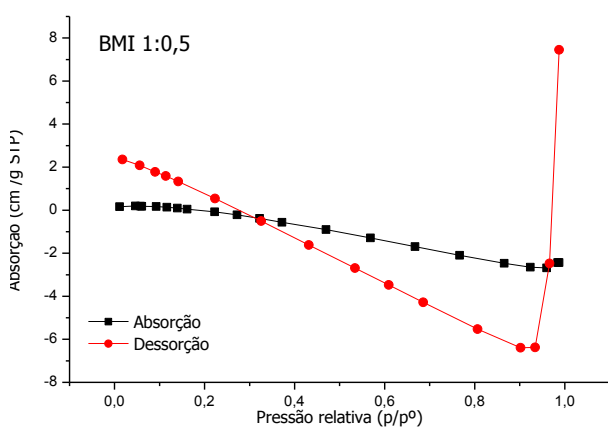
5.2.4 Área Superficial Específica

As áreas superficiais específicas das NPs de Ta₂O₅ foram determinadas pela técnica de adsorção e dessorção de N₂ pelo método BET. A Figura 38 mostra as isotermas de adsorção e dessorção de N₂ das NPs de Ta₂O₅ (como preparadas e calcinadas). A Tabela 3 resume os resultados das áreas superficiais, tamanho de poro e volume de poro para cada amostra.

Tabela 3. Áreas superficiais, tamanho de poro e volume de poro das NPs de Ta₂O₅

	Área (m ² /g)	Tamanho de poro (Å)	Volume de poro - t-plot (cm ³ /g)
BMI 1:0,5 Calcinada	9,36	218	0,000028
BMI 1:0,5	0,35		0,001706
DMI 1:0,5 Calcinada	3,24	116	0,000128
DMI 1:0,5	0,33		0,000185
BMI 1:1 Calcinada	10,25	186	0,000033
BMI 1:1	0,23		0,001753
DMI 1:1 Calcinada	0,30		0,002553
DMI 1:1	0,16		0,001489

Conforme observado na tabela 3, as NPs como preparadas apresentaram valores muito baixos de área superficial e tamanho de poro. Acredita-se que neste caso as partículas estejam envolvidas pelo LI residual, o que provavelmente dificulta a absorção de N₂ pelas NPs. No entanto, as NPs tratadas termicamente exibiram uma baixa área superficial, que pode ser atribuído ao crescimento dos tamanhos de grão dos nanocristais (não observados por DRX), levando a um colapso e coalescência dos microporos, reduzindo drasticamente a adsorção de N₂ na superfície.⁶⁰



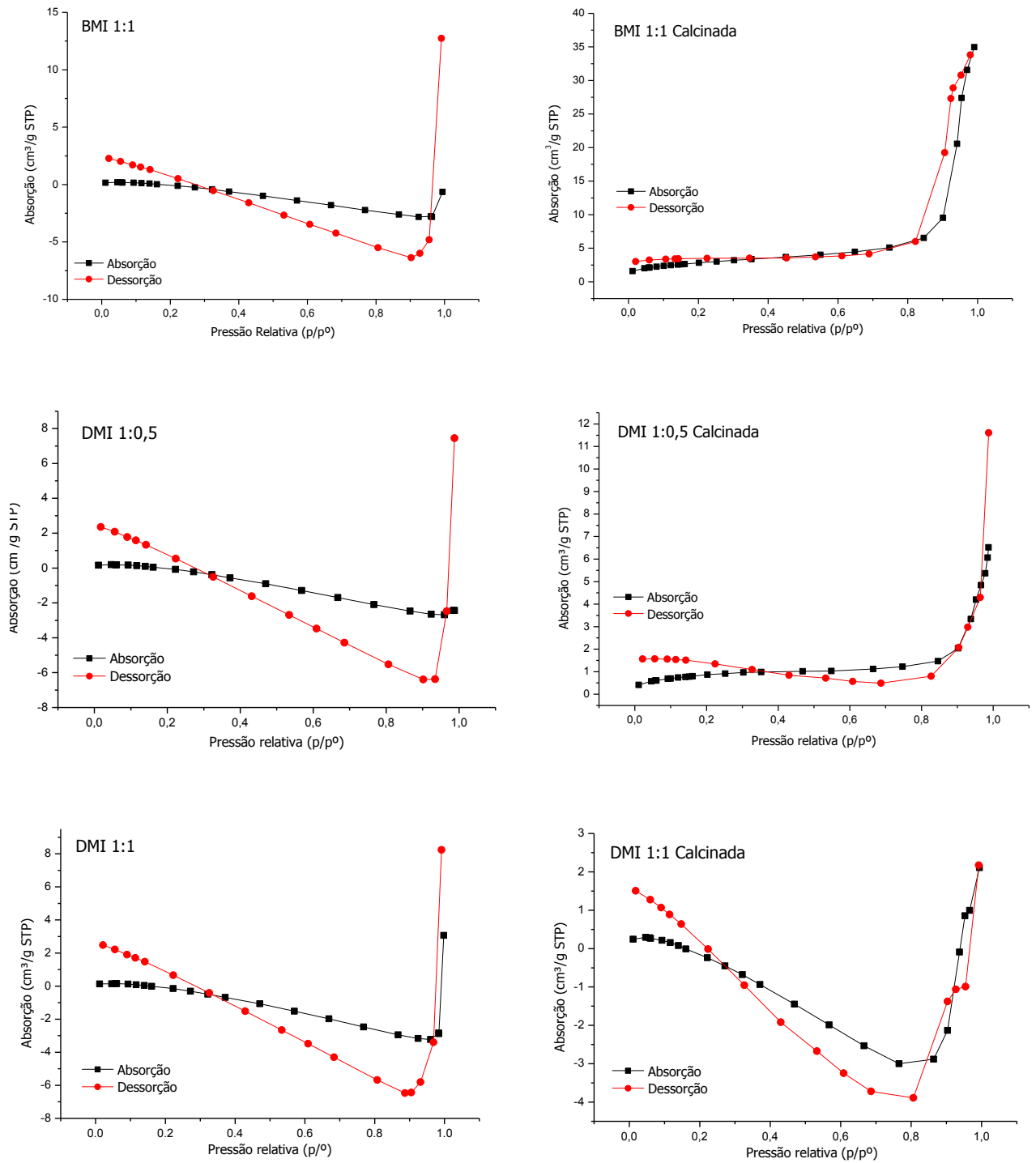


Figura 38. Isothermas de adsorção e dessorção de N₂ das NPs.

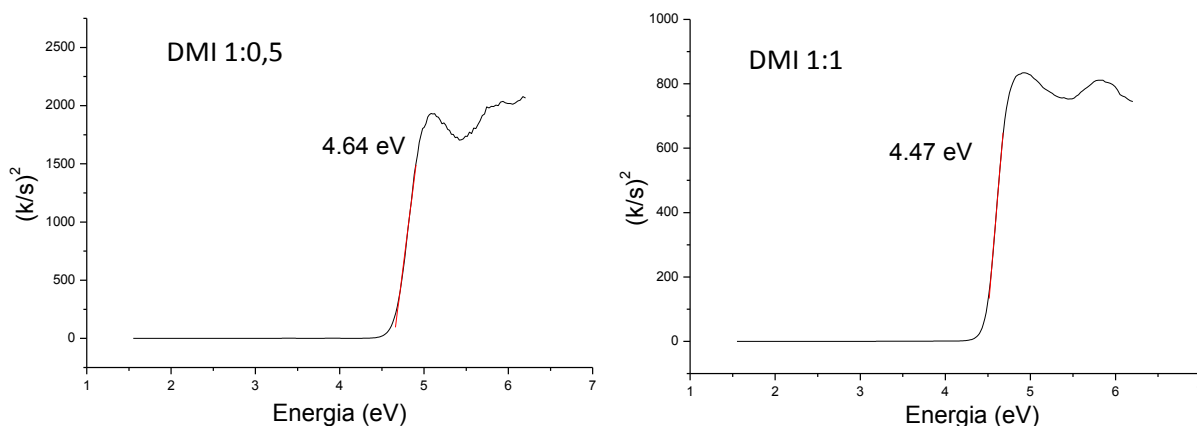
5.2.5 Caracterização por espectroscopia de Ultravioleta-visível

A estrutura eletrônica de um semicondutor consiste de bandas de valência (BV) e condução (BC) separadas por uma banda proibida, a qual constitui o *band gap* (E_g). Quando

semicondutores são excitados por fótons com energia igual ou superior ao seu *band gap*, os elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução. Com objetivo de quantificar o *band gap* das NPs de Ta₂O₅ foram realizadas medidas de espectroscopia de reflectância difusa na região UV-Vis. Os *gaps* de absorção foram calculados a partir da função de Kubelka-Munk representado pela equação 8:

$$(\alpha/S) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (8)$$

Onde R é a reflectância num específico comprimento de onda, α e S são os coeficientes de absorção e de dispersão. O coeficiente S foi assumido como sendo comprimento de onda independente do tamanho das nanopartículas, pois a amostra tem uma boa homogeneidade no tamanho das NPs⁶¹. Os valores do *band gap* (E_g)⁶² foram obtidos pela extrapolação da regressão linear com a interseção da curva $(\alpha/S)2$ vs $h\nu$ (Figura 39). Os valores em torno de 4,0 eV observados para as energias de *band gap* das NPs de Ta₂O₅ está em bom acordo com a literatura.²⁴ Pelos valores de gap verifica-se que as NPs são ativas cataliticamente apenas na faixa do ultravioleta do espectro solar.



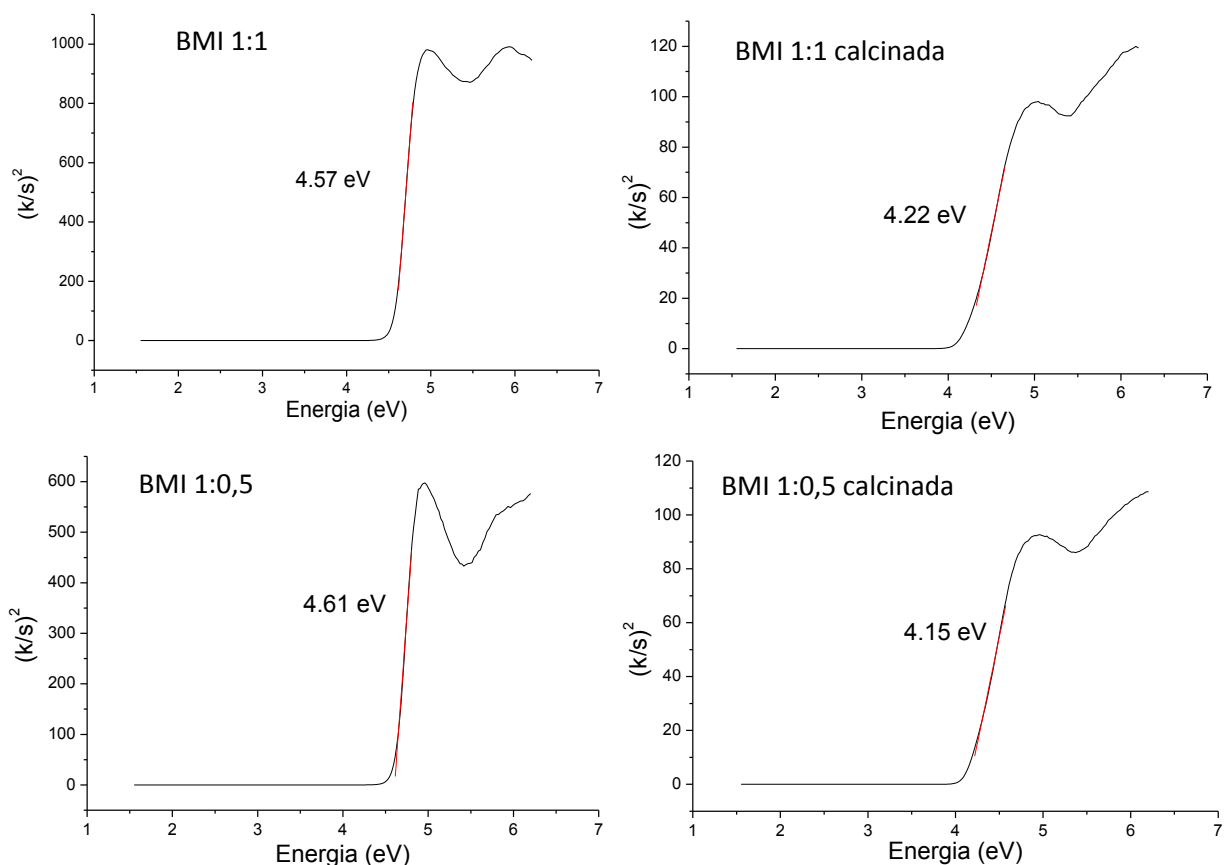
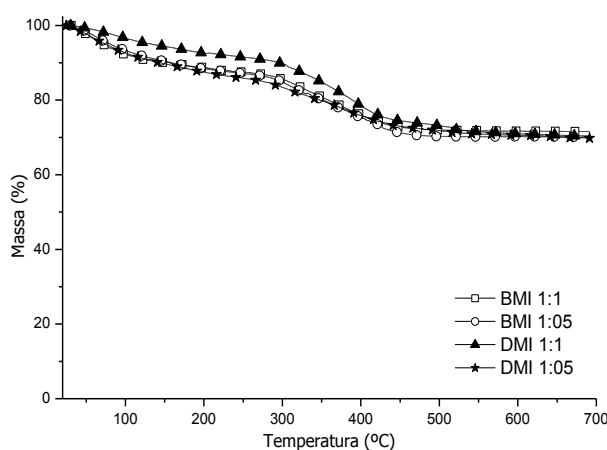


Figura 39. Espectros de reflectância difusa UV-Vis e valores dos *band gaps* das amostras de NPs de Ta₂O₅.

5.2.6 Caracterização por Análise Termogravimétrica (TGA)

Conforme já evidenciado a presença de LI nas amostras como preparadas pelas técnicas de MEV, MET e XPS, analisou-se as amostras como preparadas por termogravimetria (Figura 40). Pode-se observar uma perda de massa de 18,3% na amostra BMI 1:0,5, 17,2% na amostra BMI 1:1, 17,7 % na amostra DMI 1:0,5 e 22,2 % na amostra DMI 1:1. Para determinar a porcentagem da perda de massa em gramas, considerou-se a perda de massa relativa de 200°C até 700°C. Por TGA confirmou-se a presença em porcentagens significativas de LI nas amostras como preparadas.



Amostra	% LI
BMI 1:0,5	18,3
BMI 1:1	17,2
DMI 1:0,5	17,7
DMI 1:1	22,2

Figura 40. Análise termogravimétrica das amostras de Ta₂O₅ como preparadas.

5.3 Fotogeração de hidrogênio

Foram testadas as propriedades fotocatalíticas das amostras de NPs de Ta₂O₅ para a produção fotoquímica de H₂ a partir da redução da água, em triplicata. Quando iluminadas com a radiação UV da lâmpada de Xe/Hg, todas as amostras mostraram um aumento da quantidade de H₂ em função do tempo.

5.3.1 Efeito da concentração de semicondutor

Em trabalhos preliminares realizou-se a síntese de NPs de Ta₂O₅ em BMI.NTf₂ a partir da hidrólise de TaCl₅ disperso no LI (resultados não apresentados). Estas amostras foram utilizadas para a otimização do sistema. A fim de avaliarmos o efeito da concentração das NPs de Ta₂O₅ na fotogeração de H₂ partiu-se da condição de concentração de etanol de 25%. O volume total da reação foi de 8 mL, usando sempre o valor fixo de 2 mL de etanol. No início da reação, as soluções contendo água destilada e as NPs de Ta₂O₅ foram homogeneizadas em ultrassom por 30

min. Em seguida, adicionou-se o etanol até o volume de 8 mL, e a mistura foi degaseificada com ciclos vácuo/argônio. Foi realizada uma varredura nas seguintes concentrações massa/volume: 0,25, 0,5, 1,0, 1,5 mg/mL. A solução foi suspensa por agitação magnética durante toda a reação fotocatalítica. A Figura 41 exibe as curvas de evolução de H_2/g de Ta_2O_5 em função do tempo de fotólise das soluções aquosas utilizando-se diferentes concentrações de Ta_2O_5 .

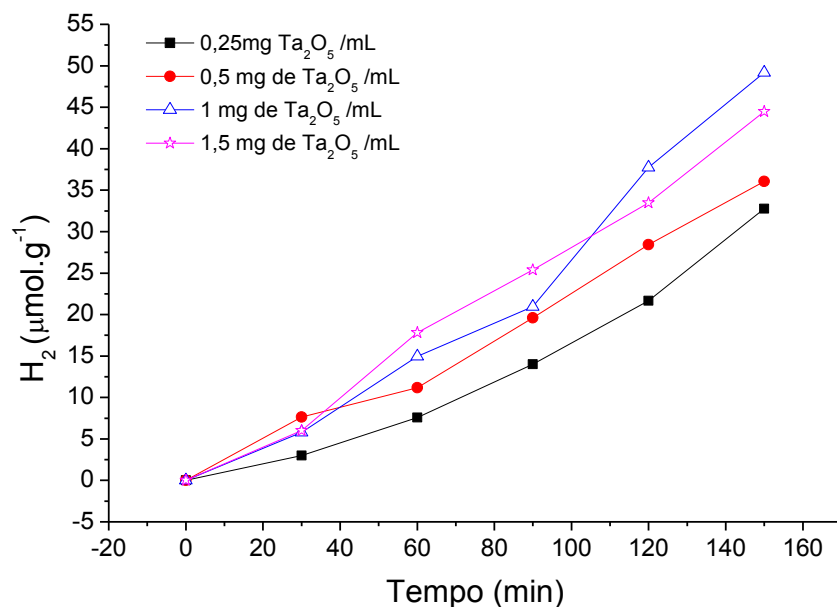


Figura 41. Curvas de evolução de H_2 em função do tempo de fotólise das soluções aquosas.

É possível observar que a curva cresce com o aumento da concentração de NPs. A taxa na produção de H_2 atingiu um máximo na produção para o valor de 1,0 mg/mL correspondente a $19,8 \mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$. Ao aumentar a concentração para 1,5 mg/mL, a taxa de produção de H_2 foi reduzida, o que pode ser atribuído à redução do caminho ótico da luz no reator, pois uma elevada concentração de NPs faz com que apenas uma parte do material absorva a luz ou ainda, a alta concentração de NPs pode agir como agentes espalhadores de luz, o que causaria a redução da atividade fotocatalítica.

5.3.2 Efeito da concentração de etanol

Para avaliar o efeito da concentração de etanol na fotogerção de H_2 partiu-se da condição de concentração de NPs de Ta_2O_5 preparadas em BMI.NTf₂ que resultou na maior produção de hidrogênio (1 mg/mL). As concentrações de etanol avaliadas foram: 0, 25, 50 e 75%. O gráfico da Figura 42 mostra os resultados das taxas de H_2 fotogerados durante 150 minutos de irradiação

para diferentes concentrações de etanol. Para os primeiros 30 minutos de reação uma concentração de etanol de 50% aumentou a produção de H₂. Entretanto, ao longo da reação percebe-se que a concentração de etanol para a maior taxa de produção de H₂ foi de 25 %, resultando em 23,6 μmols H₂.h⁻¹.g⁻¹.

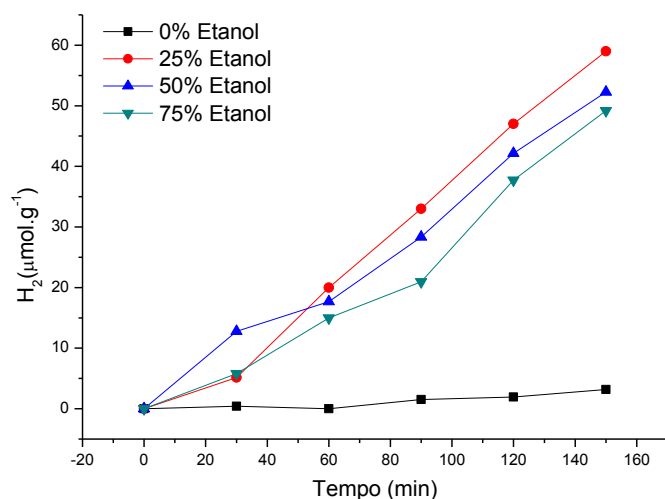


Figura 42. Evolução de H₂ fotogerado para diferentes concentrações de etanol.

Analisou-se também a reação na ausência de etanol, bem como os gases gerados nos sistemas com e sem etanol (Figura 43). A adição de etanol como agente sacrifício fez aumentar em 19 vezes (23,6 μmol H₂.h⁻¹.g⁻¹) a produção de H₂ em 2,5 h quando comparado com a amostra sem etanol. Na presença de etanol a quantidade fotogerada de CH₄ foi superior comparado à água pura, porém as quantidades de CO e CO₂ foram superiores quando utilizado apenas água, devido possivelmente à fotodegradação do LI.

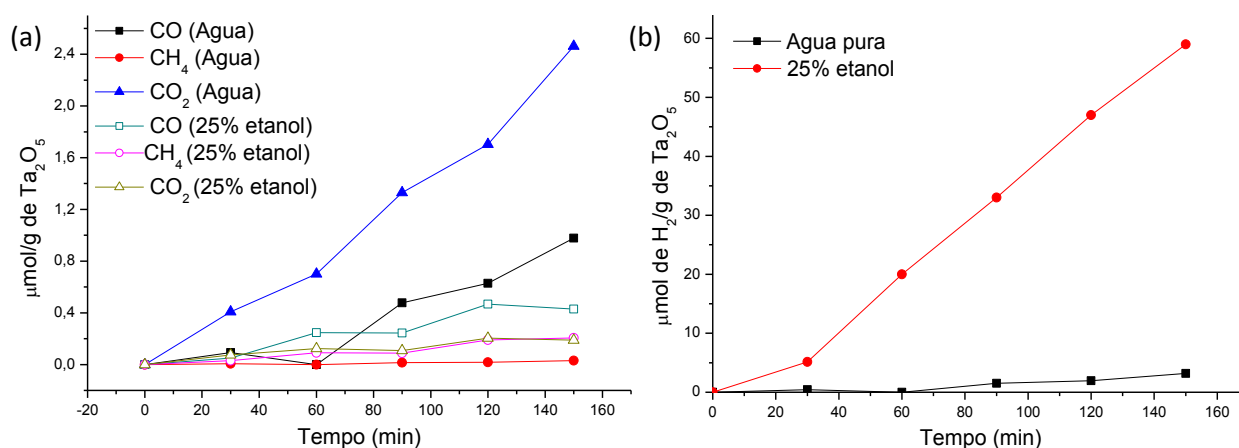


Figura 43. (a) Evolução dos gases minoritários CO, CO₂ e CH₄ e (b) evolução da fotogeração de H₂. Nos gráficos a comparação da fotólise em água pura e em solução aquosa com 25% de etanol.

5.3.3 Efeito do LI e da quantidade de água utilizada na síntese das NPs de Ta₂O₅

O efeito do LI empregado na síntese das NPs de Ta₂O₅ foi estudado na reação de fotoprodução de H₂ utilizando os parâmetros pré-estabelecidos com uma solução de 25 % de etanol e concentração de catalisador de 1,0 mg/mL. Além disso, verificou-se também a influência da utilização de diferentes quantidades de água no processo de síntese das NPs de Ta₂O₅. A Figura 44 mostra a evolução de H₂ gerado pelas NPs de Ta₂O₅ sintetizadas com diferentes LIs e quantidades de água. A influência da cadeia lateral do cátion imidazólio foi verificada na síntese das NPs de Ta₂O₅, onde se observou que com o LI de maior cadeia lateral (DMI.TaCl₆), as NPs formadas apresentaram uma maior produção de H₂. Este fato pode ser devido ao menor tamanho das NPs sintetizadas com este LI. Neste contexto, a utilização de apenas 50% da quantidade estequiométrica de água (n=2,5) gerou NPs menores as quais foram mais eficientes na reação de *water splitting*, produzindo uma maior quantidade de H₂ (7,2 mmol H₂.h⁻¹.g⁻¹).

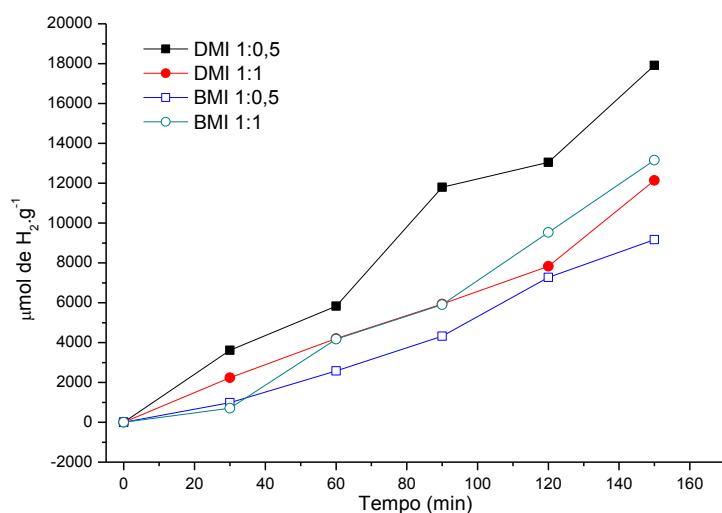


Figura 44. Evolução de H₂ gerado pelas NPs de Ta₂O₅ sintetizadas com diferentes LIs e quantidades de água.

5.3.4 Efeito do tratamento térmico nas NPs na Fotogeração de H₂

As NPs de Ta₂O₅ submetidas ao processo de calcinação foram testadas na fotogeração de H₂ (solução aquosa contendo 25 % de etanol, concentração de catalisador: 1 mg/mL). Para cada

amostra foram realizadas reações em triplicata para uma melhor reprodutividade do sistema. A Figura 45 apresenta os gráficos da evolução de gás H₂ comparando as amostras de NPs como preparadas e as calcinadas.

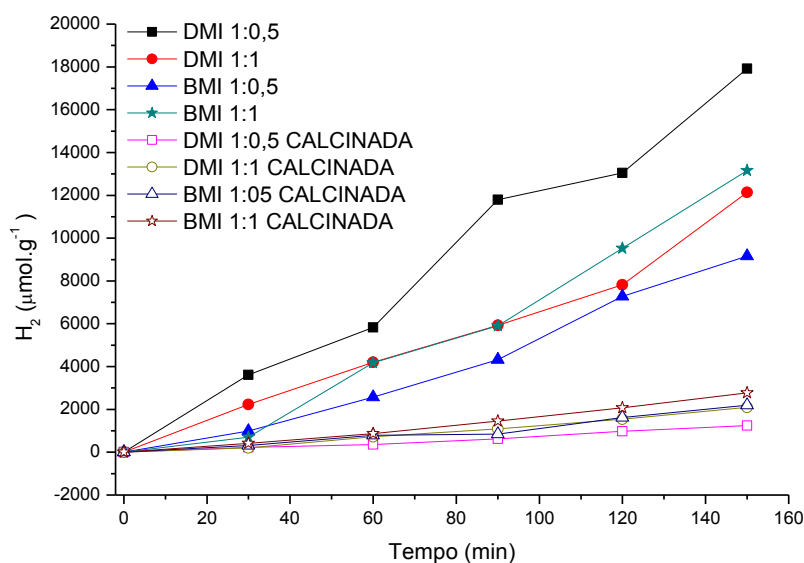


Figura 45. Fotogeração de H₂ das amostras como preparadas e calcinadas.

É possível observar que ocorreu uma diminuição drástica na produção de hidrogênio nas reações catalisadas pelas amostras tratadas termicamente. Como já discutido anteriormente, isto pode estar relacionado com a agregação do material e formação de partículas maiores de Ta₂O₅⁶⁰, devido à degradação do LI após a calcinação.

5.3.5 Eficiência quântica

A determinação de uma eficiência quântica aparente é uma forma de comparar diferentes sistemas com condições experimentais diversas, pois a atividade fotocatalítica de um semiconductor depende das condições experimentais, como por exemplo, a potência da fonte de luz ou a geometria do reator fotocatalítico.²⁴ A eficiência quântica para a fotogeração de H₂ é determinada pela razão entre a taxa efetiva da fotogeração de H₂ pela intensidade do fluxo de fótons emitidos pela fonte de iluminação. A intensidade do fluxo de fótons pode ser medida por um espectrofotômetro ou pela técnica de actinometria.^{63,64} Neste trabalho, a intensidade do fluxo de fótons do simulador solar foi determinada usando a técnica de actinometria do ferrioxilato de potássio,^{57,65} no início e no fim do experimento da fotogeração de H₂ como descrito na seção 4.5.13. A absorbância da solução actimétrica de ferrioxilato de potássio após ser irradiada por

60 s no início do experimento foi de 0.223 u.a. O rendimento quântico actinômetro (\emptyset) da fotodecomposição de Fe^{3+} para Fe^{2+} no comprimento de onda 254 nm foi assumido como 1,21 (moléculas de Fe^{2+} /quanta)⁶⁴. Usando a equação 9 determinou-se a intensidade do fluxo de fótons da lâmpada com um filtro de 254 nm,

$$N_{fótons} = \frac{d[Fe^{2+}]/dt}{\emptyset} = \frac{Abs_{(254nm)} \cdot V_2 \cdot V_3}{\emptyset \cdot V_1 \cdot l \cdot t} = 4,75 \cdot 10^{-9} \quad (9)$$

Para determinar a eficiência quântica aparente (ϕ_{ap}) utilizou-se a amostra DMI 1:1. Para isso, foi empregada uma solução fotocatalítica de 25 % de etanol com concentração de NPs de 1,0 mg/mL. Essa solução foi irradiada por 85 minutos. Após esse tempo de fotólise, a amostra produziu $0,984 \cdot 10^{-6}$ mol de H_2 ($1,93 \cdot 10^{-10}$ mol.s⁻¹). A eficiência quântica aparente, equação 10, foi determinada pela razão entre o número moléculas de H_2 fotogeradas e a intensidade do fluxo de fótons da fonte de iluminação determinados pela actinometria.

$$\phi_{ap} = \frac{2N_{mols}(mol.s^{-1})}{N_{fótons}(einstein.s^{-1})} = \frac{2 \times 1,93 \cdot 10^{-10}}{4,75 \cdot 10^{-9}} = 0,08126 = 8,13\% \quad (10)$$

Portanto, o resultado da eficiência quântica aparente para a fotogeração de H_2 para as NPs DMI 1:1 numa solução aquosa de 25 % de etanol foi de 8,13%. O mesmo procedimento foi realizado para a amostra DMI 1:0,5. Essa solução foi irradiada por 45 minutos. Após esse tempo de fotólise, a amostra produziu $1,119 \cdot 10^{-6}$ mol de H_2 ($4,144 \cdot 10^{-10}$ mol.s⁻¹). A eficiência quântica aparente foi determinada como sendo:

$$\phi_{ap} = \frac{2N_{mols}(mol.s^{-1})}{N_{fótons}(einstein.s^{-1})} = \frac{2 \times 4,144 \cdot 10^{-10}}{4,75 \cdot 10^{-9}} = 0,1745 = 17,45\% \quad (11)$$

O resultado da eficiência quântica aparente para a fotogeração de H_2 para as NPs DMI 1:0,5 numa solução aquosa de 25 % de etanol foi de 17,45%.

5.3.6 Efeito do co-catalisador de Platina

Com o objetivo de aumentar a atividade fotocatalítica das NPs de Ta_2O_5 , foram depositadas NPs de Pt sobre a superfície das NPs de Ta_2O_5 pelo método de *sputtering*. A Figura 46 mostra a evolução de H_2 fotogerado pelas NPs de Ta_2O_5 decoradas com NPs de Pt.

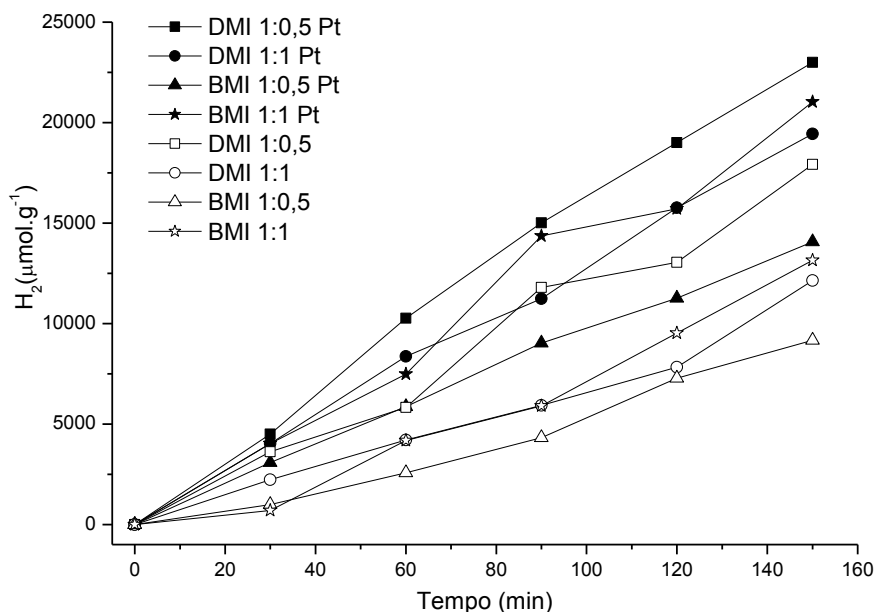
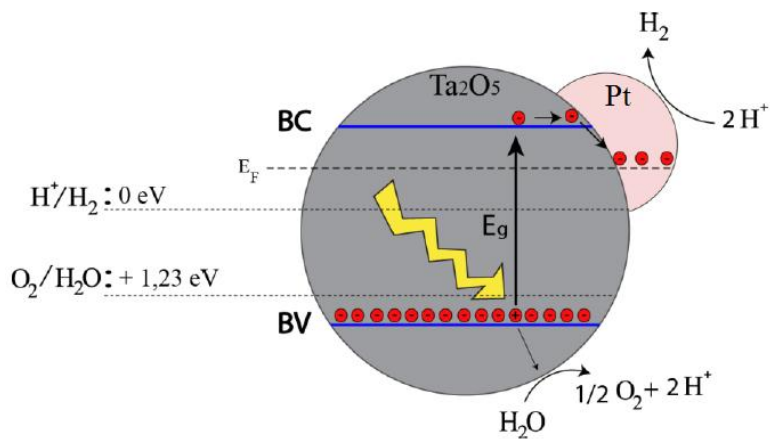


Figura 46. Evolução de H₂ fotogerado por NPs de Ta₂O₅ e por NPs Ta₂O₅ decoradas com NPs de Pt.

Para a amostra DMI 1:0,5 Pt observa-se um aumento de 30% na produção de H₂ (9,2 mmol H₂.h⁻¹.g⁻¹) comparado a amostra sem NPs de Pt. Com a adição das NPs de Pt ao Ta₂O₅, os elétrons fotogerados na superfície do semiconductor migram para a superfície do co-catalisador Pt ficando “aprisionados”, ou seja, aumentando o tempo de vida do par elétron/lacuna. Esse fato ocorre devido ao nível de energia de Fermi⁵⁰ da Pt estar mais abaixo que o das NPs de Ta₂O₅ como ilustrado no Esquema 11.



Esquema 11. Migração de elétrons fotogerados para as NPs de Pt durante o processo de produção de H₂²⁴.

É importante mencionar que nas reações de fotogeração de hidrogênio ocorre a formação minoritária de gases, tais como CO, CH₄ e CO₂. Na Tabela 4 são apresentadas as quantidades dos gases produzidos nas reações de *water splitting* catalisadas pelas NPs de Ta₂O₅.

Tabela 4.Quantidades dos gases fotogerados durante as reações de *water splitting* catalisadas pelas NPs de Ta₂O₅ após 2,5 h

Amostra Ta₂O₅	H₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	CO ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	CH₄ ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)	CO₂ ($\mu\text{mol.g}^{-1}.\text{h}^{-1}$)
DMI 1:0,5	7200	0,24	0,28	0,16
DMI 1:1	4900	0,44	0,28	0,18
BMI 1:0,5	3700	0,44	0,22	0,16
BMI 1:1	5300	0,44	0,36	0,16
DMI 1:0,5 Calcinada	500	0,07	0,08	0,06
DMI 1:1 Calcinada	840	0,06	0,10	0,06
BMI 1:0,5 Calcinada	880	0,12	0,20	0,08
BMI 1:1 Calcinada	1110	0,12	0,08	0,06
DMI 1:0,5 Pt	9200	0,20	1,00	0,64
DMI 1:1 Pt	7800	0,08	0,52	0,48
BMI 1:0,5 Pt	5900	0,12	0,44	0,40
BMI 1:1 Pt	8400	0,12	0,60	0,40

6 CONCLUSÕES

Por meio deste trabalho foi possível mostrar uma nova rota para a síntese de NPs de Ta₂O₅ a partir dos LIs hexaclorotantalato de 1-n-butil-3-metilimidazólio e do hexaclorotantalato de 1-n-decil-3-metilimidazólio. Esta rota visa utilizar LIs como agentes precursores e estabilizantes para a formação de espécies nanométricas de Ta₂O₅. Através de MET e MEV foi possível confirmar a presença de NPs e avaliar sua morfologia e composição. As NPs apresentaram uma morfologia esférica com tamanhos dependendo do tipo de LI e da quantidade de água empregados no processo de síntese. Ainda, por MET verificou-se que as NPs de Ta₂O₅ são cristalinas na forma ortorrômbica, embora as análises de DRX tenham mostrado um material aparentemente amorfo. Este fato pode estar relacionado à presença de LI na superfície das NPs, o qual estaria impedindo a observação do aspecto cristalino do material por DRX. As NPs obtidas após calcinação são também cristalinas na forma ortorrômbica, porém um alto grau de aglomeração e formação de partículas maiores pôde ser observado, devido possivelmente à decomposição do LI que atuava como agente estabilizante das NPs. A porcentagem em massa de LI presente nas NPs de Ta₂O₅ como preparadas foi determinada por análise termogravimétrica. Através da espectroscopia de reflectância difusa foi possível calcular os *band gaps* das NPs como preparadas e calcinadas. Os valores encontrados coincidiram com os descritos na literatura.

As melhores condições reacionais obtidas, para o sistema com NPs de Ta₂O₅ sintetizadas em BMI.Ntf₂, na fotogeração de H₂ foram com a concentração de catalisador de 1,0 mg/mL e agente de sacrifício de 25 %. Uma solução de NPs de Ta₂O₅ e água pura resultou numa taxa de produção de H₂ igual a 1,22 μmol H₂.h⁻¹.g⁻¹. A utilização de etanol como agente de sacrifício fez aumentar em 19 vezes a taxa de fotoprodução de H₂. A formação de produtos a base de carbono como CO, CO₂, CH₄, C₂H₄ e C₂H₆ ficaram apenas em torno 0,02%. A melhor eficiência quântica aparente para a fotogeração de H₂ foi obtida para as NPs DMI 1:0,5 (17,45 %) numa solução aquosa de 25 % de etanol. A técnica de *sputtering* se mostrou eficiente para a formação de NPs de Pt sobre a superfície das NPs dos semicondutores de Ta₂O₅. O carregamento de NPs de Pt sobre a superfície das NPs fez aumentar a taxa na produção de H₂ em 30 %. A amostra DMI 1:0,5 Pt como preparada apresentou uma maior atividade fotocatalítica entre todos os sistemas testados (9,2 mmol H₂.h⁻¹.g⁻¹).

Com os resultados preliminares deste trabalho foi possível observar a promissora síntese de NPs de Ta₂O₅ em LIs e sua aplicação em fotocatalise. De fato, as NPs de Ta₂O₅ atuaram como eficientes e promissores fotocatalisadores para a produção de H₂ com uma elevada taxa de

fotoprodução. Devido à considerável pureza do H_2 fotogerado, esse processo pode ser utilizado para produção de H_2 visando o abastecimento de uma célula a combustível. Uma perspectiva futura é a síntese de nitretos ou oxinitretos de tântalo, como Ta_3N_5 e $TaON$, que absorvem luz visível e assim alcançam uma maior faixa de absorção do espectro solar.

Capítulo 2

1 INTRODUÇÃO

A síntese de compostos fluorescentes derivados da 2,1,3-benzotiadiazola (BTD), Figura 47, tem chamado a atenção devido ao abrangente campo de utilização destas moléculas. Estas se caracterizam por apresentarem uma intensa emissão de fluorescência com um grande deslocamento de Stokes, o que lhes confere propriedades físico-químicas que tornam-as altamente atrativas do ponto de vista sintético, tecnológico e biológico, devido a grande estabilidade térmica e fotofísica.⁶⁶ Derivados BTD bem como polímeros luminescentes contendo a unidade BTD foram sintetizados e aplicados com sucesso em tecnologia de luz tais como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs), células solares, cristais líquidos, corantes, células fotovoltaicas, transporte de cargas, fios moleculares e outros.

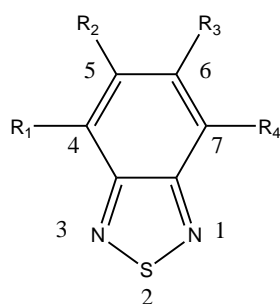
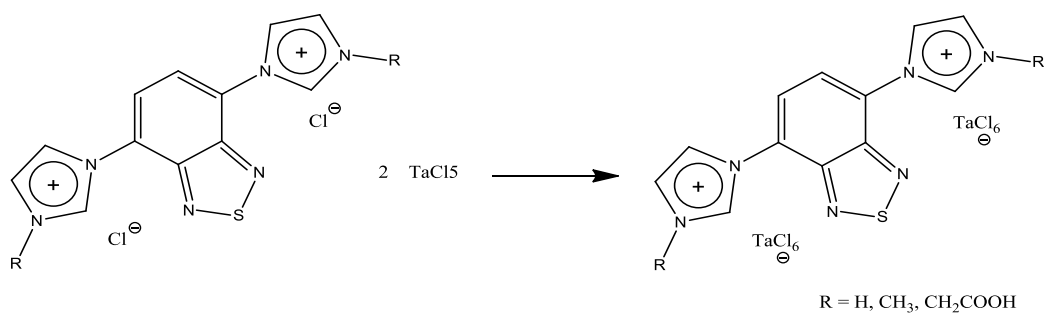


Figura 47. O núcleo 2,1,3-benzotiadiazola (BTD)

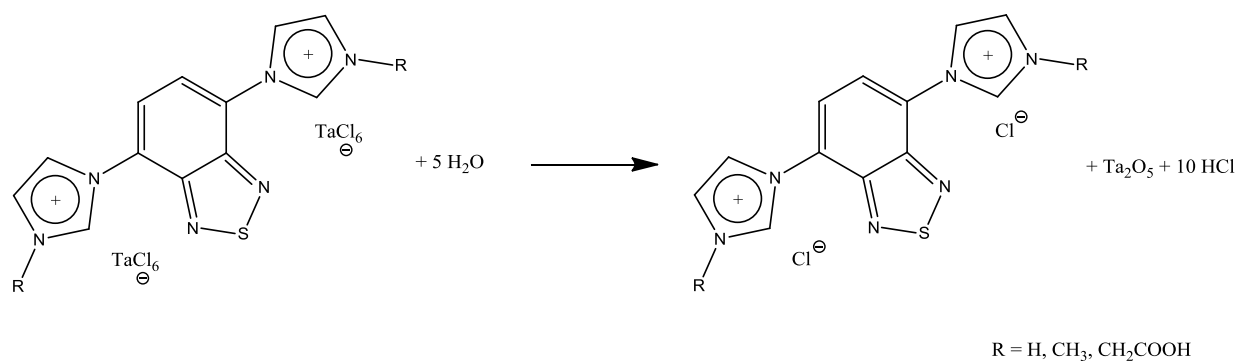
Pensando nestas propriedades, os novos compostos derivados da BTD, que apresentam boa estabilidade térmica e eletroquímica em processos de transferência de carga, foram sintetizados com a finalidade de produzir Hexaclorotantalato de R-4,7-bisimidazólio-2,1,3-benzotiadiazola (esquema 12) visando sua posterior aplicação no processo de *water splitting*.



Esquema 12. Síntese do Hexaclorotantalato de R-4,7-bisimidazólio-2,1,3-benzotiadiazola

Com o objetivo de aumentar a fotogeração de hidrogênio, sintetizou-se os compostos com o núcleo BTB baseando-se na habilidade destes materiais sensibilizadores de absorverem luz visível, gerando elétrons excitados que são transferidos para o semicondutor. Neste processo, a luz incidente quando absorvida pelo sensibilizador promove elétrons de seu HOMO para o LUMO, transferindo-os para a banda de condução do semicondutor. Os elétrons então movem-se em direção à superfície do semicondutor onde ocorrerá a redução do H^+ e a produção de H_2 .

A síntese do óxido de tântalo a partir da hidrólise dos sais hexaclorotantalatos contendo o núcleo BTB (Esquema 13) visa a adsorção das espécies BTB residuais na superfície do Ta_2O_5 para que ocorra a transferência de elétrons entre o sensibilizador e o semicondutor; contudo é necessário um alinhamento que permite estas transferências sobre os níveis energéticos de cada componente (HOMO, LUMO, Banda de Valência e Banda de Condução) uma vez que o processo de transferência de elétrons ocorre através de múltiplas etapas de transferência.



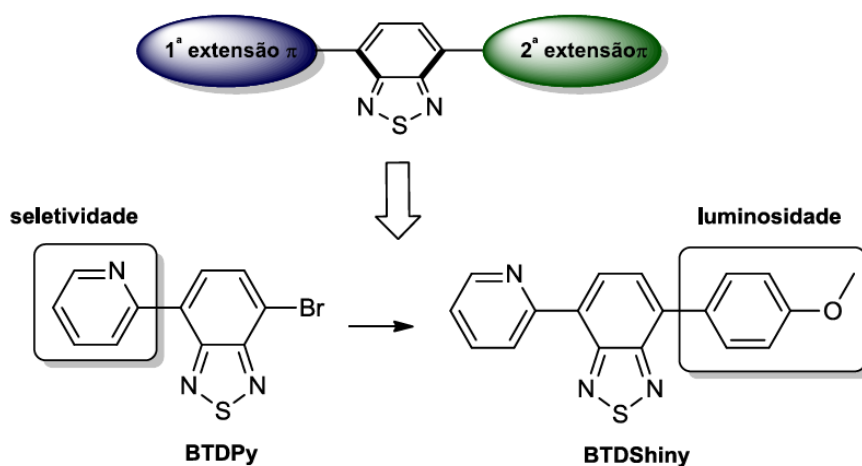
Esquema 13. Síntese do óxido de tântalo através da hidrólise do hexaclorotantalato de R-4,7-bisimidazólio-2,1,3-benzotriazolium.

Porém, não se observou um aumento na fotogeração de hidrogênio nos sistemas BTB/ Ta_2O_5 em soluções aquosas (25 % v/v etanol). Isto pode ser explicado devido ao desalinhamento dos níveis energéticos, uma vez que desfavorece a injeção efetiva de elétrons do LUMO do sensibilizador para a banda de condução do Ta_2O_5 , o que acarreta uma baixa fotogeração de hidrogênio.

A produção de sondas fluorescentes é um exemplo de aplicação que vem sendo utilizado em métodos analíticos de alta sensibilidade e especificidade. Nestes procedimentos, a interação entre o substrato fluorescente e uma macromolécula biológica ganha destaque. O princípio da técnica constitui-se na excitação por radiação ultravioleta e posterior detecção da luz emitida pela molécula de corante ligada ao grupo específico da molécula. Um fluoróforo biológico eficaz deve apresentar uma boa intensidade de luminescência e um espectro de emissão livre de

interferentes. Um grande deslocamento de Stokes é uma característica importante para uma sonda biológica, pois permite uma melhor separação entre a luz inerente e a luz dispersa pela amostra.⁶⁷

Novos derivados BTDs foram sintetizados e testados como marcadores celulares seletivos.^{68,69} Com o objetivo de estudar o efeito que as substituições nas posições 4 e 7 teriam sobre sua seletividade e luminosidade, foi relatado em um trabalho realizado em 2012⁶⁸ que uma das substituições seria responsável pela seletividade dentro da célula e que a segunda substituição seria responsável pela luminosidade (por meio do efeito “*light up*”) do composto. Foi testado o composto monossustituído **BTDPy**, que se mostrou seletivo para mitocôndrias, contudo com sinal luminoso pouco intenso. Em busca de uma otimização na intensidade, foi sintetizado o composto chamado **BTDShiny**, que possui um grupo elétron doador em sua estrutura. Essas duas estruturas citadas são representadas no Esquema 14. Esse novo composto fluorescente continuou apresentando seletividade para mitocôndrias, porém o sinal luminoso foi mais intenso.



Esquema 14. Compostos utilizados para o estudo da arquitetura molecular de novos marcadores derivados do núcleo BTD.⁶⁸

A busca por sondas fluorescentes celulares mais eficientes e seletivas é um assunto de grande interesse na bioquímica moderna. Recentemente, o principal alvo de estudos é a melhoria na seletividade dessas sondas, para que sejam capazes de marcar apenas partes específicas da célula, como o núcleo da célula, mitocôndrias, lipídios, proteínas e lisossomos.

Os lisossomos são organelas celulares que têm como função a degradação de partículas vindas do meio extra-celular, assim como a reciclagem de outras organelas e componentes celulares envelhecidos. Seu objetivo é cumprido através da digestão intracelular controlada de macromoléculas, catalisada por enzimas hidrolíticas. Todas essas enzimas possuem atividade

ótima em pH ácido o qual é mantido com eficiência no interior do lisossomo. Os lisossomos são caracterizados, não só por seu conteúdo enzimático, como por sua membrana envoltória única dentre as organelas: proteínas transportadoras contidas nessa membrana, permitem que os produtos finais da digestão de macromoléculas transitem para o citosol onde serão excretados ou reutilizados pela célula. Desta forma, as técnicas de coloração aplicadas aos lisossomos estão em constante desenvolvimento, devido à importância fisiológica dessa organela.⁷⁰

Neste contexto desenvolver novos estudos, novos derivados de BTB e aproveitar a potencialidade e a versatilidade intrínseca destes compostos torna-se altamente promissor, sendo este o objetivo deste presente trabalho, estando os objetivos específicos descritos a seguir.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Sintetizar e caracterizar novas moléculas fluorescentes simétricas com conjugação π -estendida derivadas do núcleo BTB com potencial para aplicação biológica em experimentos de imageamento celular.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Sintetizar, purificar e caracterizar a 4,7-bisimidazólio -2,1,3benzotiadiazola (BTBIm) e derivados;
- ✓ Caracterizar o comportamento fotofísico das BTBIm em diferentes solventes;
- ✓ Aplicar a BTBIm e derivados em imageamento celular.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As propriedades fotofísicas de uma molécula são determinadas pela natureza e energia de seus estados eletronicamente excitados. Quando a ação da radiação provoca modificações na estrutura eletrônica de uma molécula, é sinal de que um processo de absorção ocorreu. A absorção de radiação ultravioleta e visível por uma molécula é o resultado de uma transição eletrônica, ou seja, o elétron que absorve essa radiação passa do estado fundamental para outro de maior energia (estado excitado). Essa ciência é estudada pela espectroscopia eletrônica.

Quando uma molécula é excitada, o estado em que ela se encontra é energeticamente instável com relação ao seu estado fundamental. Se a molécula não sofrer rearranjo ou se fragmentar (processo químico), ela de alguma forma perderá energia para retornar ao estado fundamental (processo físico). Há diferentes possibilidades físicas para a desexcitação dessa molécula. Alguns processos poderão ser mais favorecidos que outros, dependendo do tipo de molécula, da natureza dos estados excitados envolvidos no processo e do solvente presente no meio reacional. Esses caminhos são classificados como: processos radiativos e não-radiativos.

Os processos radiativos geralmente são classificados como fenômenos de luminescência através dos quais os estados excitados decaem ao estado fundamental, com a emissão de radiação eletromagnética menor do que a absorvida. O fenômeno da luminescência pode ser formalmente dividido em fosforescência e fluorescência.

O processo de fluorescência parte do pressuposto de que no estado excitado, o elétron preserva a multiplicidade de spin do estado fundamental, dessa forma obedecendo uma das regras de seleção e promovendo uma transição permitida. Isso permite que o seu retorno ao estado fundamental ocorra rapidamente, com a emissão de um fóton. A velocidade de fluorescência é tipicamente da ordem de 10^8 s^{-1} , com tempo de vida entre 1 e 10^2 ns .

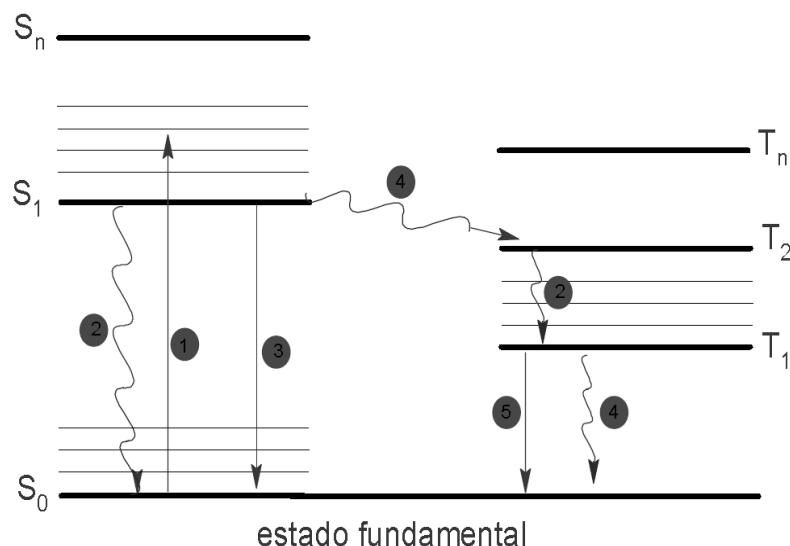


Figura 48. Diagrama de Jablonski: Os processos foto-físicos são representados por (1) Absorção de radiação, (2) Conversão Interna (IC), (3) Fluorescência (F), (4) Cruzamento entre Sistemas (ISC) e (5) Fosforescência (P).

No diagrama de Jablonski, na Figura 48, os estados eletrônicos singlete fundamental, primeiro e segundo são descritos por S₀, S₁, S₂, respectivamente. Entre os estados eletrônicos, estão representados os subníveis que representam os estados vibracionais, os quais são desativados por processos de relaxação vibracional. Para os estados tripleto, que possuem a multiplicidade de spin diferente do estado fundamental, a descrição é: T_n, n = 0, 1, 2, ...

As transições eletrônicas entre os estados são indicadas por linhas verticais, ilustrando a natureza quase instantânea da absorção e emissão de luz. A absorção de radiação eletromagnética (1), ocorre em aproximadamente 10⁻¹⁸ s. Assim é possível afirmar, pela aproximação de Bohr Oppenheimer, que o movimento nuclear é nulo se comparado com essa velocidade. Essa transição é chamada de máximo de Franck-Condon (FC), e representa uma transição vertical no diagrama de energia potencial. O máximo de FC corresponde à sobreposição máxima entre a função de onda vibracional do estado fundamental e a função de onda do estado excitado.

Após a excitação eletrônica da molécula para um estado singlete superior, pode ocorrer perda de energia por IC (2) até o estado vibracional fundamental do estado eletrônico excitado. Então caso ocorra ISC é possível o preenchimento do estado tripleto (T_n) (4), desde que E(T_n) ≤ E(S₁) e algumas restrições de simetria orbital sejam obedecidas. Havendo a possibilidade de população do estado tripleto, esse processo ocorre por ISC.

A partir do estado triplete, se $n > 1$, a espécie excitada tende a perder vibracionalmente parte do excesso de energia por IC (2), até atingir o estado T_1 . A partir desse estado, a molécula excitada pode desativar-se para o estado fundamental por dois caminhos: ISC (4) e P(5).

Dependendo do tempo de vida do elétron nos estados S_1 e T_1 , outros processos tais como, transferência de energia, transferência de elétron, podem levar à desativação da molécula ao estado fundamental, ou a transformações químicas, resultando em novas moléculas. Esses são os chamados processos de supressão.

3.1. Efeito do solvente e o deslocamento de stokes

O efeito da interação entre o solvente e uma molécula, sobre o seu espectro eletrônico, é de essencial importância para o seu comportamento fotofísico. Esse efeito é responsável, por exemplo, pelo deslocamento de Stokes ($\Delta\lambda_{ST}$), que é o resultado da acomodação da molécula excitada em virtude da sua solvatação. O cientista (matemático e físico) irlandês Stokes, em 1852, observou que o espectro de fluorescência de uma espécie ocorria, sistematicamente, deslocado com relação ao espectro de absorção. Assim, a espécie fluorescente apresentava um excedente de energia menor que o fornecido pelo fóton no momento da excitação. Com base nas suas observações, Stokes estabeleceu um parâmetro que permite relacionar a solvatação dos estados fundamental e excitado através da diferença dos números de onda dos máximos de absorção e emissão, ou seja, $\Delta\lambda_{ST} = \lambda_{em} - \lambda_{abs}$, o qual foi posteriormente denominado deslocamento de Stokes. Uma causa comum para o deslocamento de Stokes está na rápida relaxação da estrutura para níveis vibracionais abaixo do S_1 . A esse efeito são somados ainda os efeitos de acomodação do solvente frente à espécie excitada, interações específicas entre o solvente e o estado excitado da molécula, possíveis reações químicas a partir do estado excitado, formação de complexos, além da transferência de energia.

3.2. Deslocamento solvatocrômicos

Solvatocromismo é um processo que ocorre em virtude da mudança na posição (e algumas vezes na intensidade) de uma banda de absorção UV-Visível, em função de mudanças na polaridade do meio. Da idéia de solvatocromismo surge o termo deslocamento solvatocrômico, um deslocamento hipsocrômico (para a região do azul), é usualmente chamado de

solvatocromismo negativo. O deslocamento batocrômico (para a região do vermelho) é chamado de solvatocromismo positivo.

Uma transição radiativa (absorção) consiste na passagem da molécula de um estado inicial relaxado para um estado final de Franck-Condon (FC). Quando a molécula é circundada por um solvente ou por uma matriz sólida, cada estado é estabilizado pela liberação da energia de solvatação.

3.3. Sensores fluorescentes

Um sensor é por definição um dispositivo capaz de gerar um sinal como resposta ao interagir com a matéria ou energia. Um sensor fluorescente é, portanto, um dispositivo que emite um sinal fluorescente como resposta. Esses podem ser classificados em dois tipos principais: os quimiossensores e os biossensores.

A arquitetura de um Quimiossensor fluorescente geralmente apresenta três componentes: (i) receptor, que é parte da molécula que interage com o analito; (ii) fluoróforo, que é o responsável pela emissão do sinal luminoso; e (iii) espaçador, que conecta os componentes (i) e (ii) da estrutura (Figura 49).

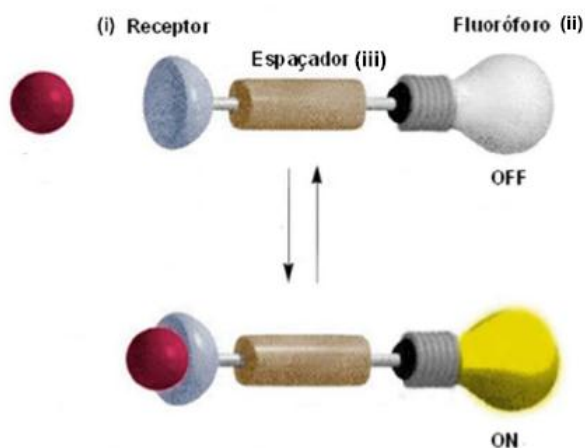


Figura 49. Representação esquemática da arquitetura molecular básica de um Quimiossensor fluorescente.

Para que um composto fluorescente possa dissipar a energia absorvida na forma de luz, ele deve apresentar certas características em sua estrutura que facilitem os processos radiativos. Entre estas características se destacam:⁷¹ rigidez estrutural, planaridade, ligações π -conjugadas e grupos funcionais aromáticos. A Figura 50 apresenta estruturas de alguns compostos orgânicos

que possuem as características desejáveis para a dissipação de energia via mecanismos radiativos e de compostos que possuem a arquitetura empregada em fluoróforos.

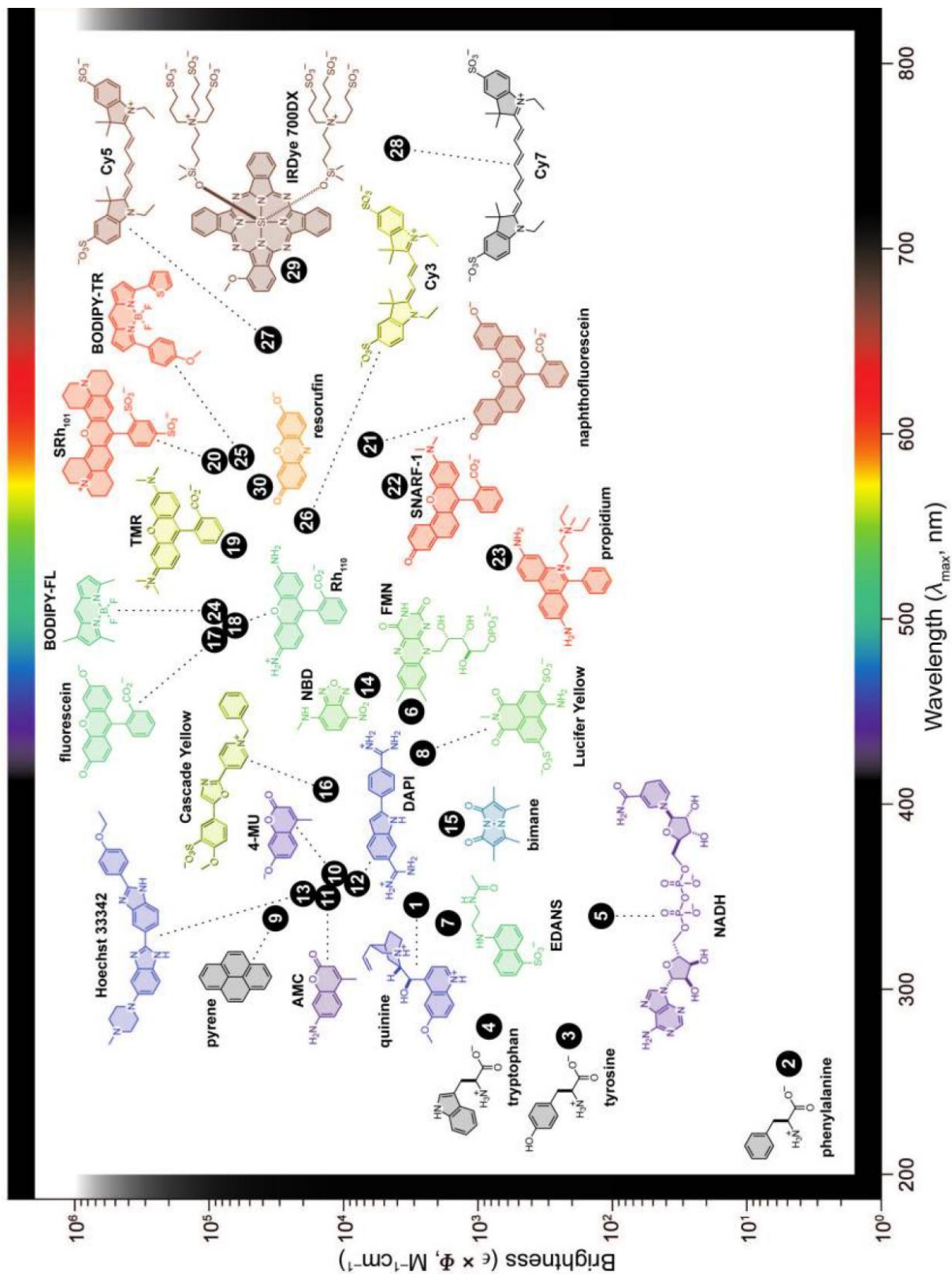


Figura 50. Exemplos de fluoróforos. A cor da estrutura indica o seu comprimento de onda de máxima emissão.⁷²

3.4. Aplicações dos fluoróforos

O meio em que o fluoróforo se encontra tem grande influência sobre suas propriedades espectroscópicas. A intensidade e o comprimento de onda da radiação emitida dependem da estrutura e conformação do fluoróforo, que costumam sofrer grandes variações com uma dependência direta do tipo de solvente,⁷¹ do pH do meio,⁷³ da sua concentração e da concentração do analito de interesse. Esses fatores podem suprimir (efeito “*light off*”) ou aumentar (efeito “*light up*”) a intensidade do sinal de fluorescência ou deslocar o comprimento de onda de emissão (efeito batocrômico ou hipsocrômico). A Figura 51 apresenta alguns exemplos da variação das propriedades espectroscópicas de compostos fluorescentes em diferentes meios^{71,74} e na presença de diferentes analitos.⁷⁵

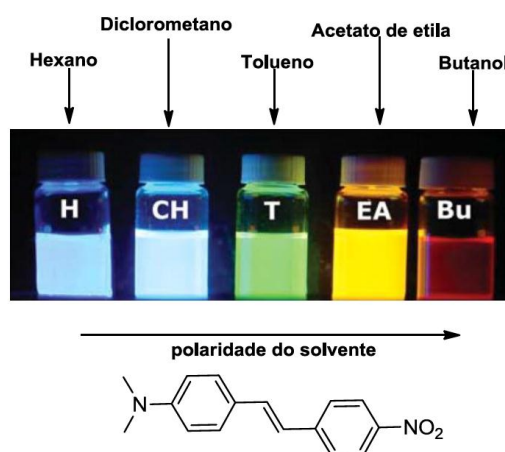


Figura 51. Exemplo onde o fluoróforo apresenta deslocamento em seu comprimento de onda de emissão dependendo da polaridade do solvente.⁷¹

Em decorrência dessas variações espectroscópicas, muitos fluoróforos podem ser utilizados para diversos tipos de medições e detecções de variados analitos. Medidas de viscosidade, de pH,⁷³ de concentração de íons, detecção de biomoléculas, análises da conformação de proteínas e o monitoramento de organelas tornam-se possíveis com a utilização de compostos fluoróforos. Tais fluoróforos podem ser usados para diversos tipos de marcações e podem ser aplicadas em conjunto para o monitoramento simultâneo de diferentes estruturas dentro de uma mesma célula em experimentos multiparamétricos (com marcações multicoloridas). Sondas celulares se tornaram uma ferramenta indispensável no desenvolvimento da citologia, devido à sua elevada sensibilidade, seletividade e versatilidade. Para aplicação mais eficiente em processos de marcação celular, deseja-se que os fluoróforos apresentem determinadas características como: elevado rendimento quântico (ou efeito “*light up*”); comprimento de onda de excitação apropriado, sendo desejado boa absorvitividade na região do visível (acima de 400 nm); boa estabilidade fotoquímica, em especial no estado excitado; baixa citotoxicidade; espectro de

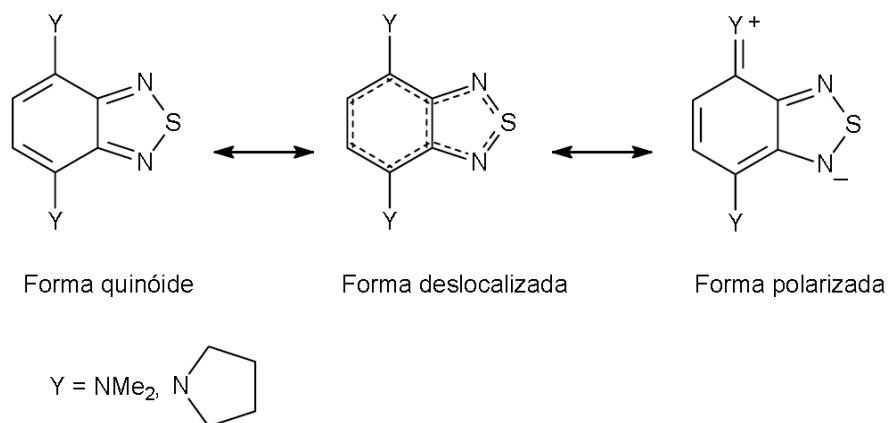
emissão bem definido; elevada seletividade; e preferencialmente, com amplos deslocamento de Stokes.

3.5. Sensores derivados do núcleo 2,1,3-benzotiadiazola

Derivados fluorescentes do núcleo 2,1,3-benzotiadiazola (BTD) normalmente apresentam características desejáveis para novos marcadores celulares. Dentre estas características destacam-se: grupos funcionais aromáticos funcionalizáveis, o que permite obtenção de diversidade estrutural; planaridade e rigidez estrutural; conjugação π eficiente; e forte caráter aceptor de elétrons, característica essa importante para compostos luminescentes, pois desta maneira o orbital LUMO de seus derivados sofre uma diminuição em energia, e conseqüentemente o valor de *band gap* também diminui, levando à emissão de luz em comprimentos de onda maiores. Além disto, com o forte caráter aceptor, estruturas moleculares do tipo “*donor-acceptor*” com processos eficientes e estabilizantes de transferência de carga intramolecular são favorecidos.

Derivados do núcleo BTD normalmente sofrem extensões das conjugações π nas posições 4 e 7, e são usualmente sintetizados a partir do derivado 4,7- dibromo-2,1,3-benzotiadiazola por meio de reações de acoplamento.⁷⁶

Derivados conjugados do núcleo benzotiadiazola, como grupos amínicos doadores de elétrons que apresentaram as substituições nas posições 4 e 7 do anel BTD, foram sintetizados, cristalizados e analisados por técnica de raio-X, indicando que a configuração quinoidal dessas moléculas era preferencial à sua forma polarizada e a sua forma deslocalizada, conforme é mostrado no Esquema 15⁷⁷.



Esquema 15. Contribuições dos derivados amínicos 4,7-dissubstituídos do núcleo BTD.

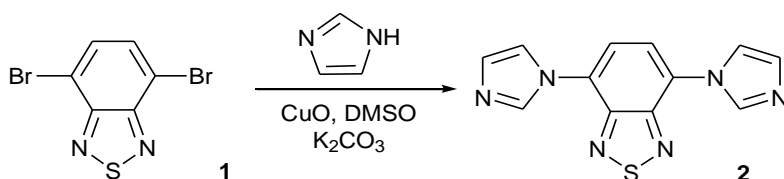
A unidade BTM vem sendo utilizada com sucesso na síntese e análise de novos materiais orgânicos moleculares com potencial para utilização em marcadores celulares. Em 2007 Neto e colaboradores⁷⁸ avaliaram as propriedades espectroscópicas dos compostos sintetizados com titulações de DNA. Os resultados dos experimentos mostraram que um dos compostos sintetizados apresentava variações nas intensidades e no comprimento de onda do sinal luminoso emitido à medida que se adicionava DNA à solução, mostrando que havia afinidade entre as moléculas testadas e o analito. Em 2010 Oliveira e colaboradores⁷⁶ sintetizaram dois novos derivados do núcleo BTM e testaram em titulações espectrofluorimétricas com DNA, que mostraram a afinidade dos compostos pela biomolécula. Em seguida as moléculas foram testadas em experimentos de imageamento celular com células vivas do tipo células-tronco humana, mostrando-se altamente seletivas para DNA nuclear. Outros derivados BTMs monossustituídos fluorescentes⁶⁹ também foram testados em experimentos de imageamento celular. Estes derivados apresentaram excelentes resultados com elevada seletividade por mitocôndrias e uma ótima emissão de luz por fluorescência.

4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.1. Síntese da 4,7-bis-(imidazólio-3-il) -2,1,3-benzotiadiazol (BTDIIm)

4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola é um composto comumente utilizado para a síntese de benzotiadiazolas com propriedades fotoluminescentes com conjugações π -estendidas, e para este trabalho foi preparado de acordo com um procedimento conhecido relatado anteriormente.⁶⁶

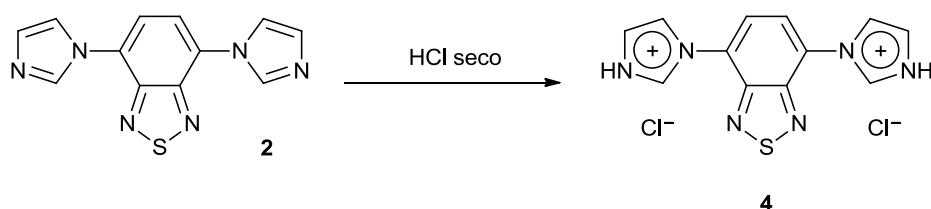
A 4,7-bis-(imidazólio-3-il) -2,1,3-benzotiadiazol (BTDIIm), Esquema 16, foi sintetizada utilizando 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola (0,584 g, 2 mmol), carbonato de potássio (0,5941 g, 4,3 mmol), óxido de cobre (II) (0,0159 g, 0,2 mmol) e imidazólio (0,361 g, 5,3 mmol) dissolvidos em dimetilsulfóxido (4 mL). Numa reação típica, os reagentes foram adicionados em um Schlenk, munido de agitação magnética e sob atmosfera de argônio. A reação ficou sob aquecimento a temperatura de 150 °C em banho de óleo de silicone durante 48 h. Após, removeu-se o solvente sob pressão reduzida. O produto foi purificado por cromatografia flash, usando como eluente metanol/acetato de etila (50:50). (Rendimento: 82%).



Esquema 16. Rota sintética para obtenção da BTDIIm.

4.2. Síntese do cloreto de 4,7-bis-(imidazólio-3-il)-2,1,3-benzotiadiazol (BTDIImH)

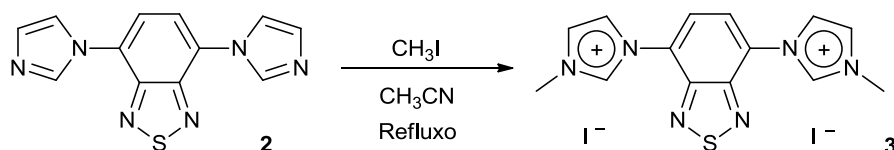
O cloreto de 4,7-bis-(imidazólio-3-il)-2,1,3-benzotiadiazol (BTDIImH) foi sintetizado utilizando 4,7-bis-(imidazólio-3-il)-2,1,3-benzotiadiazol (0,374 g, 1,39 mmol) e ácido clorídrico seco em excesso dissolvidos em metanol (5 mL) (Esquema 17). Em um tubo Schlenk foi adicionada a 4,7-bis-(imidazólio-3-il)-2,1,3-benzotiadiazol e dissolvida em metanol, após foi borbulhado o ácido clorídrico seco, observando-se a formação de um precipitado amarelo (BTDIImH). Removeu-se o metanol sob pressão reduzida. (Rendimento: 70%).



Esquema 17. Rota sintética para obtenção da BTDIImH.

4.3. Síntese do iodeto de 4,7-bis-metilimidazólio-2,1,3-benzotiadiazola (BTDIImMe)

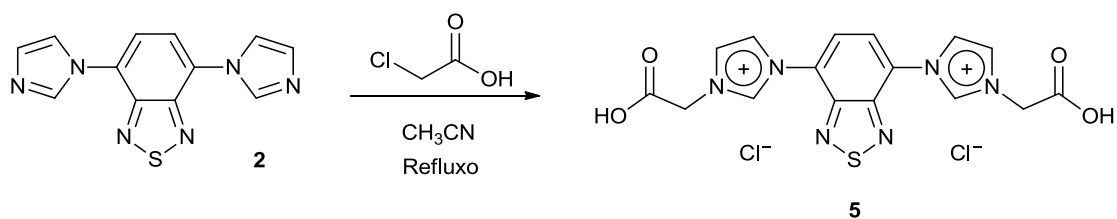
O iodeto de 4,7-bis-metilimidazólio -2,1,3-benzotiadiazola (BTDIImMe) foi sintetizado utilizando 4,7-bis-(imidazólio-3-il) -2,1,3-benzotiadiazol (0,48 g, 1,79 mmol) e Iodometano (0,80 g, 5,63 mmol) dissolvidos em acetonitrila (4 mL) (Esquema 18). Os reagentes foram adicionados em um tudo selado, munido de agitação magnética e sob atmosfera de argônio. A reação ficou sob aquecimento a temperatura de 100 °C em banho de óleo de silicone durante 24 h. Após, removeu-se o excesso de iodometano e acetonitrila sob pressão reduzida. (Rendimento: 87%).



Esquema 18. Rota sintética para obtenção da BTDIImMe.

4.4. Síntese do cloreto de 4,7-bis-[1-carboximetil-(imidazólio-3-il)]-2,1,3-benzotiadiazol (BTDIImAc)

O Cloreto de 4,7-bis-[1-carboximetil-(imidazólio-3-il)]-2,1,3-benzotiadiazol (BTDIImAc) foi sintetizado utilizando 4,7-bis-(imidazólio-3-il)-2,1,3-benzotiadiazol (0,686 g, 2,56 mmol) e ácido cloroacético (0,60 g, 3,17 mmol) dissolvidos em acetonitrila (4 mL) (Esquema 19). Os reagentes foram adicionados em um balão de 50 mL, munido de agitação magnética e condensador de refluxo. A reação ficou sob aquecimento em banho de óleo de silicone sob refluxo durante 96 h. Após este tempo reacional foi observada a formação de um precipitado amarelo claro (Cloreto de 4,7-bis-[1-carboximetil-(imidazólio-3-il)]-2,1,3-benzotiadiazol). Retirou-se o excesso de solvente por decantação, o sólido foi lavado com álcool isopropílico e seco sob pressão reduzida (Rendimento: 38%).



Esquema 19. Rota sintética para obtenção da BTDIImAc.

4.5. Técnicas de análise

Para a caracterização dos derivados da benzotiadiazola foram empregadas as técnicas de espectroscopia de ressonância magnética nuclear, espectrometria de massas por ionização eletron spray, espectroscopia no infravermelho, espectroscopia na região do ultravioleta-visível, espectroscopia de fluorescência e microscopia confocal de varredura a laser.

4.5.1. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

Os espectros de RMN ^1H e ^{13}C foram obtidos em espectrômetro Varian 400 MHz, com aproximadamente 20 mg de amostra dissolvida em solvente deuterado. Os deslocamentos químicos (δ) estão relacionados em parte por milhão (ppm) em relação ao padrão interno tetrametilsilano (TMS).

4.5.2. Espectrometria de Massas por Ionização Eletron spray (ESI-MS)

As análises de ESI-MS foram obtidas a partir de um aparelho Waters micromass Q-Tof microTM. Metanol foi utilizado como solvente de arraste para os derivados da BTDI.

4.5.3. Espectroscopia no Infravermelho (FTIR)

Os espectros no Infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos numa região de $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$ utilizando o espectrômetro Bruker modelo Alpha-P.

4.5.4. Espectroscopia na região do ultravioleta-vísivel (UV-VIS)

Os espectros de absorção foram registrados em um espectrofotômetro Varian Cary 5000 UV-Vis.

4.5.5. Espectroscopia de fluorescência

Os espectros de fluorescência foram realizadas em um espectrofotômetro Cary Eclipse Spectrophotometer Varian. As medidas foram realizadas a velocidade média, com alta voltagem, com slit de excitação com abertura de 5, e slit de emissão com abertura de 2,5.

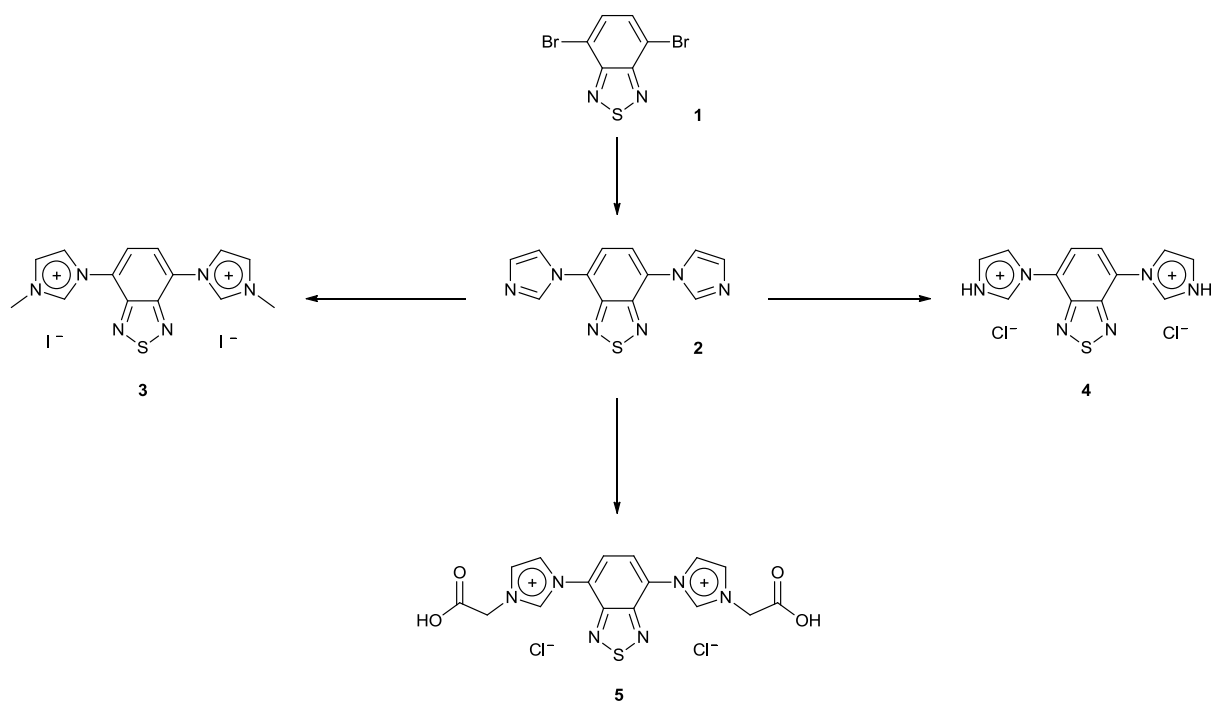
4.5.6. Microscopia confocal de varredura a LASER

As imagens celulares foram obtidas em microscópio confocal de varredura a LASER Leyca, modelo TCS SP5. As imagens foram adquiridas com laser operando a 25% de potência, em modo de duas varreduras por linha e com “pinhole” em abertura de 0,95 μm .

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

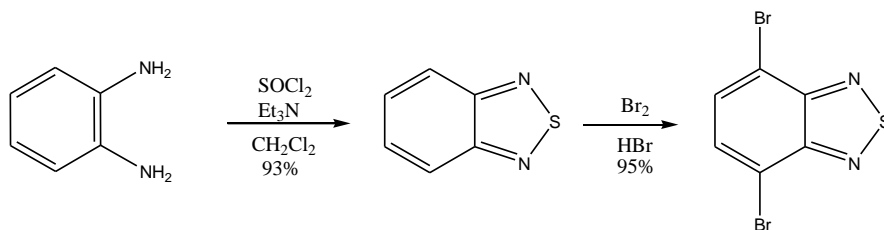
5.1. Síntese dos derivados benzotiadiazolas fluorescentes

O Esquema 20 apresenta a estrutura das moléculas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.



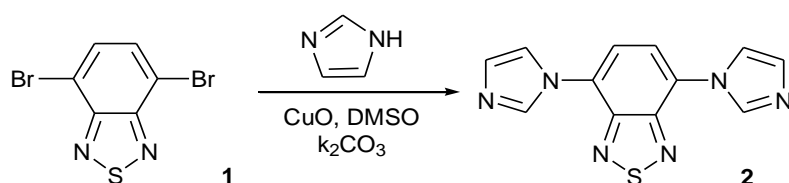
Esquema 20. Derivados BTDs. Compostos 1) **BTDBr**, 2) **BTDIm**, 3) **BTDImMe** 4) **BTDImH** e 5) **BTDImAc**

Para a síntese dos novos compostos fotoluminescentes com conjugação π -estendida contendo a unidade BTd, primeiramente foi necessária a síntese do intermediário 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazol (Esquema 21). Esse intermediário é normalmente utilizado em reações de acoplamento^{79,80} e para a extensão da conjugação π nas posições 4 e 7 do anel em sistemas com o núcleo BTd. A síntese pode ser realizada conforme indicado no Esquema 8.⁶⁶



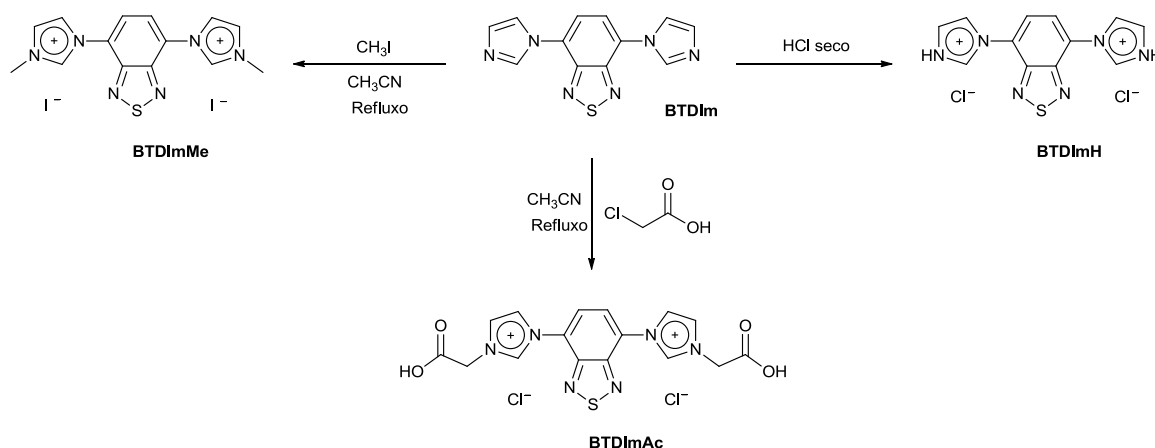
Esquema 21. Síntese da BTd dibromada.

A 4,7-dibromo-2,1,3-benzotiadiazola foi utilizada para a extensão da conjugação π na síntese de novos sistemas fotoluminescentes utilizando-se a N-arilação do imidazólio para a promoção da formação das novas ligações C-N (Esquema 22). Neste acoplamento utilizou-se como catalisador óxido de cobre (II). O composto 4,7-bis-(imidazólio-3-il) -2,1,3-benzotiadiazol (BTDI_m) foi sintetizado em excelente rendimento de 82% após purificação por coluna cromatográfica.



Esquema 22. Síntese do 4,7-bis-(imidazólio-3-il) -2,1,3-benzotiadiazol.

Para as sínteses das BTDI_mH, BTDI_mMe, BTDI_mAc realizou-se reações de alquilação com ácido clorídrico seco, iodometano e ácido cloro-acético, respectivamente (Esquema 23).



Esquema 23. Síntese dos sais de 4,7-bisimidazólio 2,1,3-BTD: BTDI_mH, DTDI_mMe e BTDI_mAc.

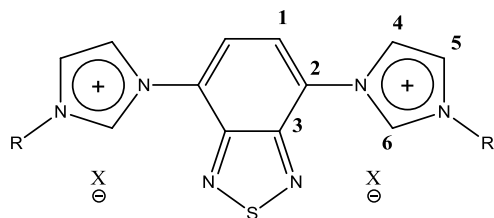
De forma geral, conforme visto na Sessão Experimental, os derivados foram obtidos em rendimentos que variaram de bons a excelentes.

5.2. Caracterização por Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (^{13}C e ^1H RMN)

Os espectros dos compostos BTDI_m, BTDI_mH, BTDI_mMe e BTDI_mAc de RMN de ^1H e ^{13}C foram obtidos e na Tabela 5 são apresentados seus deslocamentos químicos. É possível observar

alterações nos deslocamentos químicos dos compostos BTDIImH, BTDIImMe e BTDIImAc, verificando-se um deslocamento químico para campo mais alto quando comparado a BTDIIm.

Tabela 5. Deslocamentos químicos de RMN de ^1H e ^{13}C dos compostos BTDIIm, BTDIImH, BTDIImMe e BTDIImAc.



X ⁻	R		C1	H1	C2	C3	C4	H4	C5	H5	C6	H6
-	-	-	129,3	7,93	158,2	130,2	136,6	8,38	138,9	8,38	146,9	9,83
Cl	H	-	120,3	7,83	148,6	122,2	123,4	8,29	127,1	8,29	136,0	9,75
I	CH ₃	^{13}C 36,5	122,5	7,85	148,6	123,2	124,3	8,28	127,0	8,30	137,3	9,82
		^1H 4,18										
Cl	CH ₂ COOH	^{13}C 169,9	122,4	7,92	148,3	123,2	124,2	8,34	126,9	8,37	137,9	9,94
		^{13}C 51,08										
		^1H 5,30										

No espectro de ^{13}C -RMN do BTDIIm foram observados seis sinais referentes a todos os carbonos da molécula. Nos deslocamentos químicos 129,3 ppm, 130,2 ppm e 146,9 ppm referentes aos carbonos C-1, C-3 e C-6 do núcleo BTDI, enquanto 136,6 ppm, 138,9 ppm e 158,2 ppm referentes aos carbonos C-4, C-5 e C-2 do imidazólio, respectivamente. (Figura 52)

No espectro de ^1H -RMN do BTDIIm observa-se, em 7,93 ppm um singlete referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-1. Com deslocamento químico em 8,38 ppm encontra-se um singlete referente aos dois hidrogênios ligados aos carbonos C-4 e C-5 e em 9,83 ppm um singlete referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-6. (Figura 53)

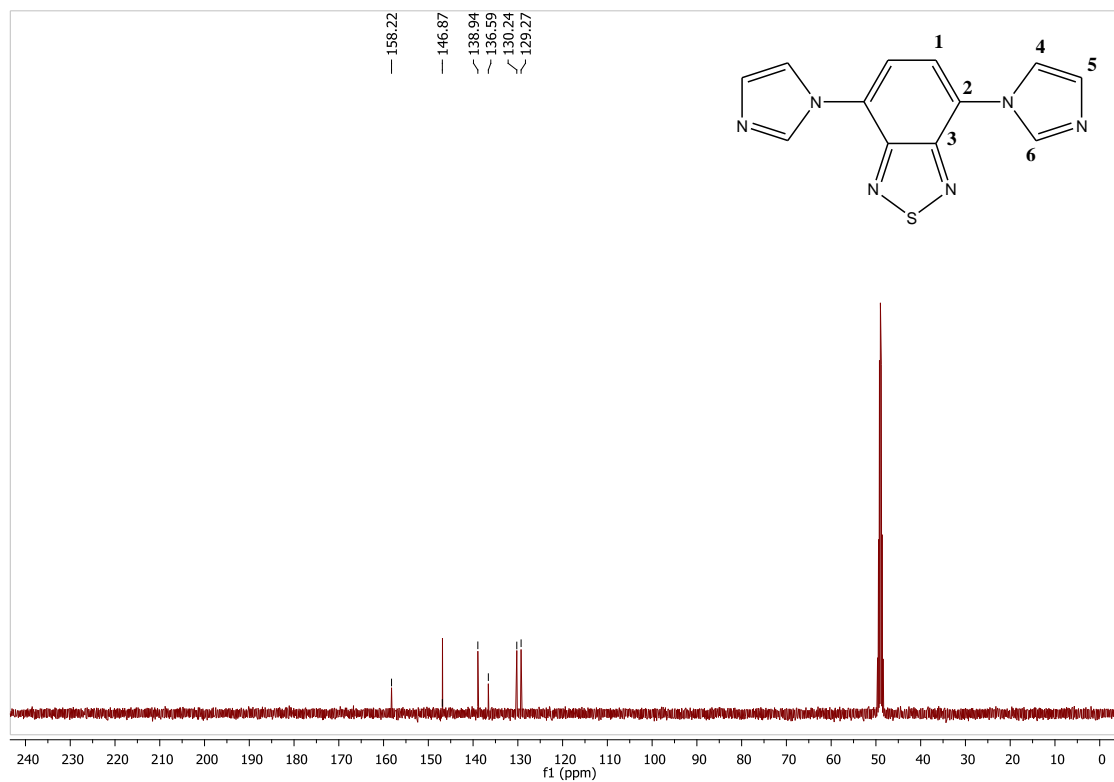


Figura 52. Espectro de ^{13}C -RMN (CD₃CO₂D, 100 MHz) do BTDIIm.

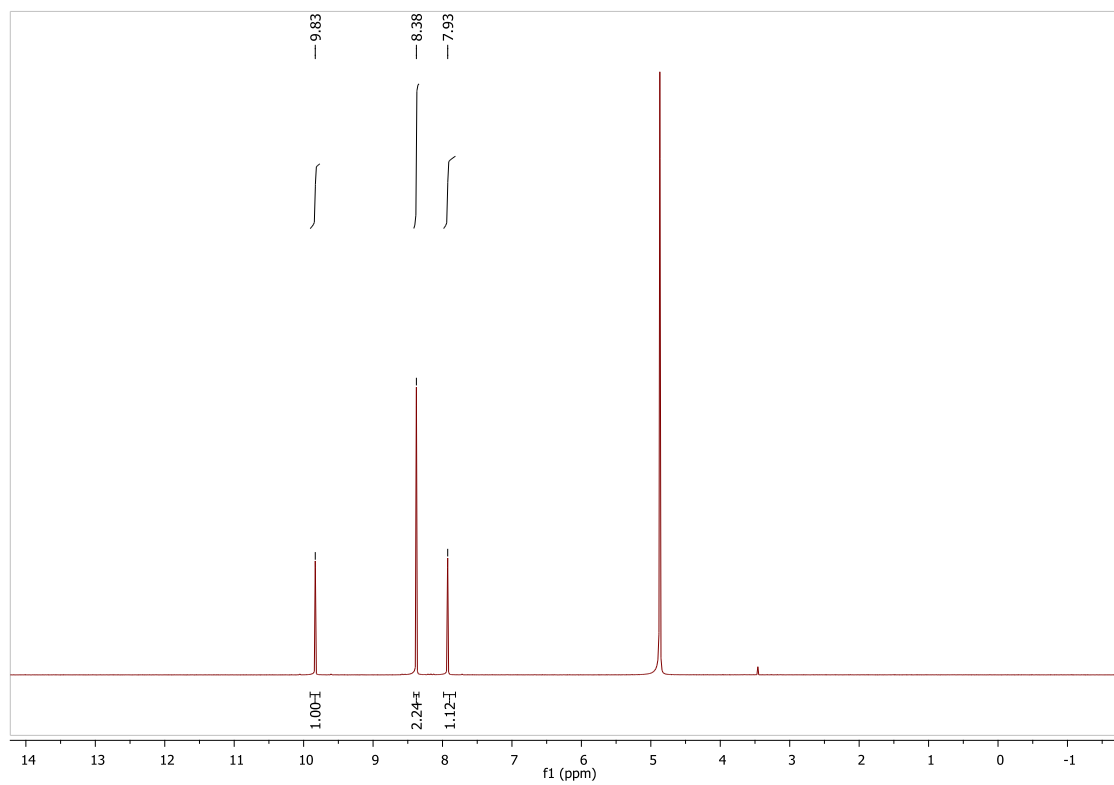


Figura 53. Espectro de ^1H -RMN (CD₃CO₂D, 400 MHz) do BTDIIm.

No espectro de ^{13}C -RMN do BTDimH foram observados seis sinais referentes a todos os carbonos da molécula (Figura 54). Nos deslocamentos químicos 120,3 ppm, 122,2 ppm e 136,0 ppm referentes aos carbonos C-1, C-3 e C-6 do núcleo BTM, enquanto em 123,4 ppm, 127,1 ppm e 148,6 ppm referentes aos carbonos C-4, C-5 e C-2 do imidazólio.

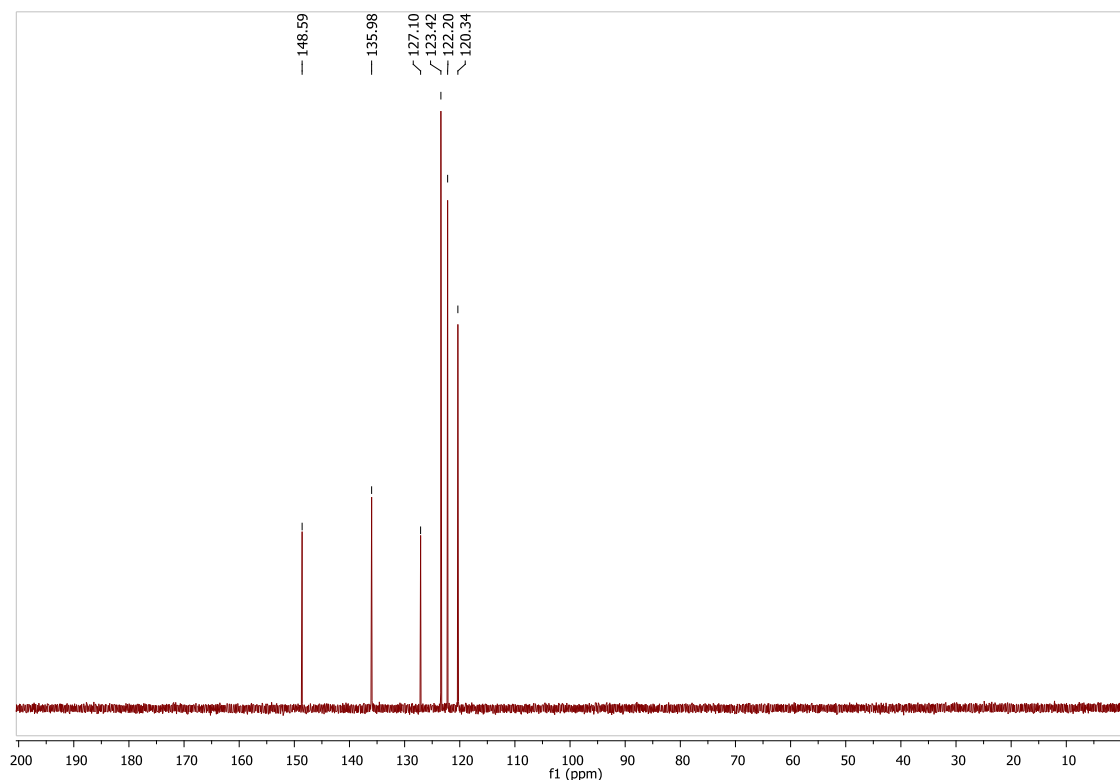


Figura 54. Espectro de ^{13}C -RMN (D_2O , 100 MHz) do BTDimH.

No espectro de ^1H -RMN do BTDimH (Figura 55) observa-se, em 7,83 ppm um singlete referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-1. Com deslocamento químico em 8,29 ppm encontra-se um singlete referente aos hidrogênios ligados aos carbonos C-4 e C-5 e em 9,75 ppm um singlete referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-6. O hidrogênio na posição 7 não foi detectado no ^1H -RMN provavelmente por que houve troca de deutério com o solvente D_2O .

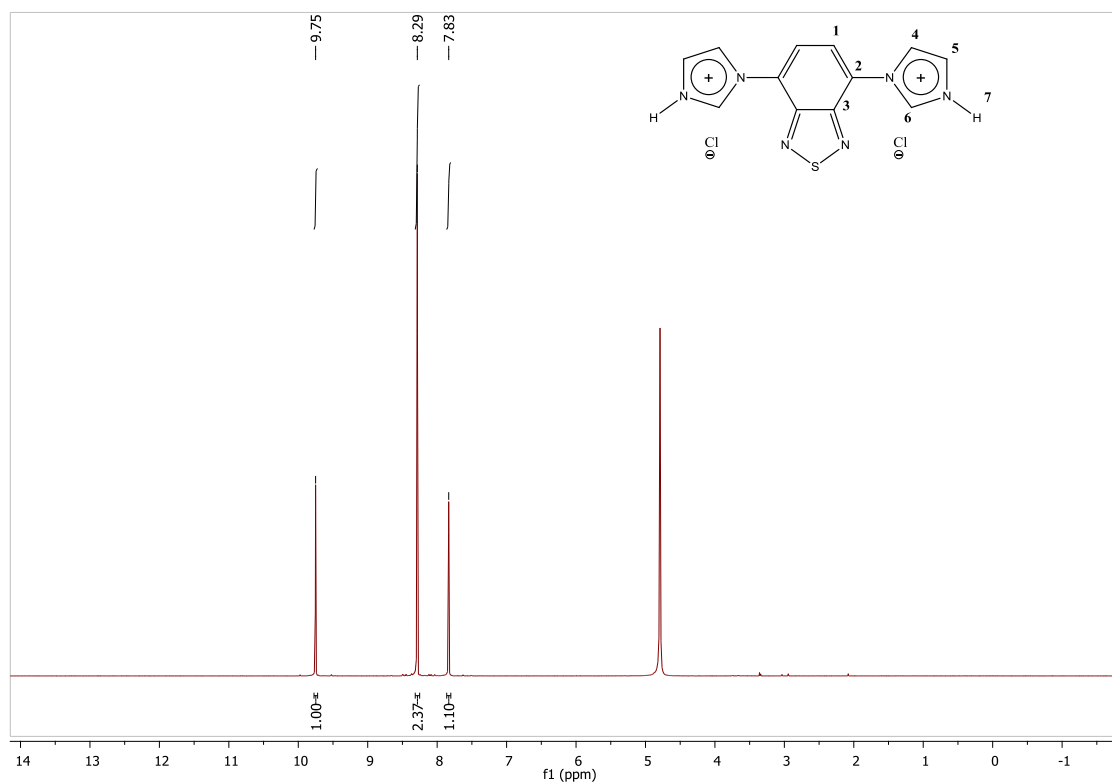


Figura 55. Espectro de ^1H -RMN (D_2O , 400 MHz) do BTDIImH.

No espectro de ^{13}C -RMN do BTDIImMe (Figura 56) foram observados 7 sinais referentes a todos os carbonos da molécula. Nos deslocamentos químicos 122,5 ppm, 123,2 ppm e 137,3 ppm referentes aos carbonos C-1, C-3 e C-6 do núcleo BTB, enquanto em 124,3 ppm, 127,0 ppm e 148,56 ppm referentes aos carbonos C-4, C-5 e C-2 do imidazólio e em 36,5 ppm referente ao carbono da metila na posição 7.

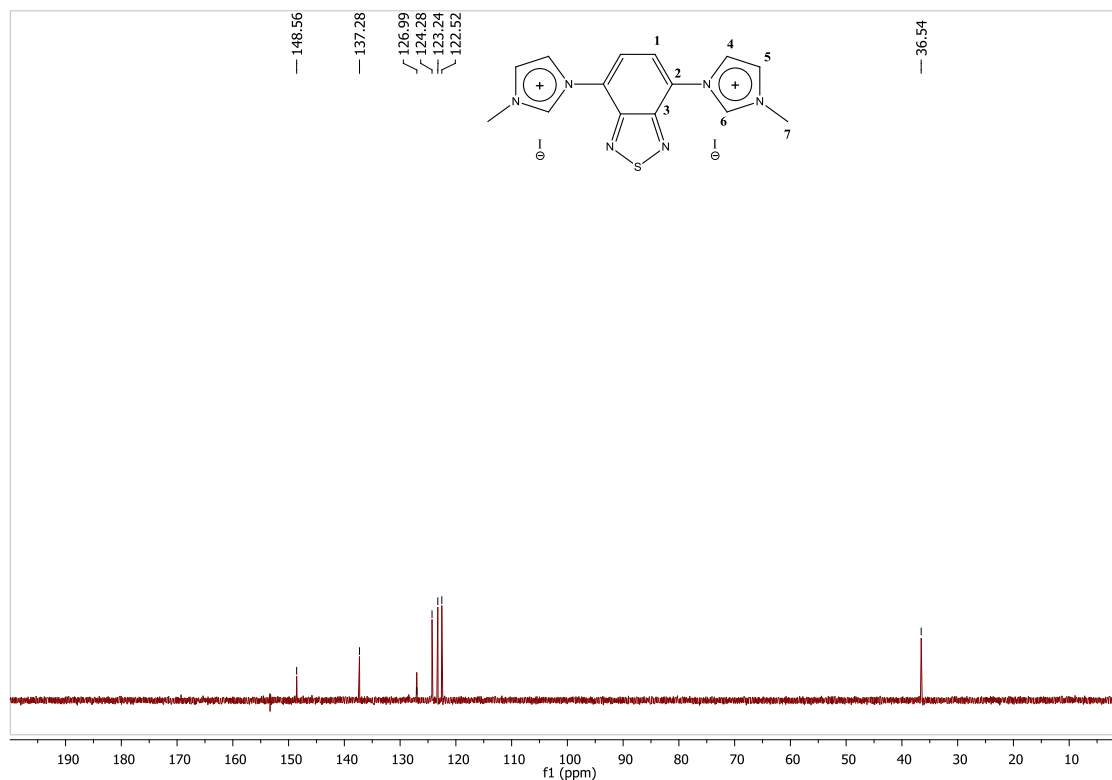


Figura 56. Espectro de ^{13}C -RMN (D_2O , 100 MHz) do BTDimMe.

No espectro de ^1H -RMN do BTDimMe (Figura 57) observa-se, em 7,85 ppm um singleto referentes ao hidrogênio ligado ao carbono C-1. Com deslocamento químico em 8,28 e 8,30 ppm encontra-se dois singletos referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos C-4 e C-5, em 9,82 ppm um singleto referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-6 e em 4,18 ppm um singleto referente aos três hidrogênios da metila ligado ao carbono C-7.

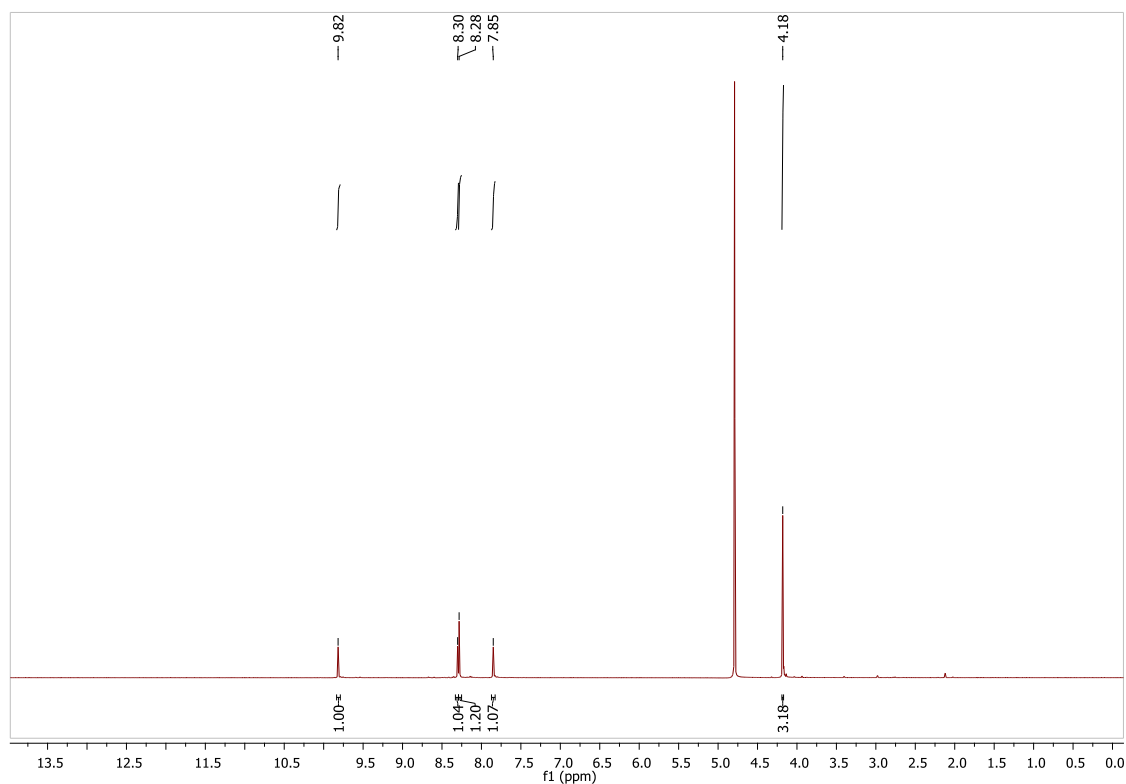


Figura 57. Espectro de ^1H -RMN (D_2O , 400 MHz) do BTDIImMe.

No espectro de ^{13}C -RMN-APT do BTDIImAc (Figura 58) foram observados 8 sinais referentes a todos os carbonos da molécula. Os deslocamentos químicos 122,4 ppm, 123,2 ppm e 137,9 ppm referem-se aos carbonos C-1, C-3 e C-6 do núcleo BTD, e os sinais em 124,2 ppm, 126,9 ppm e 148,3 ppm referentes aos carbonos C-4, C-5 e C-2 do imidazólio, em 51,1 ppm referente ao carbono C-7 e 169,9 ppm referente a carbonila na posição 8.

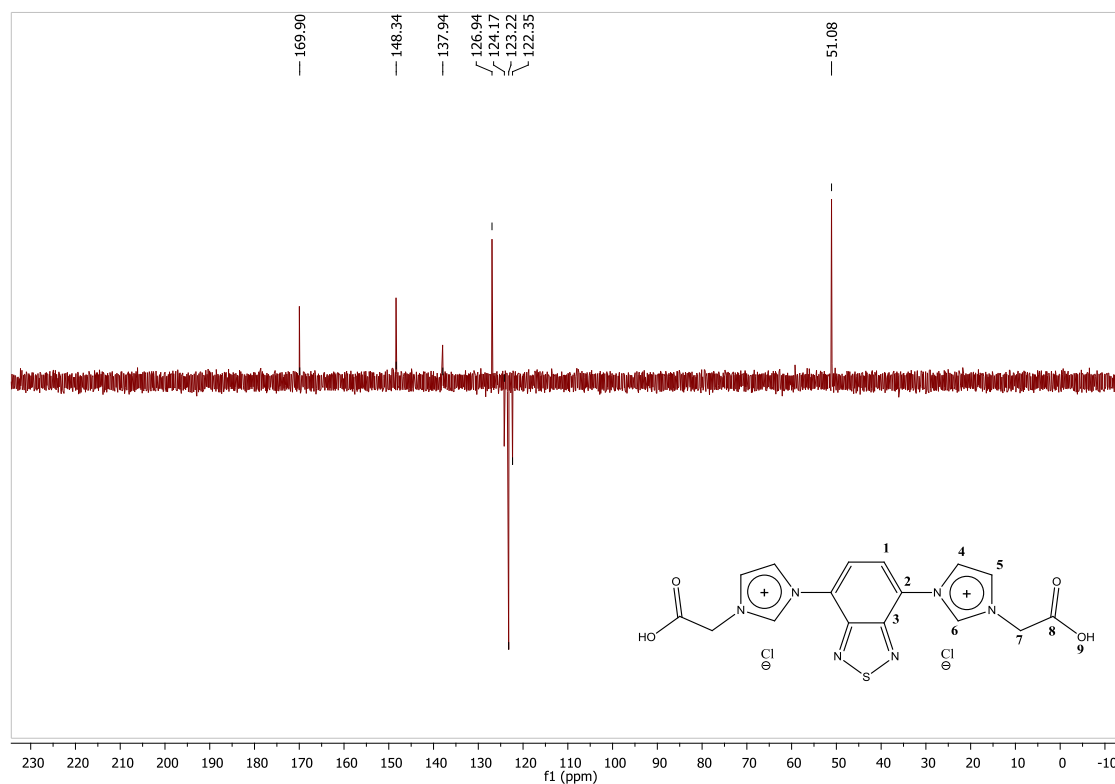


Figura 58. Espectro de ^{13}C -RMN-APT (D_2O , 100 MHz) do BTDIImAc.

No espectro de ^1H -RMN do BTDIImAc (Figura 59) em 7,92 ppm um singlete referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-1. Com deslocamento químico em 8,37 e 8,37 ppm encontra-se dois singletos referentes aos hidrogênios ligados aos carbonos C-4 e C-5, em 9,94 ppm um singlete referente ao hidrogênio ligado ao carbono C-6, em 5,30 ppm um singlete referente aos dois hidrogênios ligados ao carbono C-7. O hidrogênio na posição 9 não foi detectado no ^1H -RMN provavelmente por que houve troca de deutério com o solvente D_2O .

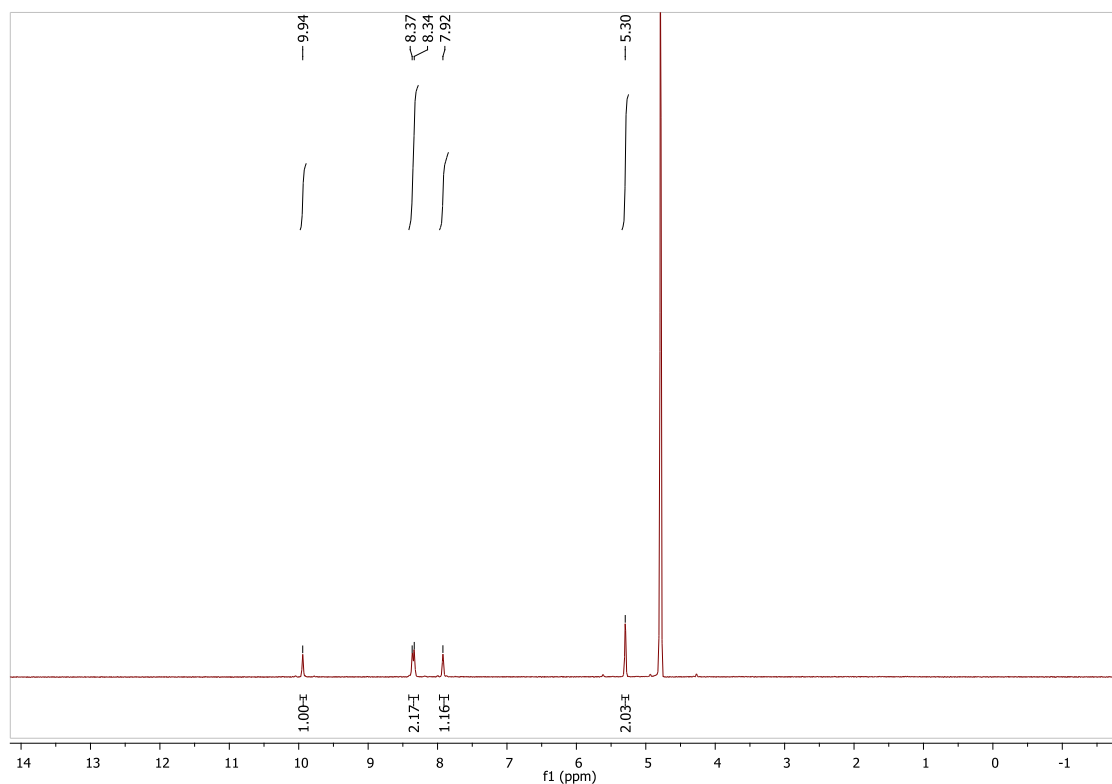


Figura 59. Espectro de ^1H -RMN (D_2O , 400 MHz) do BTDIImAc.

5.3. Caracterização por Espectrometria de Massas por Ionização Eletronspray (ESI-MS)

Quatro soluções contendo os compostos BTDIIm, BTDIImH, BTDIImMe e BTDIImAc em metanol foram analisadas por ESI-MS, utilizando condições padrão de funcionamento. O espectro de ESI(+) do BTDIIm revelou o sinal centrado a m/z 269,0609 correspondendo ao BTDIIm, conforme é possível ver na Figura 60. Na Figura 61 é possível observar a região selecionada do espectro de ESI-MS(+) do BTDIIm (m/z 269,0609) e o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 269,0604).

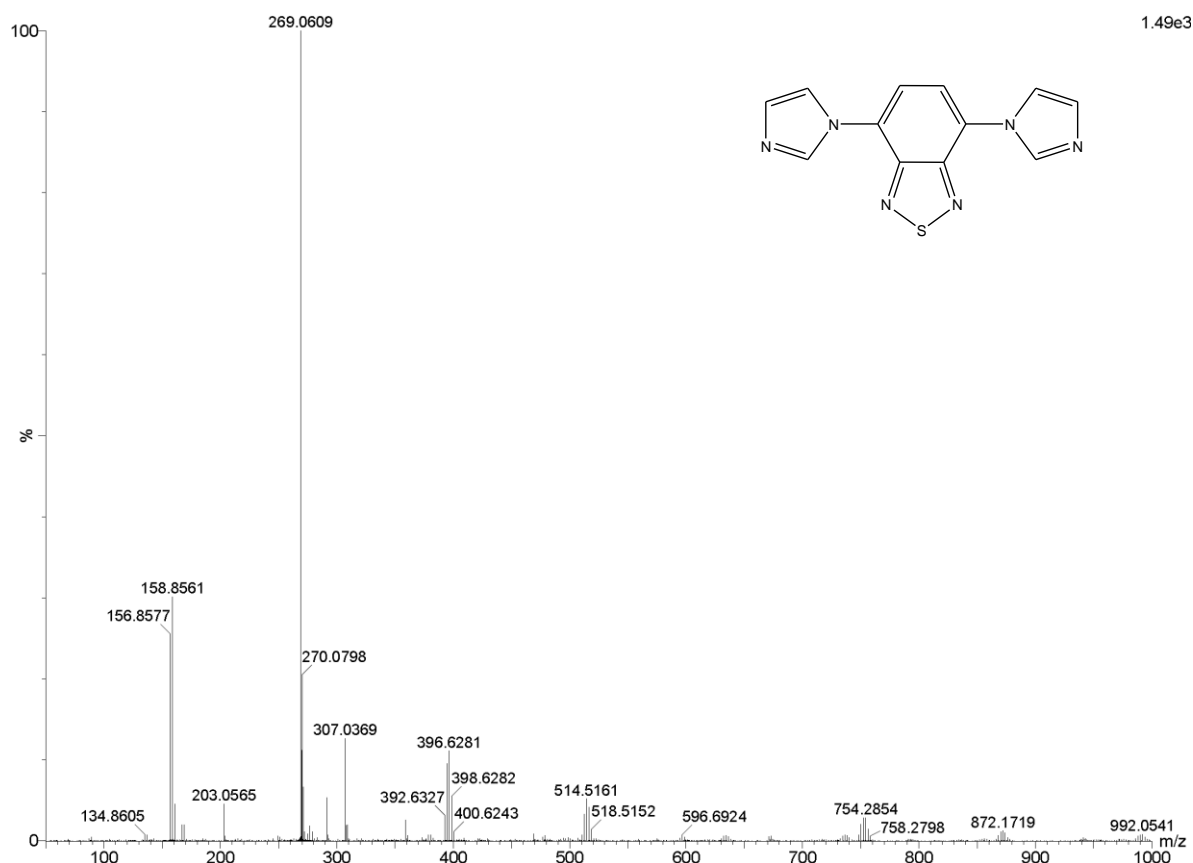


Figura 60. Espectro de ESI-MS da BTDIIm no modo positivo.

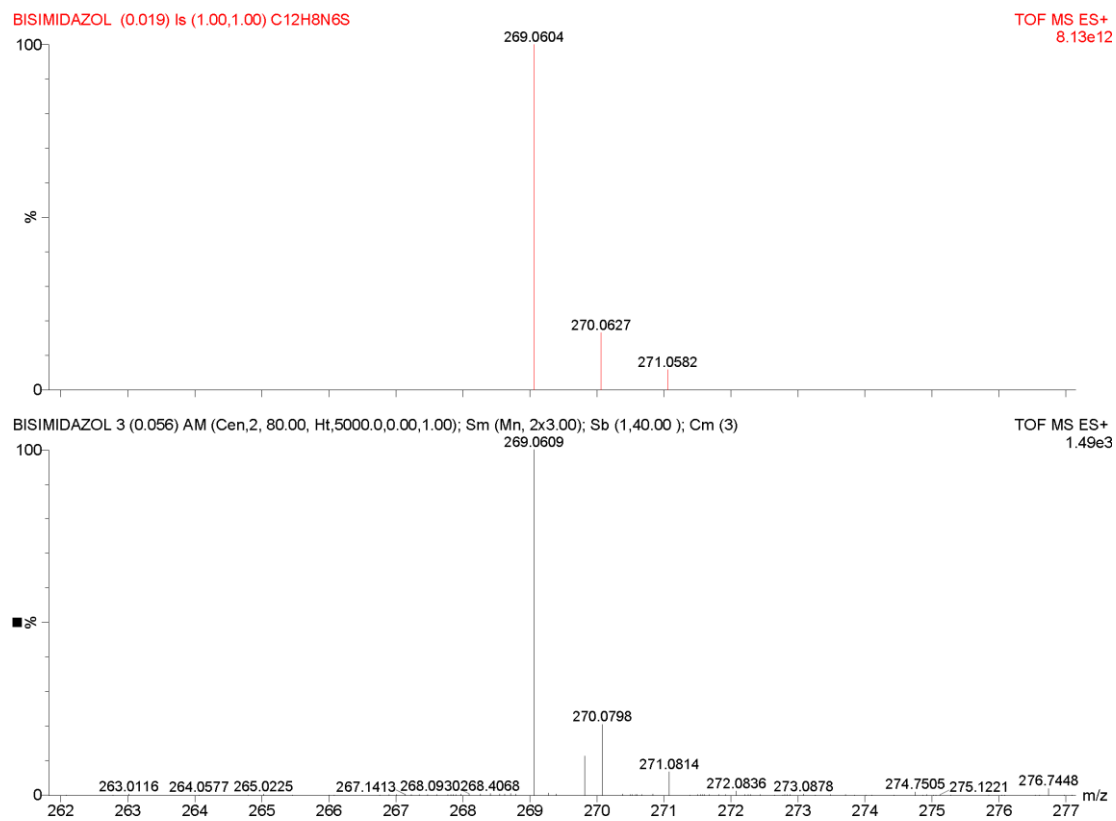


Figura 61. (Abaixo) Região selecionada do espectro de ESI-MS(+) da BTDIIm (m/z 269,0609), (acima) o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 269,0604).

O espectro de ESI(+) do BTDI_mH revelou o sinal centrado a m/z 270,0681 correspondendo ao cátion do composto BTDI_mH monoprotonado, conforme é possível ver estrutura na Figura 62. Na Figura 63 é possível observar a região selecionada do espectro de ESI-MS(+) do BTDI_mH (m/z 270,0681) e o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 270,0682) evidenciando a síntese deste composto.

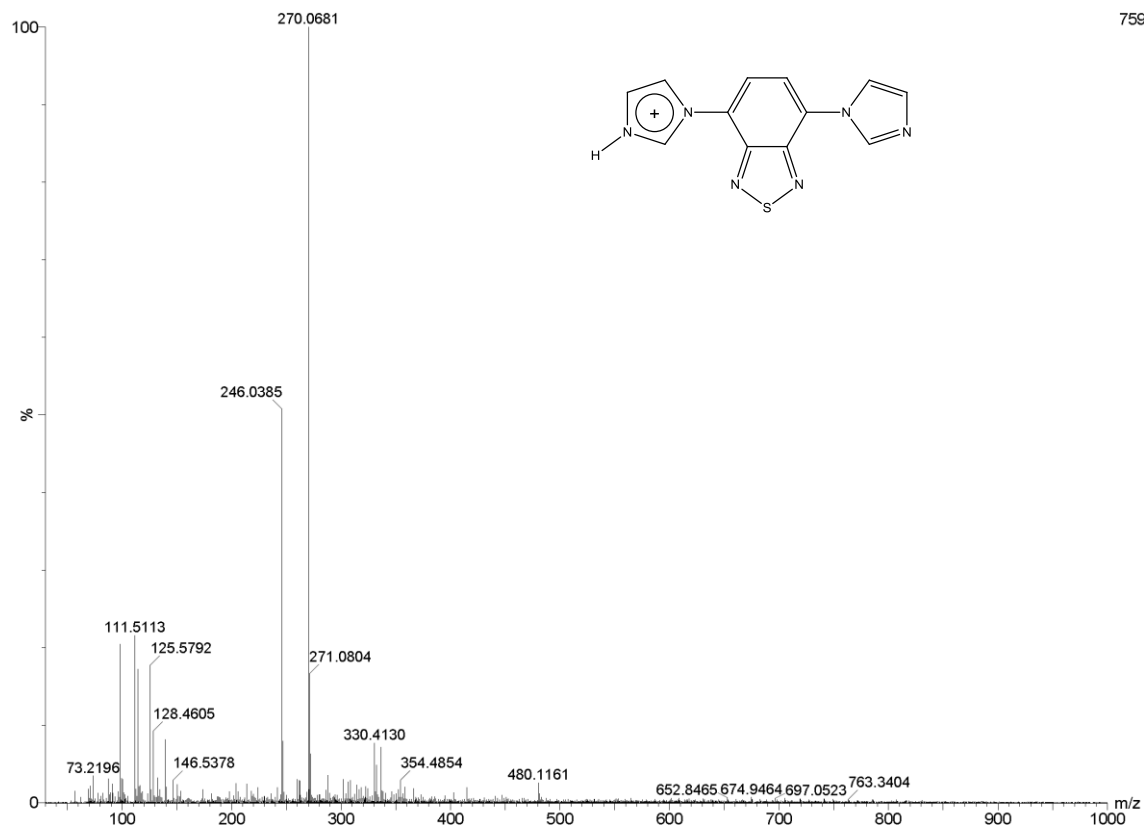


Figura 62. Espectro de ESI-MS da BTDI_mH no modo positivo.

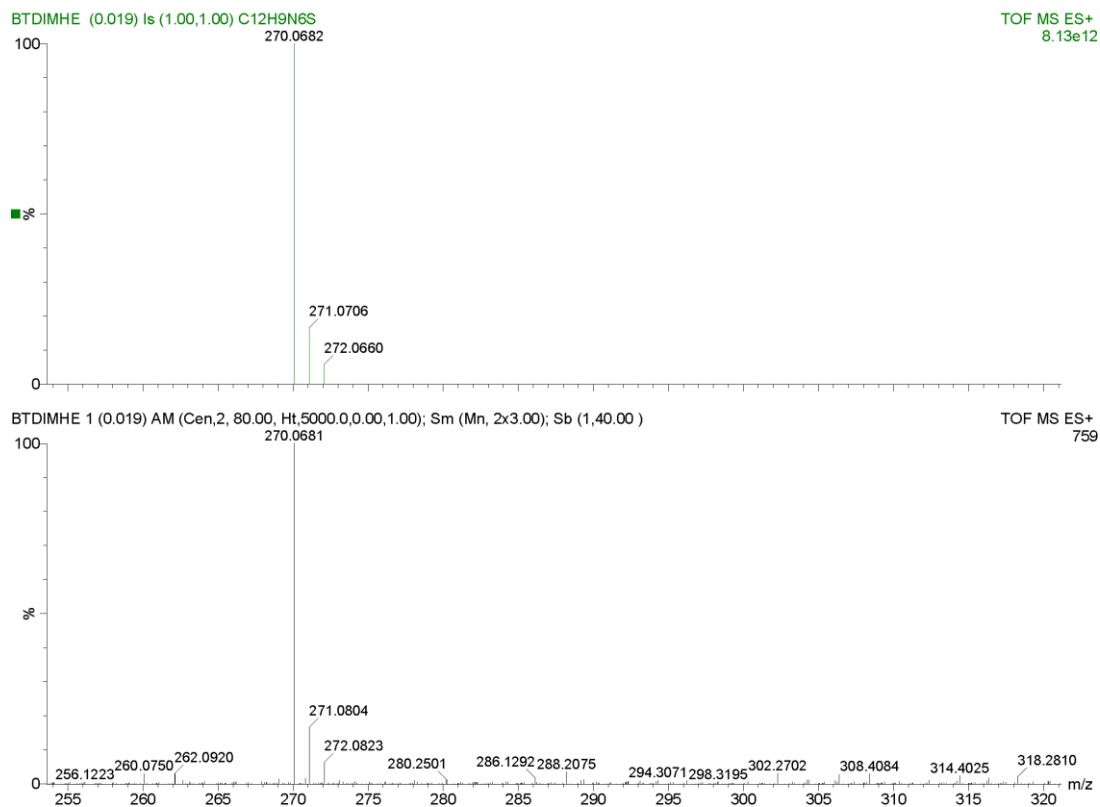


Figura 63. (Abaixo) Região selecionada do espectro de ESI-MS(+) da BTDiMh (m/z 270,0682), (acima) o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 269,0681).

O espectro de ESI(-) do BTDiMh não revelou sinais, ou seja neste composto não foram encontradas espécies negativas estáveis o suficiente para serem detectadas. Observou-se somente ruídos de baixa intensidade. Como pode ser observado na Figura 64.

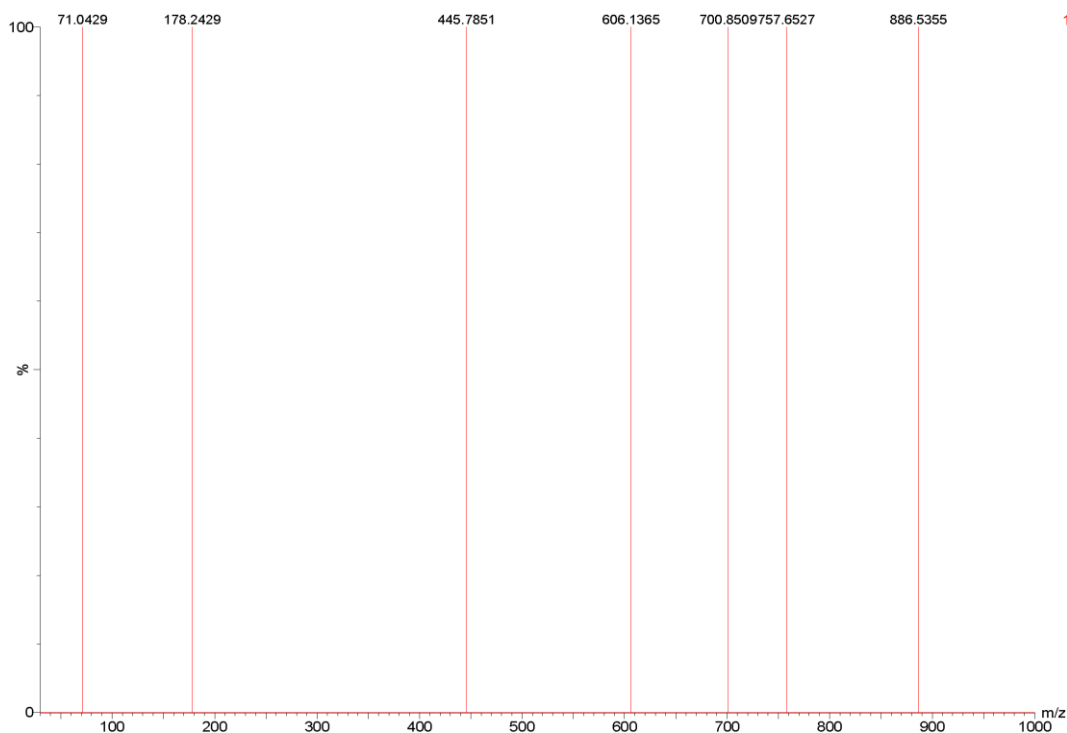


Figura 64. Espectro de ESI-MS da BTDiMh no modo negativo.

O espectro de ESI(+) do BTDim revelou o sinal centrado a m/z 150,0564 correspondendo ao cátion do BTDimMe⁺², um sinal em m/z 426,4482 que pode estar relacionado ao cluster [(BTDim⁺²)I] e outro sinal em m/z 980,2280 que possivelmente está relacionado ao cluster [(BTDim⁺²)₂I₃] conforme mostrado na Figura 65.

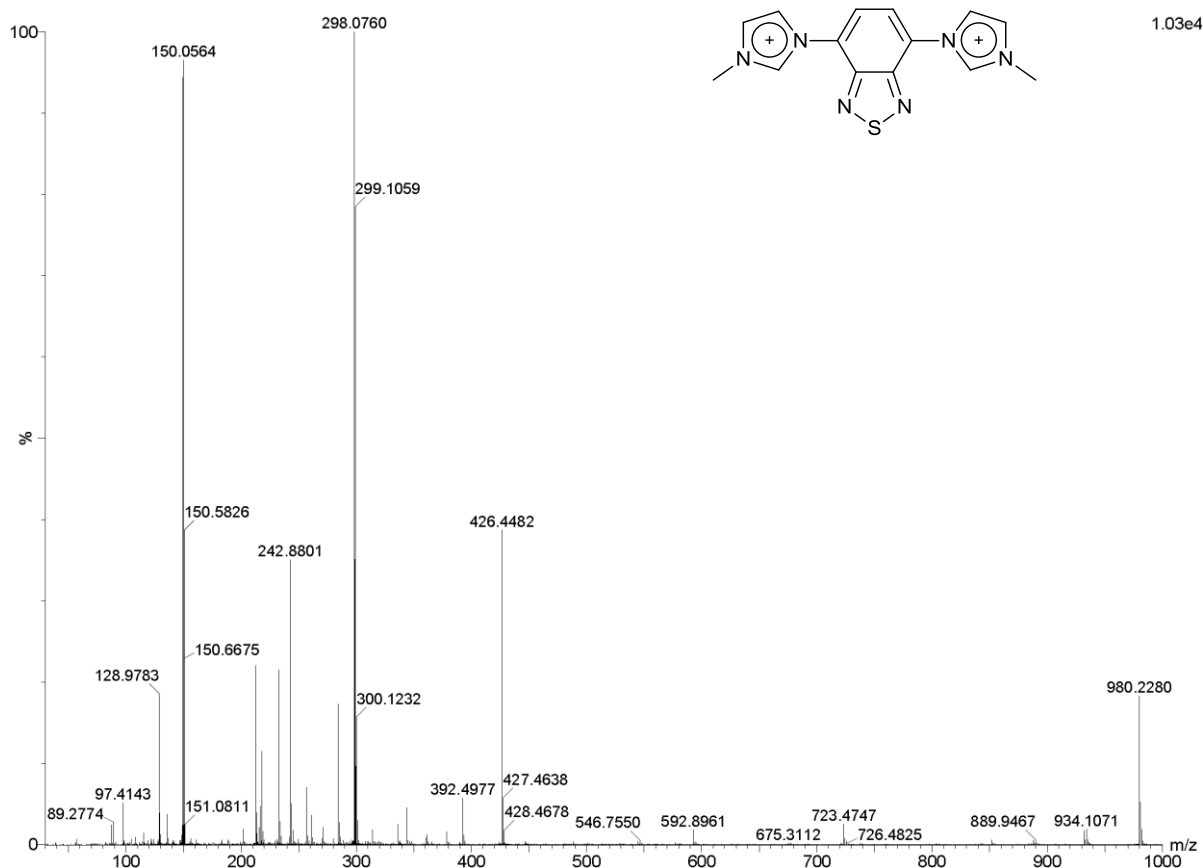


Figura 65. Espectro de ESI-MS da BTDimMe no modo positivo.

Na Figura 66 é possível observar na região selecionada do espectro de ESI-MS(+) o cátion do composto BTDimMe (m/z 150,0565) e o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 150,0573) evidenciando a presença do cátion do BTDimMe.

No espectro ESI-MS(-), Figura 67 é possível verificar a presença do ânion iodeto do composto BTDimMe em m/z 126,8368.

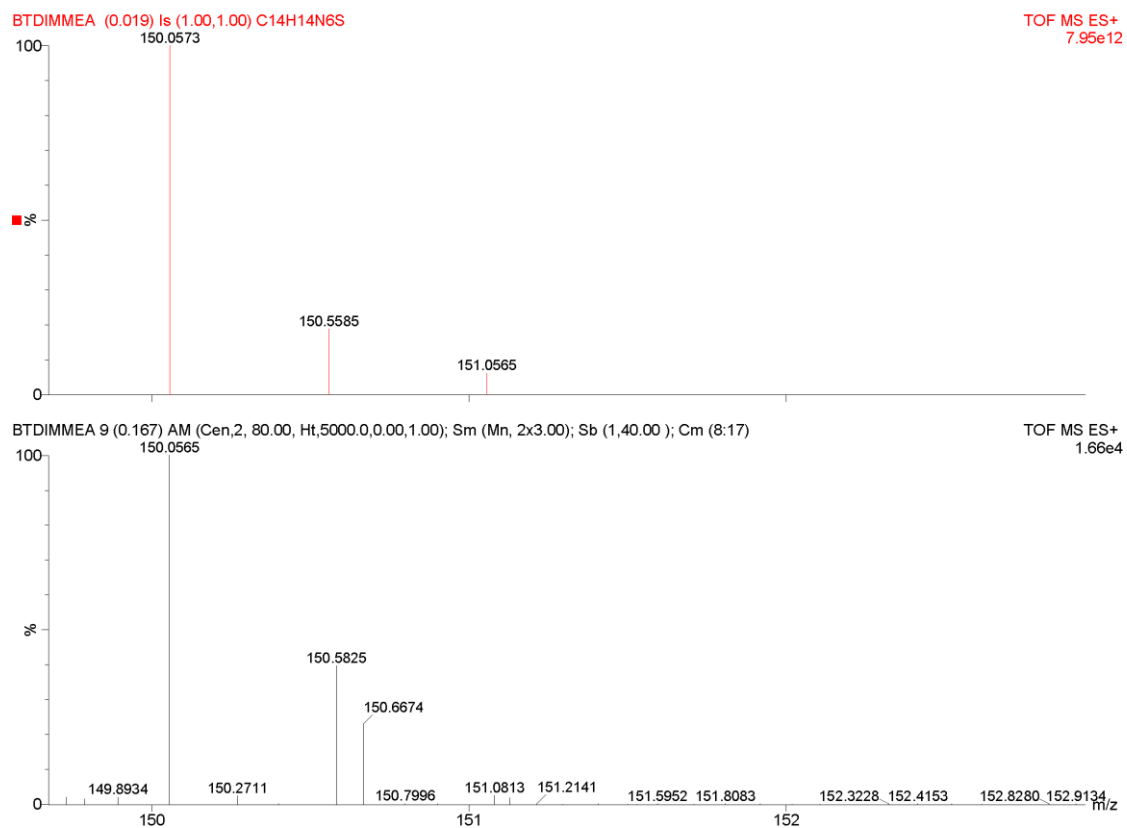


Figura 66. (Abaixo) Região selecionada do espectro de ESI-MS(+) da BTDimMe (m/z 150,0565), (acima) o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 150,0573).

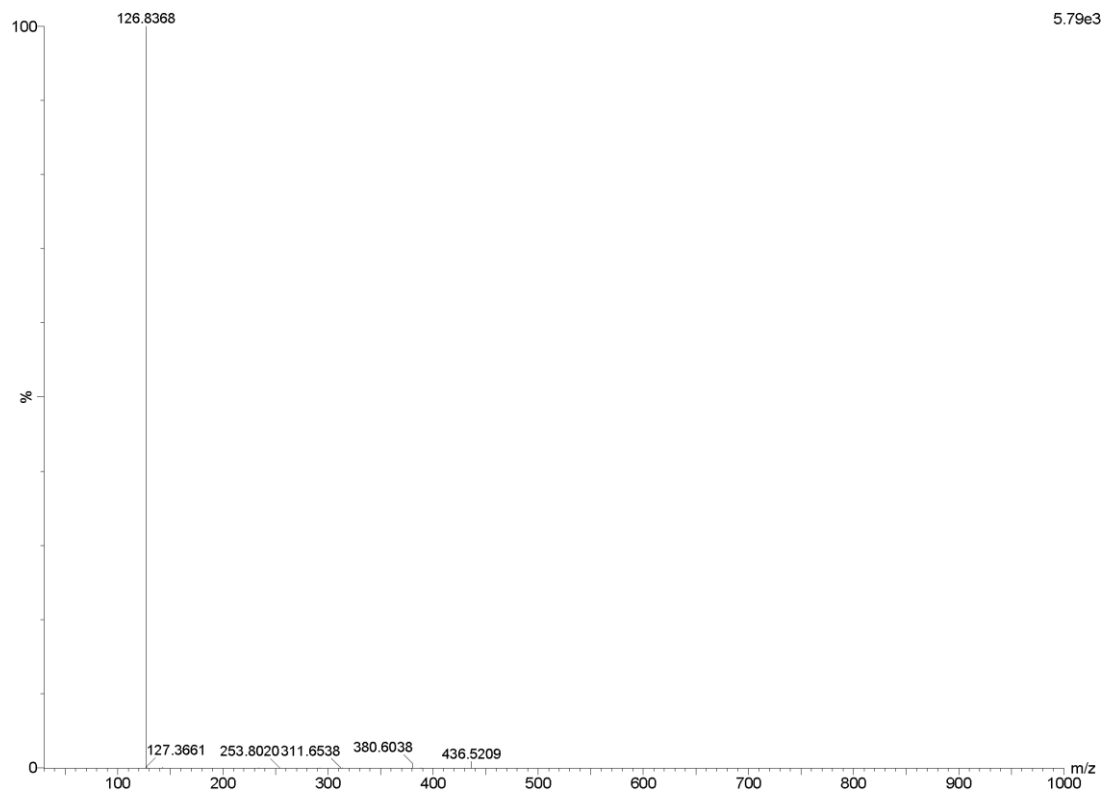


Figura 67. Espectro de ESI-MS da BTDimMe no modo negativo.

O espectro de ESI(+) do BTDimAc mostrou o sinal centrado a m/z 194,0471 correspondendo ao cátion do composto BTDimAc, observou-se também um sinal em 342,8665 que pode estar relacionado ao cátion do BTDimAc com a perda de CO_2 , e outro sinal em 270,4808 que pode ser do 4,7-*bis*-imidazólio-2,1,3-BTD (Figura 68). Na Figura 69 é possível observar a região selecionada do espectro de ESI-MS(+) do BTDim (m/z 194,0471) e o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 194,0471).

O espectro de ESI(-) do BTDimAc revelou sinais de baixa intensidade, entre estes o mais intenso é o sinal centrado a m/z 80,9007 que pode estar relacionado ao cloreto de ácido acético-imidazólio, estrutura proposta na Figura 70. Contudo não foram encontradas espécies negativas estáveis, pois observou-se somente sinais de baixa intensidade.

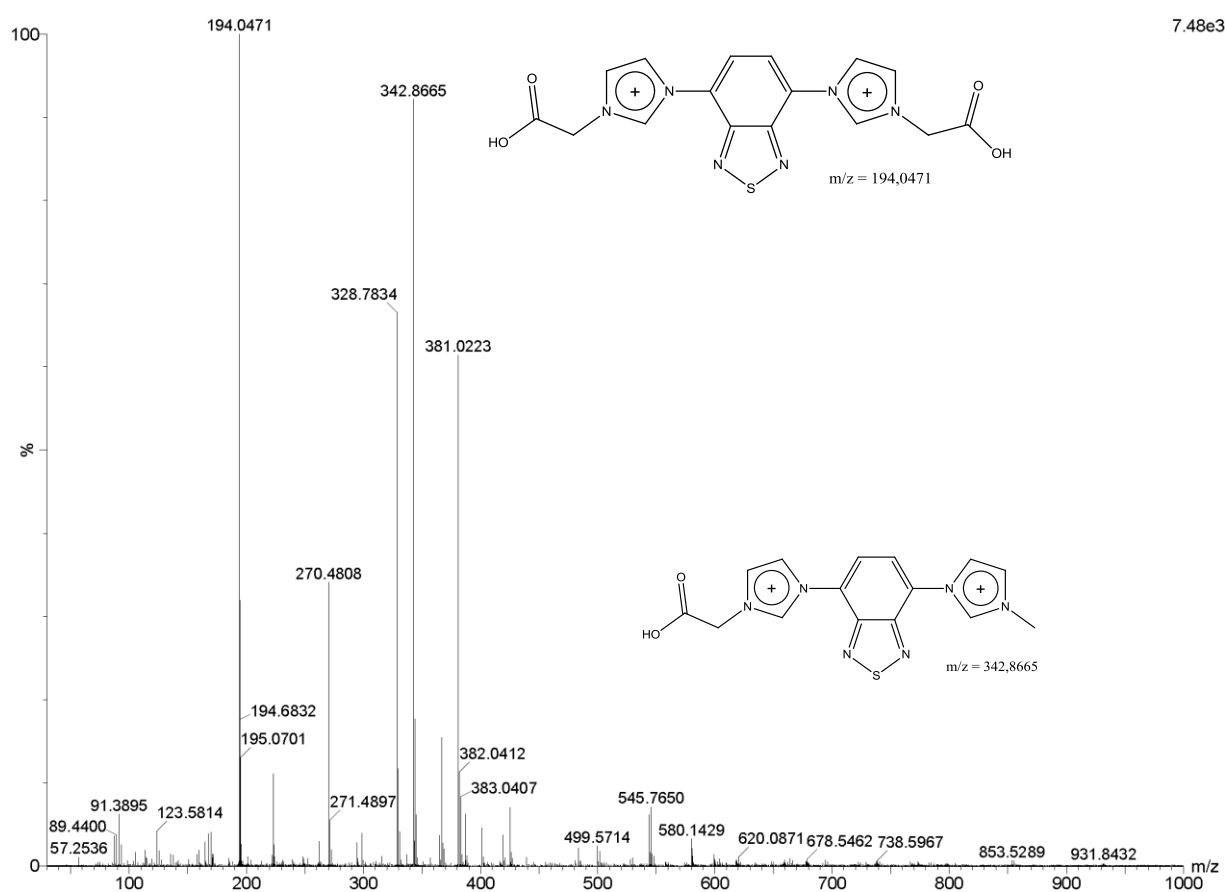


Figura 68. Espectro de ESI-MS da BTDimAc no modo positivo.

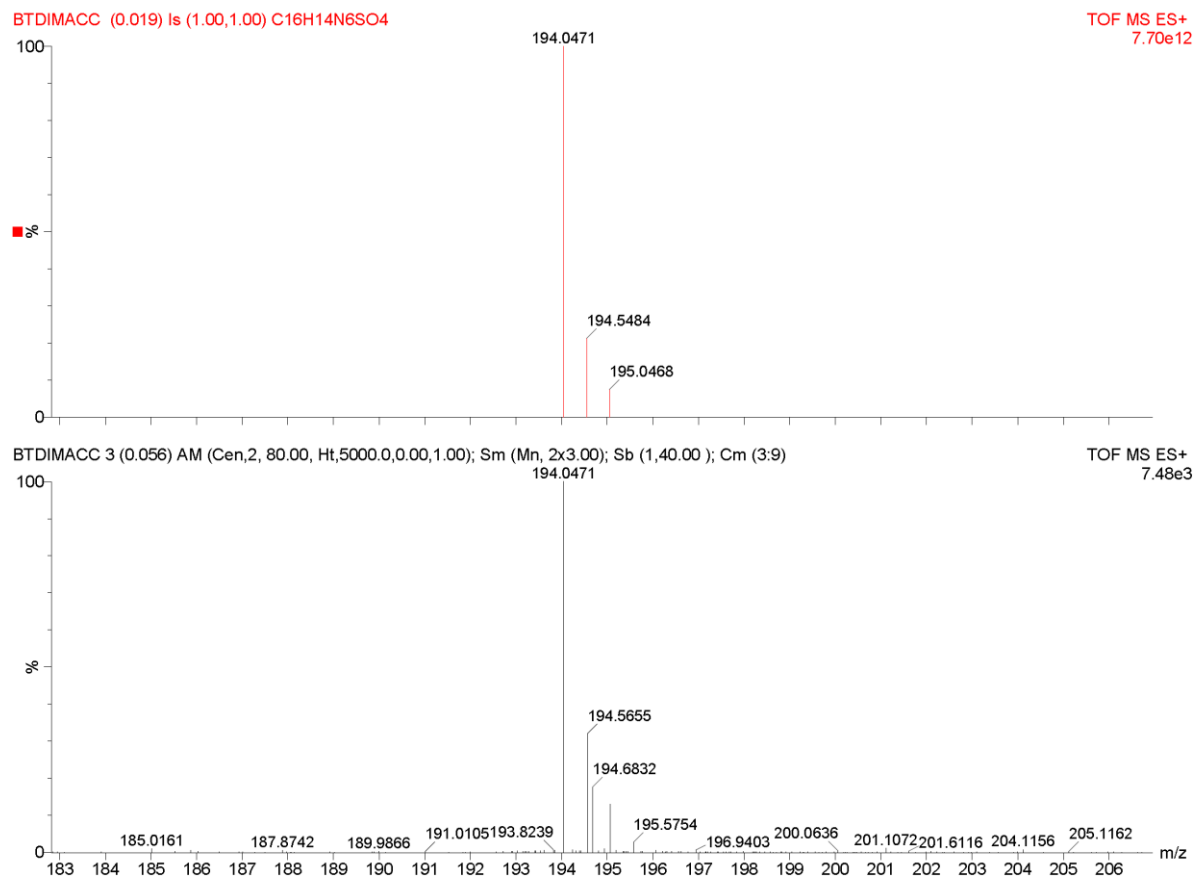


Figura 69. (Abaixo) Região selecionada do espectro de ESI-MS(+) da BTDImAc (m/z 194,0471), (acima) o espectro do modelo isotópico simulado (m/z 194,0471).

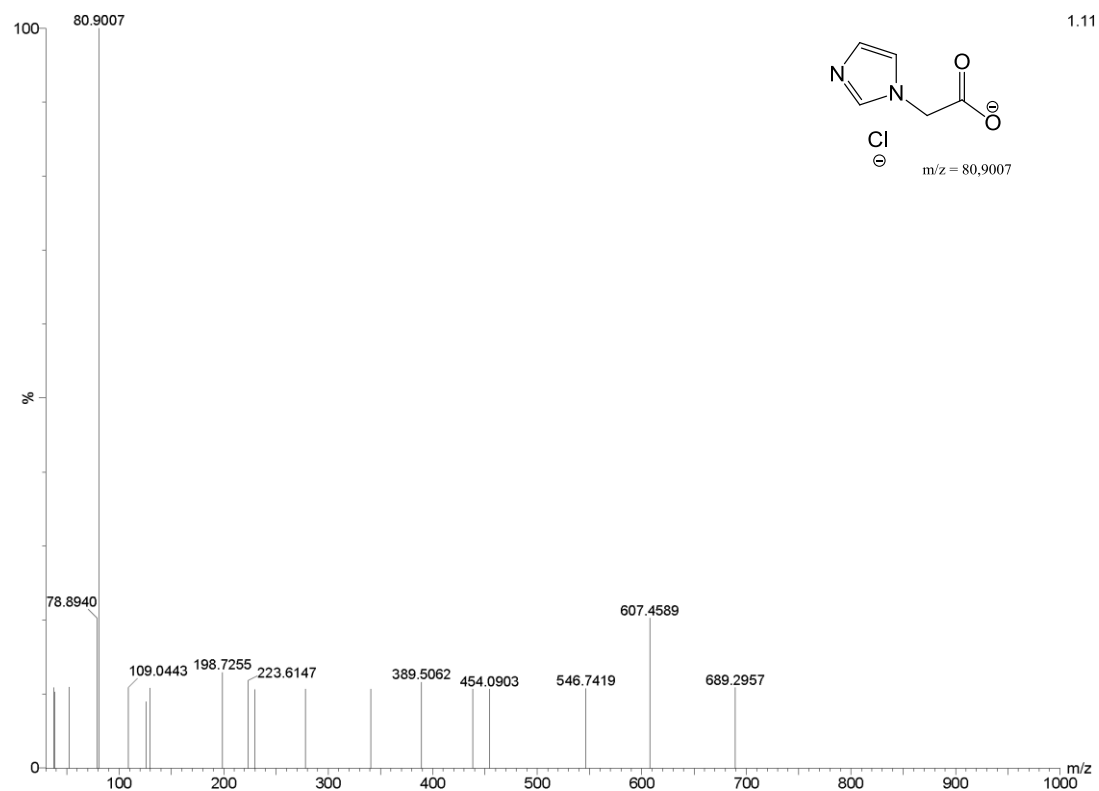


Figura 70. Espectro de ESI-MS da BTDImAc no modo negativo.

5.4. Caracterização por Espectroscopia no Infravermelho (FT-IR)

Pela análise de FT-IR é possível observar as bandas esperadas nas regiões entre 3200 e 3100 cm^{-1} para o estiramento C-H de carbonos insaturados conjugados, a banda em 1620 cm^{-1} do grupo C=N e em 1600 cm^{-1} do estiramento C=C. No composto BTDIImH é possível observar o banda de absorção em 3062 cm^{-1} referente ao estiramento N-H da amina secundária e no composto BTDIImAc há a banda em 1730 cm^{-1} referente à carbonila deste composto (Figura 71).

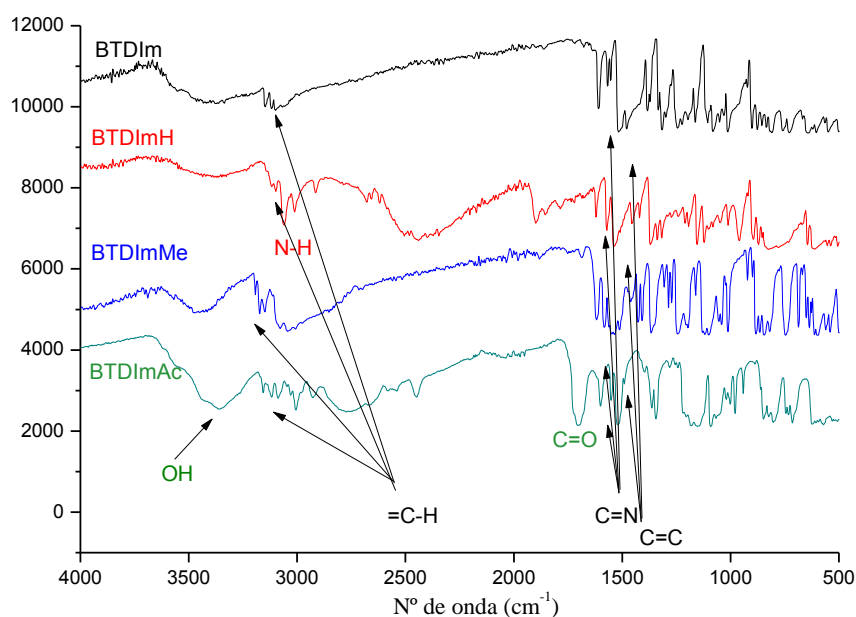


Figura 71. Espectro de infravermelho dos compostos BTDIIm, BTDIImH, BTDIImMe e BTDIImAc.

5.5. Propriedades fotofísicas

Os quatro derivados BTDs fluorescentes tiveram suas propriedades fotofísicas investigadas por meio de análises de espectrofotometria e espectrofluorimetria em diferentes solventes para se verificar os efeitos solvatocrômicos. Os dados obtidos podem ser vistos na Tabela 6.

Tabela 6. Dados fotofísicos para os compostos BTDs em soluções 10^{-4} M.

Composto	Solvente	λ_{\max} (abs)(nm)	abs	Log ϵ	ϵ	λ_{\max} (em)(nm)	$\Delta\lambda_{ST}$
^a BTDIm	DMSO	382	0,045	2,7	450	542	160
	DMF	383	0,04	2,6	400	531	148
	Água	362	0,01	2,0	100	530	168
	Metanol	371	0,065	2,8	650	473	102
	Etanol	376	0,062	2,8	620	503	127
^b BTDImH	DMSO	356	0,34	3,5	3400	450	94
	DMF	347	0,35	3,5	3500	401	54
	Água	333	0,37	3,6	3700	450	117
	Metanol	339	0,54	3,7	5400	450	111
	Etanol	338	0,23	3,4	2300	450	112
^c BTDImMe	DMSO	376	0,20	3,3	2000	526	150
	DMF	382	0,19	3,3	1900	501	119
	Água	348	0,18	3,3	1800	453	105
	Metanol	362	0,28	3,4	2800	449	82
	Etanol	370	0,17	3,2	1700	525	155
^d BTDImAc	DMSO	354	0,52	3,7	5200	460	106
	DMF	350	0,42	3,6	4200	470	120
	Água	333	0,56	3,7	5600	453	120
	Metanol	336	0,67	3,8	6700	453	117
	Etanol	336	0,66	3,8	6600	453	117
		^a $\phi_f = 0,007$	^b $\phi_f = 0,007$	^c $\phi_f = 0,001$	^d $\phi_f = 0,1$		

Onde $\lambda_{\max(\text{abs})(\text{nm})}$ é o comprimento de onda de máxima absorção $\lambda_{\max(\text{em})(\text{nm})}$ é o comprimento de onda de máxima emissão e ϵ representa o coeficiente de extinção molar, em $\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. ϕ_f é rendimento quântico de fluorescência.

Pode-se observar que, para todos os compostos, os valores de comprimentos de onda de absorção apresentou uma leve dependência com a variação do solvente, **BTDIm** (362-383 nm), **BTDImH** (333-356 nm), **BTDImMe** (348-382 nm) e **BTDImAc** (333-354 nm), ver Figura 72. Os compostos sintetizados apresentaram coeficientes de extinção molar (ϵ) de acordo com transições do tipo $\pi - \pi^*$. As variações observadas nos comprimentos de onda de emissão são maiores para as BTDs **BTDIm** (473-542 nm), **BTDImH** (401-450 nm), **BTDImMe** (449-453 nm) e **BTDImAc** (453-470 nm).

No estado excitado, fluoróforos apresentam maior momento de dipolo do que no estado fundamental. Esta polarização é estabilizada também pelos momentos de dipolo das moléculas do solvente que estão ao redor do fluoróforo. Esse efeito de estabilização será maior em solventes de maior polaridade, como pode ser visto na Tabela 6, em que os maiores valores de deslocamentos de Stokes para os compostos BTDIm, BTDImH e BTDImAc são observados no

solvente de maior polaridade, a água, e para o composto BTDI_mMe o maior deslocamento de Stokes é no solvente etanol.

O efeito do solvente pode levar a maiores deslocamentos de Stokes, e pode influenciar na intensidade de emissão. Para essas BTDs estudadas a intensidade de emissão foi maior em solventes polares próticos, como a água, metanol e etanol. Os espectros de emissão das moléculas BTDs podem ser vistos na Figura 73.

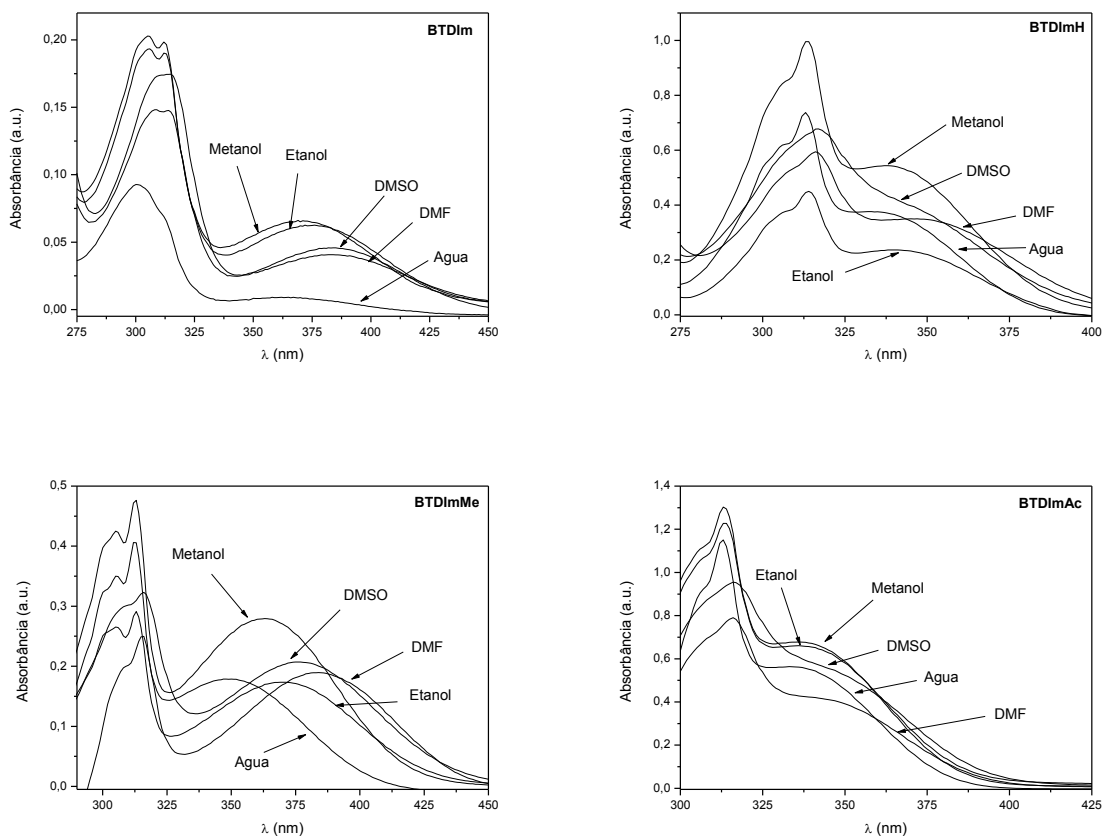


Figura 72. Espectros de absorção dos compostos **BTDI_m**, **BTDI_mH**, **BTDI_mMe** e **BTDI_mAc**.

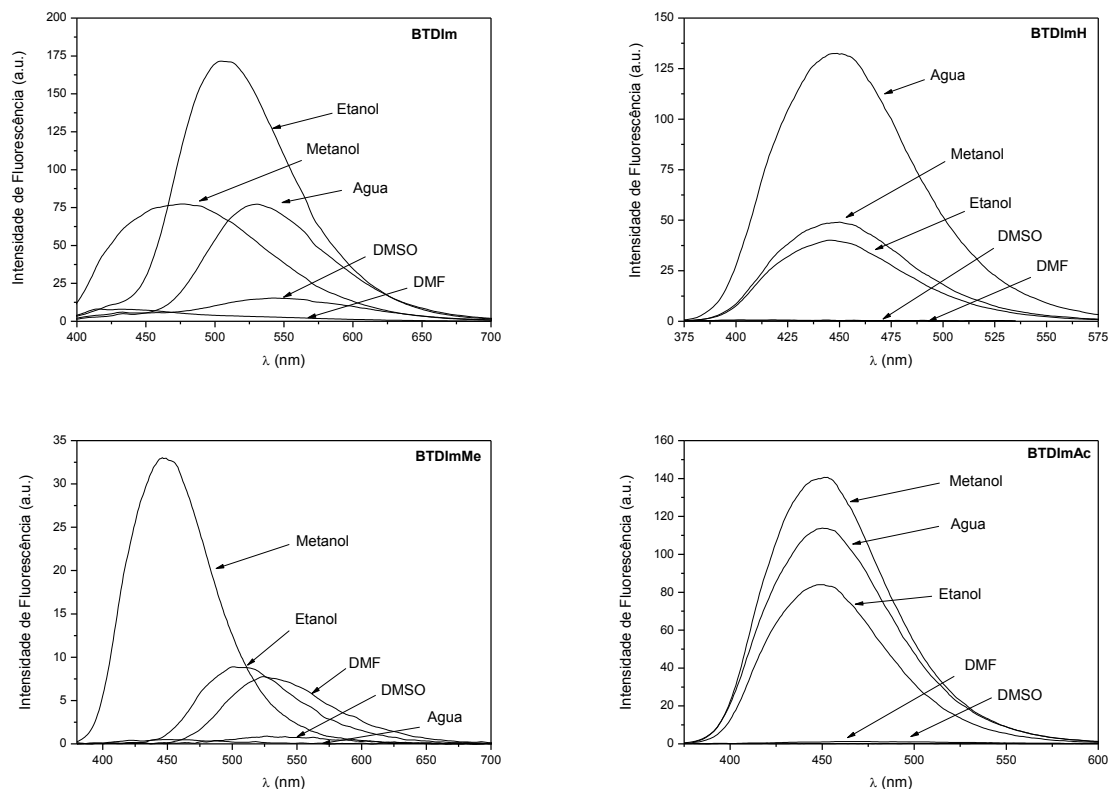


Figura 73. Espectros de emissão dos compostos **BTDIIm**, **BTDIImH**, **BTDIImMe** e **BTDIImAc**.

Todos os compostos apresentaram amplos deslocamentos de Stokes ($\lambda_{\text{emi}} - \lambda_{\text{abs}}$), independente do solvente em que se encontram solubilizados, e por esta razão, conclui-se que a sua estabilidade possa ser consequência da ação de processos intramoleculares, como os processos ICT (*intramolecular charge transfer*).

O processo ICT é um mecanismo de estabilização interna que ocorre rapidamente e altera a distribuição de carga na estrutura da molécula, ou seja, consiste em uma redistribuição de carga entre as partes elétron doadoras e elétron aceptoras de uma molécula.

5.6. Imageamento celular

Após a síntese eficiente dos compostos derivados da BTB, buscou-se aplicações para os novos compostos sintetizados. Os compostos dissustituídos simétricos, **BTDIIm**, **BTDIImH**, **BTDIImMe** e **BTDIImAc** foram testados em experimentos de imageamento celular em células (vivas e fixadas) de câncer de mama (MCF-7). Os experimentos de imageamento celular foram

realizados em colaboração com o grupo dos professores Dr. Brenno Neto e Dr. José Raimundo Corrêa do Instituto de Biologia da Universidade de Brasília.

Os compostos foram excitados na faixa de 330-400 nm, e apresentaram sinal de fluorescência, variando do azul ao verde (Figuras 74-77). Essa é uma característica importante para experimentos multicores no qual se utiliza mais de um marcador em uma mesma célula para o monitoramento simultâneo de mais de uma especificidade celular. Apesar do bom sinal de fluorescência apresentado pelos derivados **BTDImH** e **BTDImMe** nenhum deles mostrou seletividade no interior da célula e foram encontrados dispersos no citosol (Figuras 75 e 76). A **BTDImAc** apresentou uma relativa seletividade para lisossomos, vesículas esféricas localizadas perto do núcleo celular, porém com baixa intensidade de fluorescência no interior da célula (Figura 77).

O resultado mais interessante, no entanto, foi apresentado pela **BTDIm** que se mostrou um marcador altamente seletivo para lisossomos com excelente sinal de fluorescência (Figura 74).

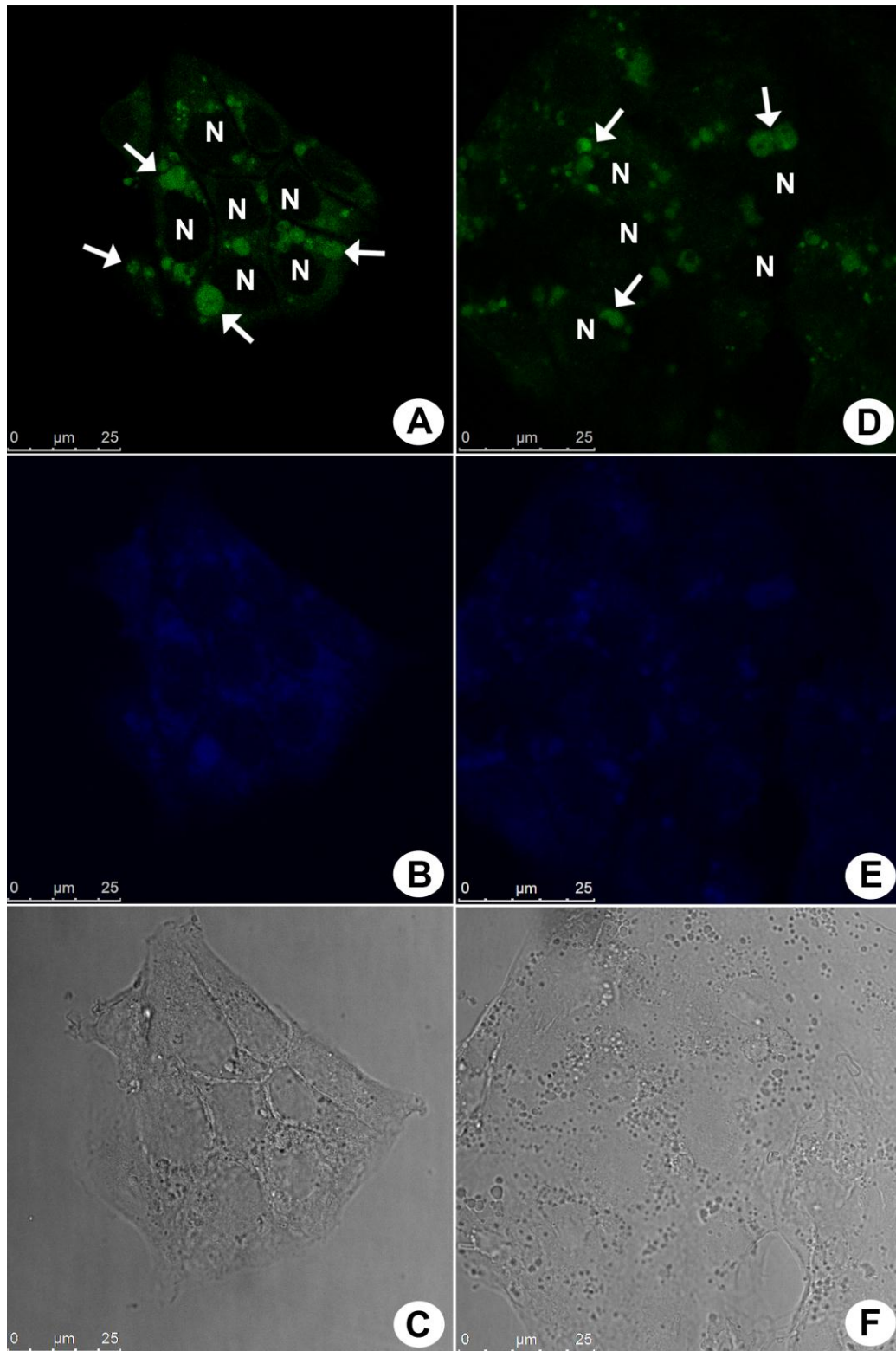


Figura 74. Experimentos de marcação com células de câncer de mama (MCF-7) marcadas com **BTDIm**. Imagens A, B e C correspondem a amostras fixadas e D, E e F amostras sem tratamento fixador. A propriedade de dupla emissão de fluorescência mostrou como imagens verdes A e D e imagens azuis B e E. A BTDIm foi acumulada em vesículas esféricas perto do núcleo da célula; imagens A e D setas brancas. A letra N identifica os núcleos. Não existe diferença entre o padrão de fluorescência a partir de amostras fixadas e não fixos, imagens A, B, D e E. Imagens C e F mostram os aspectos morfológicos padrões normais para as células por microscopia de contraste de fase. Escala da barra de referência de 25 μm .

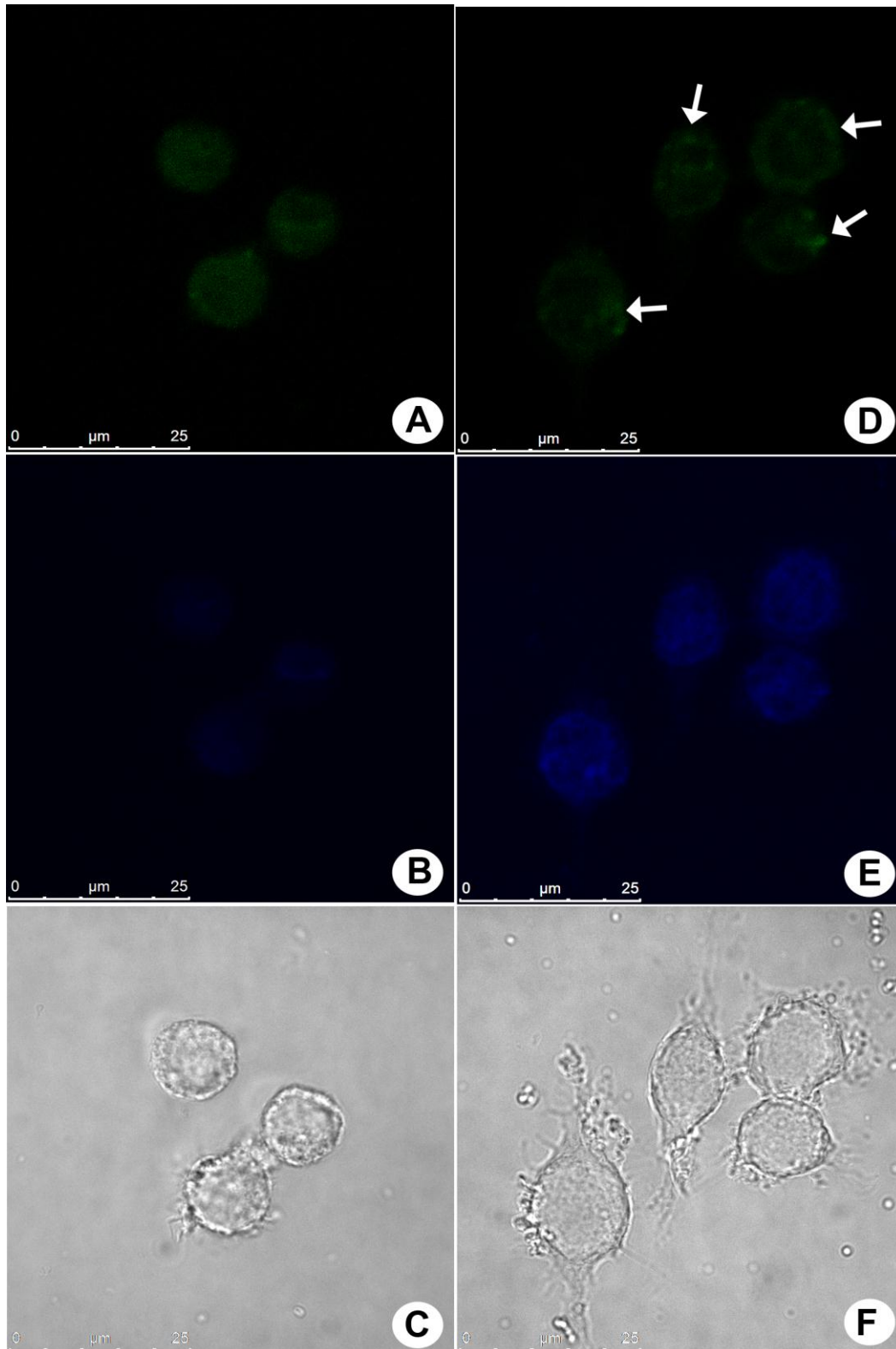


Figura 75. Experimentos de marcação com células de câncer de mama (MCF-7) marcadas com **BTDImH**. Imagens A, B e C correspondem a amostras fixadas e D, E e F amostras sem tratamento fixador. A propriedade de dupla emissão de fluorescência mostrou como imagens verdes A e D e imagens azuis B e E. A **BTDImH** foi acumulada em vesículas próximas à região periférica das células, setas brancas na imagem D. Imagens de A, B, D e E mostram um aspecto fluorescente de um composto de coloração e imagens C e F apresentam os aspectos morfológicos normais para estas células por microscopia de contraste de fase. Escala da barra de referência de 25 µm.

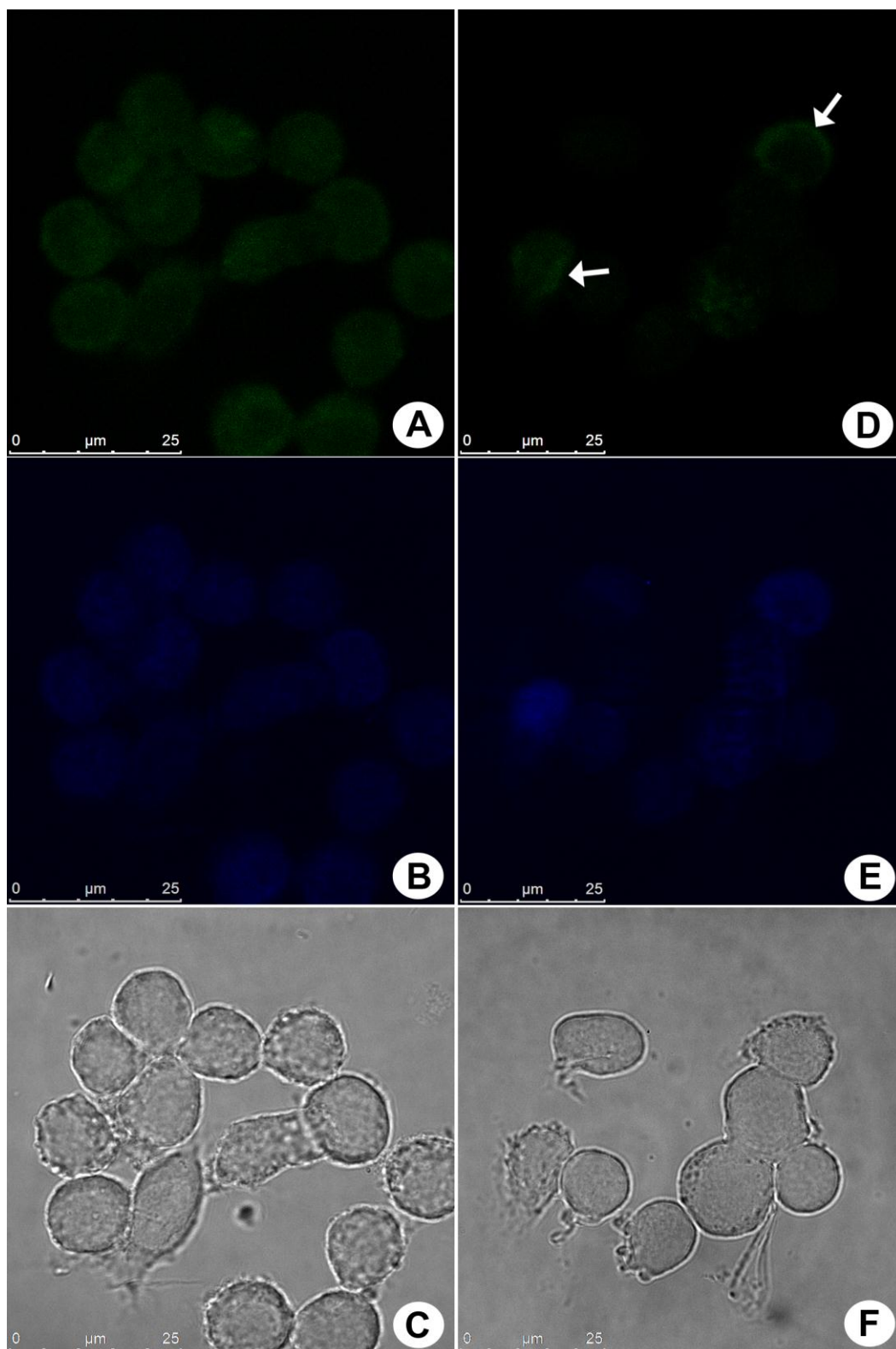


Figura 76. Experimentos de marcação com células de câncer de mama (MCF-7) marcadas com **BTDImMe**. Imagens A, B e C correspondem a amostras fixadas e D, E e F amostras sem tratamento fixador. A propriedade de dupla emissão de fluorescência mostrou como imagens verdes A e D e imagens azuis B e E. A BTDImMe foi acumulada próximo a região periférica da célula como um anel verde, setas brancas imagem D. Também foi observado um sinal mais intenso fluorescente em amostras fixadas em formalina. Apesar disso, estas amostras apresentaram coloração fluorescente em todo citoplasma, imagem A. Imagens de A, B, D e E mostra um padrão fluorescente a partir da BTDImMe e coloração imagens C e F mostram os aspectos morfológicos normais para esta células por microscopia de contraste de fase. Referência barra de escala de 25 µm.

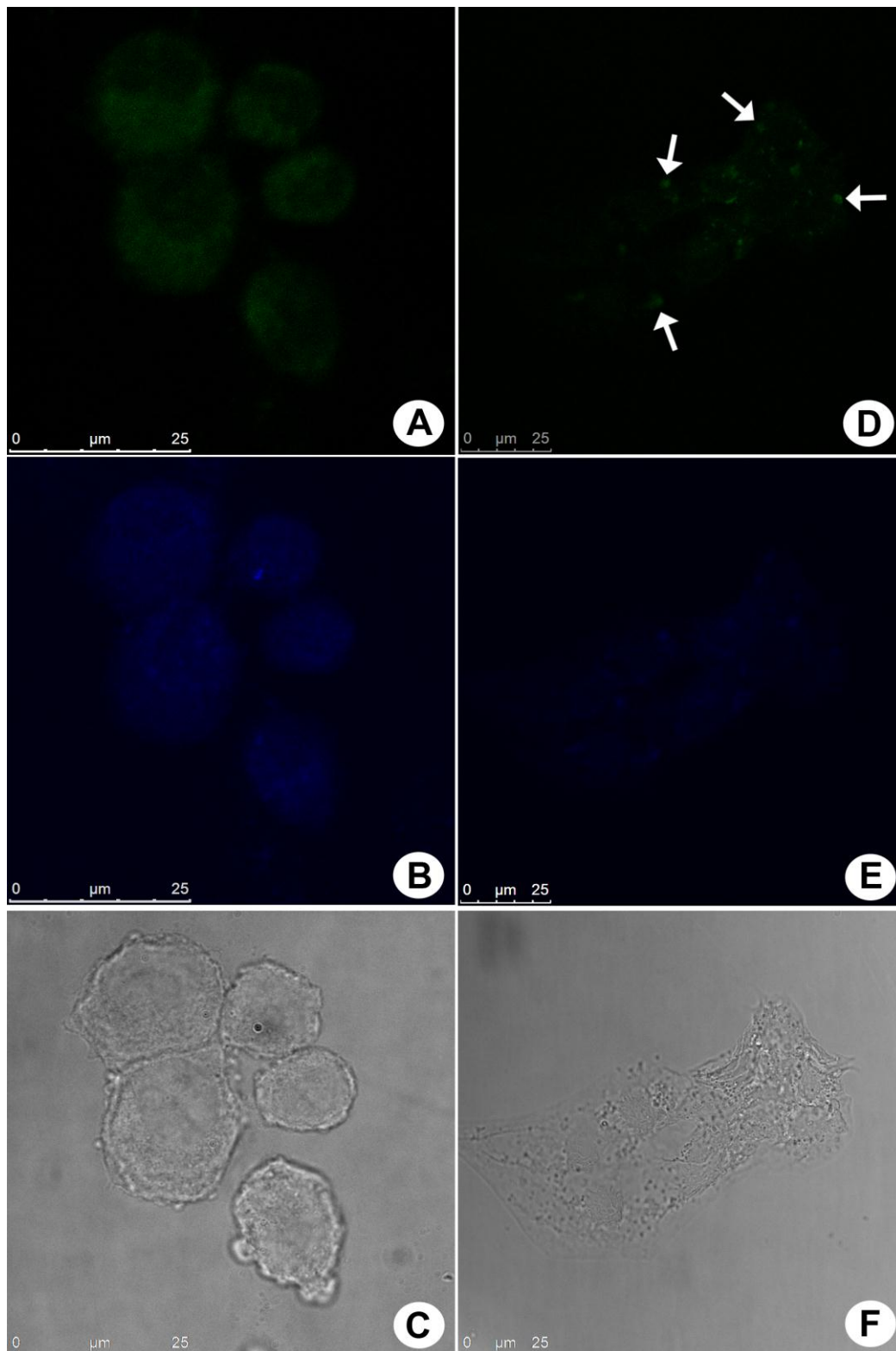


Figura 77. Experimentos de marcação com células de câncer de mama (MCF-7) marcadas com **BTDImAc**. Imagens A, B e C correspondem a amostras fixadas e D, E e F amostras sem tratamento fixador. A propriedade de dupla emissão de fluorescência mostrou como imagens verdes A e D e imagens azuis B e E. BTDImAc foi acumulada perto de vesículas celulares esféricas perto da membrana plasmática ou mais no interior das células em direção ao núcleo, setas brancas na imagem D. Também foi observado um sinal mais intenso fluorescente em amostras fixadas em formalina. No entanto, estas amostras também mostraram coloração fluorescente dispersa através do citoplasma, imagem A. Imagens de A, B, D e E mostraram um padrão fluorescente a partir do BTDImAc e as imagens C e F mostram os aspectos morfológicos normais para estas células por microscopia de contraste de fase. Barra referência de escala de 25 µm.

6 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como principal foco a síntese de quatro novos compostos fotoluminescentes derivados do núcleo BTB (BTBIm, BTBInH, BTBImMe e BTBImAc) que apresentaram propriedades fotofísicas que as tornam potenciais candidatas para aplicações em sondas celulares. Os objetivos planejados foram alcançados permitindo a síntese de sondas celulares altamente seletivas para lisossomos.

A síntese de quatro novos compostos dibenzotiazolas substituídas pelo cátion imidazólio foi possível por meio de uma reação de N-arilação do imidazólio, realizada utilizando-se óxido cobre(II) como catalisador. Os estudos fotofísicos revelaram que os novos derivados possuem grandes deslocamentos de Stokes, bons coeficientes de extinção para absorção e alta fluorescência de emissão, o que torna estas moléculas promissoras para aplicações ópticas. Os compostos sintetizados foram testados em experimentos de imageamento celular e os resultados obtidos a partir de células de câncer de mama (MCF-7) demonstram que os compostos podem ser utilizados como marcadores universais para lisossomos, em particular, o composto BTBIm. Este composto é altamente estável em temperatura ambiente, pode ser aplicado em células vivas ou fixado em formalina e os procedimentos de coloração são rápidos. As sondas fluorescentes comerciais, como laranja de acridina e vermelho neutro, são normalmente utilizados para coloração de organelas ácidas em várias células eucarióticas,^{81,82} no entanto, estas sondas têm baixa especificidade para lisossomos. O composto BTBIm permeia facilmente células vivas e provavelmente fica preso no interior dos lisossomos, talvez devido ao seu baixo pH interno. Este composto é adequado para investigar a biogênese do lisossomo, patogênese dos lisossomos, parasitas dentro do vacúolo fagolisossoma e autofagia.⁸³ Os resultados sugerem que, usando os compostos BTBIm e BTBImAc combinados, torna-se possível analisar a via endocítica por coloração do endossomo primário e lisossomo no mesmo ensaio.

7 REFERÊNCIAS

- (1) Lewis, N. S.; Nocera, D. G. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2006**, *103*, 15729-15735.
- (2) Gonçalves, R. V. *Universidade Federal do Rio Grande do Sul* **2012**, Tese de doutorado.
- (3) Pereira, E. B.; Abreu, S. L. d.; Ruther, R. *INPE* **2006**.
- (4) Smestad, G. P. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2009**, *93*, 387.
- (5) Lindquist, S. E.; Fell, C. In *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*; Garche, J., Ed.; Elsevier: Amsterdam, 2009, p 369-383.
- (6) Fujishima, A.; Honda, K. *Nature* **1972**, 238.
- (7) Tryk, D. A.; Fujishima, A.; Honda, K. *Electrochimica Acta* **2000**, *45*, 2363-2376.
- (8) Varghese, O. K.; Grimes, C. A. *Solar Energy Materials and Solar Cells* **2008**, *92*, 374-384.
- (9) Paulose, M.; Mor, G. K.; Varghese, O. K.; Shankar, K.; Grimes, C. A. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, *178*, 8-15.
- (10) Aroutiounian, V. M.; Arakelyan, V. M.; Shahnazaryan, G. E. *Solar Energy* **2005**, *78*, 581-592.
- (11) Choi, H.-J.; Kang, M. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32*, 3841-3848.
- (12) Dabirian, A.; Spijker, H. v. t.; van de Krol, R. *Energy Procedia* **2012**, *22*, 15-22.
- (13) Dupont, J.; Scholten, J. D. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 1780-1804.
- (14) Allam, N. K.; Shaheen, B. S.; Hafez, A. M. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2014**, *6*, 4609-4615.
- (15) Guo, L. M.; Hagiwara, H.; Ida, S.; Daio, T.; Ishihara, T. *Acs Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 11080-11086.
- (16) Jing, D.; Guo, L. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2007**, *68*, 2363-2369.
- (17) Ahluwalia, B. S.; Hellesø, O. G.; Subramanian, A. Z.; Perney, N. M. B.; Sessions, N. P.; Wilkinson, J. S. 2010; Vol. 7604, p 76040W-76040W-76048.
- (18) Çetinörgü-Goldenberg, E.; Klemberg-Sapieha, J.-E.; Martinu, L. *Appl. Opt.* **2012**, *51*, 6498-6507.
- (19) Ezhilvalavan, S.; Tseng, T.-Y. *Journal of Applied Physics* **1998**, *83*, 4797-4801.
- (20) Tsai, H.-S.; Yang, T.-Y.; Chang, M.-T.; Chou, L.-J.; Chueh, Y.-L. *Journal of Nanomaterials* **2014**, *2014*, 8.
- (21) Rubio, F.; Denis, J.; Albella, J. M.; Martinez-Duart, J. M. *Thin Solid Films* **1982**, *90*, 405-408.
- (22) Carsten, C.; Roger de, R.; Siebe, B. *Journal of Micromechanics and Microengineering* **1999**, *9*, 113.
- (23) Lu, X.; Ding, S.; Lin, T.; Mou, X.; Hong, Z.; Huang, F. *Dalton Transactions* **2012**, *41*, 622-627.
- (24) Kudo, A.; Miseki, Y. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38*, 253-278.
- (25) Khan, Z.; Qureshi, M. *Catalysis Communications* **2012**, *28*, 82-85.
- (26) Qadir, M. I.; Scholten, J. D.; Dupont, J. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2014**, *383*, 225-230.
- (27) Huang, M. H.; Mao, S.; Feick, H.; Yan, H.; Wu, Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.; Yang, P. *Science* **2001**, *292*, 1897-1899.
- (28) Ding, M.; Zhao, D.; Yao, B.; E, S.; Guo, Z.; Zhang, L.; Shen, D. *Opt. Express* **2012**, *20*, 13657-13662.
- (29) Prechtel, M. H. G.; Campbell, P. S.; Scholten, J. D.; Fraser, G. B.; Machado, G.; Santini, C. C.; Dupont, J.; Chauvin, Y. *Nanoscale* **2010**, *2*, 2601-2606.
- (30) Bussamara, R.; Melo, W. W. M.; Scholten, J. D.; Migowski, P.; Marin, G.; Zapata, M. J. M.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Novak, M. A.; Dupont, J. *Dalton Transactions* **2013**, *42*, 14473-14479.
- (31) Sahaym, U.; Norton, M. G. *J Mater Sci* **2008**, *43*, 5395-5429.
- (32) Turner, J. A. *Science* **1999**, *285*, 687-689.
- (33) Wijayatha, K. G. U. In *Functional Materials for Sustainable Energy Applications*; Kilner, J. A., Skinner, S. J., Irvine, S. J. C., Edwards, P. P., Eds.; Woodhead Publishing: 2012, p 91-146e.

- (34) Du, X. Z.; Cao, Y. N.; Yang, L. J.; Yang, Y. P. *International Journal of Green Energy* **2014**, *11*, 918-935.
- (35) Cocchi, S.; Mari, M.; Cavani, F.; Millet, J.-M. M. *Applied Catalysis B-Environmental* **2014**, *152*, 250-261.
- (36) Wang, C.; Boucher, M.; Yang, M.; Saltsburg, H.; Flytzani-Stephanopoulos, M. *Applied Catalysis B-Environmental* **2014**, *154*, 142-152.
- (37) Brachi, P.; Chirone, R.; Miccio, F.; Miccio, M.; Picarelli, A.; Ruoppolo, G. *Fuel* **2014**, *128*, 88-98.
- (38) Du, Y.; Zhao, L.; Chang, Y.; Su, Y. *Journal of Hazardous Materials* **2012**, *225-226*, 21-27.
- (39) Kudo, A. In *Solar Chemical Energy Storage*; Sugiyama, M., Fujii, K., Nakamura, S., Eds. 2013; Vol. 1568, p 7-10.
- (40) Jing, D.; Guo, L.; Zhao, L.; Zhang, X.; Liu, H.; Li, M.; Shen, S.; Liu, G.; Hu, X.; Zhang, X.; Zhang, K.; Ma, L.; Guo, P. *International Journal of Hydrogen Energy* **2010**, *35*, 7087-7097.
- (41) Ndiege, N.; Chandrasekharan, R.; Radadia, A. D.; Harris, W.; Mintz, E.; Masel, R. I.; Shannon, M. A. *Chemistry – A European Journal* **2011**, *17*, 7685-7693.
- (42) Hummel, H.-U.; Fackler, R.; Remmert, P. *Chemische Berichte* **1992**, *125*, 551-556.
- (43) Sawada, H.; Kawakami, K. *Journal of Applied Physics* **1999**, *86*, 956-959.
- (44) Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. A. *Surface Science Reports* **2008**, *63*, 515-582.
- (45) Kawai, T.; Sakata, T. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1980**, 694-695.
- (46) Sakata, T.; Kawai, T. *Chemical Physics Letters* **1981**, *80*, 341-344.
- (47) Yang, Y. Z.; Chang, C. H.; Idriss, H. *Applied Catalysis B: Environmental* **2006**, *67*, 217-222.
- (48) Antoniadou, M.; Kondarides, D. I.; Lianos, P. *Catalysis Letters* **2009**, *129*, 344-349.
- (49) Lu, H.; Zhao, J.; Li, L.; Gong, L.; Zheng, J.; Zhang, L.; Wang, Z.; Zhang, J.; Zhu, Z. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 3384-3388.
- (50) Subramanian, V.; Wolf, E. E.; Kamat, P. V. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4943-4950.
- (51) Eberhardt, D. J. D.; Silva, P. M.; Feil, A. F.; Teixeira, S. R.; Silva, P. E. d. G. d. C. J.; Gonçalves, R. V. *Patente* **2012**.
- (52) Wender, H.; de Oliveira, L. F.; Feil, A. F.; Lissner, E.; Migowski, P.; Meneghetti, M. R.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Chemical Communications* **2010**, *46*, 7019-7021.
- (53) Wender, H.; Migowski, P.; Feil, A. F.; de Oliveira, L. F.; Prechtel, M. H. G.; Leal, R.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13*, 13552-13557.
- (54) Wender, H.; Gonçalves, R. V.; Feil, A. F.; Migowski, P.; Poletto, F. S.; Pohlmann, A. R.; Dupont, J.; Teixeira, S. R. *The Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 16362-16367.
- (55) Wender, H.; de Oliveira, L. F.; Migowski, P.; Feil, A. F.; Lissner, E.; Prechtel, M. H. G.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. *The Journal of Physical Chemistry C* **2010**, *114*, 11764-11768.
- (56) Dupont, J.; Consorti, C. S.; Suarez, P. A. Z.; de Souza, R. F. In *Organic Syntheses*; John Wiley & Sons, Inc.: 2003.
- (57) Kuhn, H. J.; Braslavsky, S. E.; Schmidt, R. *Pure and Applied Chemistry* **2004**, *76*, 2105-2146.
- (58) Carlson, G. L. *Spectrochimica Acta* **1963**, *19*, 1291-1307.
- (59) Davey, W. P. *Physical Review* **1925**, *25*, 753-761.
- (60) Sreethawong, T.; Ngamsinlapasathian, S.; Suzuki, Y.; Yoshikawa, S. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* **2005**, *235*, 1-11.
- (61) Olaf, R.; Cora, L.; Arndt, S.; Francis, J. D. *ChemInform* **2003**, *34*.
- (62) Derstroff, V.; Ensling, J.; Ksenofontov, V.; Gütlich, P.; Tremel, W. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **2002**, *628*, 1346-1354.
- (63) Hatchard, C. G.; Parker, C. A. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences* **1956**, *235*, 518-536.
- (64) Quinkert, G. *Angewandte Chemie* **1967**, *79*, 730-730.
- (65) Jirkovsky, J.; Boule, P. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **1997**, *111*, 181-185.

- (66) Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; da Silva Júnior, E. N.; Dupont, J. *European Journal of Organic Chemistry* **2013**, 2013, 228-255.
- (67) Holler, M. G.; Campo, L. F.; Brandelli, A.; Stefani, V. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2002**, 149, 217-225.
- (68) D. Neto, B. A.; Corrêa, J. R.; Carvalho, P. H. P. R.; Santos, D. C. B. D.; Guido, B. C.; Gatto, C. C.; Oliveira, H. C. B. d.; Fasciotti, M.; Eberlin, M. N.; Silva Jr., E. N. d. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2012**, 23, 770-781.
- (69) Neto, B. A. D.; Carvalho, P. H. P. R.; Santos, D. C. B. D.; Gatto, C. C.; Ramos, L. M.; Vasconcelos, N. M. d.; Correa, J. R.; Costa, M. B.; de Oliveira, H. C. B.; Silva, R. G. *RSC Advances* **2012**, 2, 1524-1532.
- (70) Glunde, K.; Guggino, S. E.; Ichikawa, Y.; Bhujwalla, Z. M. *Mol Imaging* **2003**, 2, 24-36.
- (71) Lakowicz, J. R.; Springer: Maryland, 2006.
- (72) Lavis, L. D.; Raines, R. T. *ACS Chemical Biology* **2008**, 3, 142-155.
- (73) Chan, Y.-P.; Fan, L.; You, Q.; Chan, W.-H.; Lee, A. W. M.; Shuang, S. *Tetrahedron* **2013**, 69, 5874-5879.
- (74) Urano, Y.; Asanuma, D.; Hama, Y.; Koyama, Y.; Barrett, T.; Kamiya, M.; Nagano, T.; Watanabe, T.; Hasegawa, A.; Choyke, P. L.; Kobayashi, H. *Nat Med* **2009**, 15, 104-109.
- (75) Ke, B.; Chen, W.; Ni, N.; Cheng, Y.; Dai, C.; Dinh, H.; Wang, B. *Chemical Communications* **2013**, 49, 2494-2496.
- (76) Oliveira, F. F. D.; Santos, D. C. B. D.; Lapis, A. A. M.; Corrêa, J. R.; Gomes, A. F.; Gozzo, F. C.; Moreira Jr, P. F.; de Oliveira, V. C.; Quina, F. H.; Neto, B. A. D. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2010**, 20, 6001-6007.
- (77) Suzuki, T.; Tsuji, T.; Okubo, T.; Okada, A.; Obana, Y.; Fukushima, T.; Miyashi, T.; Yamashita, Y. *The Journal of Organic Chemistry* **2001**, 66, 8954-8960.
- (78) Neto, B. A. D.; Lapis, A. A. M.; Mancilha, F. S.; Vasconcelos, I. B.; Thum, C.; Basso, L. A.; Santos, D. S.; Dupont, J. *Organic Letters* **2007**, 9, 4001-4004.
- (79) Ritonga, M. T. S.; Sakurai, H.; Hirao, T. *Tetrahedron Letters* **2002**, 43, 9009-9013.
- (80) Zhao, X.; Cao, K.; Zhou, H.; Lu, R. *Optical Materials* **2014**, 36, 950-957.
- (81) SOUZA, W. D.; CARREIRO, I. P.; MIRANDA, K.; SILVA, N. L. C. E. *Anais da Academia Brasileira de Ciências* **2000**, 72, 421-432.
- (82) Wolmarans, E.; Mqoco, T. V.; Stander, A.; Nkandeu, S. D.; Sippel, K.; McKenna, R.; Joubert, A. *Cell Mol Biol Lett* **2014**, 19, 98-115.
- (83) Ortolano, S.; Vieitez, I.; Navarro, C.; Spuch, C. *Recent Pat Endocr Metab Immune Drug Discov* **2014**, 8, 9-25.