



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TESE DE DOUTORADO

**PIGMENTOS HÍBRIDOS ORGÂNICOS/ INORGÂNICOS DERIVADOS
DE ARGILOMINERAIS A PARTIR DE DIFERENTES ROTAS DE
SÍNTESE.**

Graycyellê Rodrigues da Silva Cavalcanti

João Pessoa-PB-Brasil
Dezembro/2021

TESE DE DOUTORADO

**PIGMENTOS HÍBRIDOS ORGÂNICOS/ INORGÂNICOS DERIVADOS
EM ARGILOMINERAIS A PARTIR DE DIFERENTES ROTAS DE
SÍNTESE.**

Graycyellê Rodrigues da Silva Cavalcanti*

Tese de Doutorado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química do DQ/CCEN/UFPB, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutorado em Química, na área de Química Inorgânica.

Orientadora: Prof^a. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

Co-orientador: Prof. Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira

Área de Concentração: Química Inorgânica

*Bolsista Capes

**João Pessoa-PB-Brasil
Dezembro/2021**

Pigmentos híbridos orgânicos/inorgânicos derivados de argilominerais a partir de diferentes rotas de síntese.

Tese de Doutorado apresentada pela aluna Graycyellê Rodrigues da Silva Cavalcanti e aprovada pela banca examinadora em 06 de dezembro de 2021.

Maria Gardênnia da Fonseca

Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca
Departamento de Química – CCEN/UFPB
Orientador/Presidente

Francisco de Assis Rodrigues Pereira

Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira
Reitoria – CCT/UEPB
2º. Orientador

A. S. Alcantara

Profa. Dra. Ana Clecia Santos de Alcantara
Centro Tecnológico – UFMA/São-Luís-MA
Examinadora

Pollyana de Aragão Trigueiro

Profa. Dra. Pollyana de Aragão Trigueiro
PPGQ/UFPB – São Luís-MA
Examinadora

Claudio Gabriel Lima Junior

Prof. Dr. Claudio Gabriel Lima Junior
Departamento de Química – CCEN/UFPB
Examinador

l. l. l.

Profa. Dra. Iêda Maria Garcia dos Santos
Departamento de Química – CCEN/UFPB
Examinadora

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C376p Cavalcanti, Graycyelle Rodrigues da Silva.

Pigmentos híbridos orgânicos/ inorgânicos derivados em argilominerais a partir de diferentes rotas de síntese / Graycyelle Rodrigues da Silva Cavalcanti. - João Pessoa, 2021.

153 f. : il.

Orientação: Maria Gardênnia da Fonseca.

Coorientação: Francisco de Assis Rodrigues Pereira.

Tese (Doutorado) - UFPB/CCEN.

1. Química inorgânica. 2. Esmeclitas. 3. Saponita. 4. Montmorillonita. I. Fonseca, Maria Gardênnia da. II. Pereira, Francisco de Assis Rodrigues. III. Título.

UFPB/BC

CDU 546(043)

Dedico este trabalho a Deus e a Santíssima Virgem por sempre
guiarem e iluminarem meus caminhos durante essa jornada.

AGRADECIMENTOS

Um trabalho de pesquisa não se constrói sozinho, mas sim é feito de pequenas engrenagens que movem o todo final que se encontra aqui expresso. Inúmeras foram as mãos e cabeças pensantes que me ajudaram a realizar essa tese e eu sou imensamente grata a todas elas. Como diria o poeta Jack Souza “Escreva. Porque palavras ditas ao vento, com o vento se vão. Palavras escritas são ETERNAS!”

- ✓ Em primeiro lugar agradecer a Deus por ter me dado forças para não desistir e coragem para lutar todos os dias pelos meus objetivos.
- ✓ À minha família por serem instrumento de Deus em minha vida, por apoiarem minhas decisões, me encorajando e depositando sempre em mim confiança e um amor incondicional que foram de extrema importância no desenvolvimento deste trabalho. Em especial, à minha mãe por ser esse meu porto seguro, transformando cada dificuldade em um meio de aprendizagem.
- ✓ À Capes pelo financiamento concedido tanto no Brasil como por meio do projeto Capes-Cofecub que foram de suma importância para realização deste trabalho.
- ✓ À Prof.a Dra. Maria Gardênia da Fonseca pela orientação e apoio para o desenvolvimento e finalização do presente trabalho, bem como auxílio ao longo da minha trajetória acadêmica.
- ✓ Ao meu co-orientador Prof. Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira pelo apoio, incentivo e amizade desde sempre em especial durante o período de doutorado-sanduíche, que foi indispensável para a realização deste trabalho.
- ✓ À minha supervisora de doutorado-sanduíche Profa. Dra. Maguy Jaber pelo acolhimento e por todos os ensinamentos que muito contribuíram não só para minha formação profissional, mas também para meu crescimento pessoal. Minha sincera gratidão por sempre me incentivar na realização desse trabalho e pela confiança em mim investida.
- ✓ Ao Prof. Dr. Cláudio Gabriel Lima Junior e ao Prof. Dr. Fausthon Fred da Silva por todas as contribuições realizadas durante o exame de qualificação doutoral. Em especial ao Prof. Cláudio pela amizade e parceria que vai além dos muros da universidade.
- ✓ À Profa.Dra Ieda Maria Garcia dos Santos que prontamente aceitou participar da banca examinadora do presente trabalho e que contribuiu não só durante o meu doutorado, mas desde a minha formação inicial na graduação para meu desenvolvimento profissional.
- ✓ Aos demais membros da banca examinadora por gentilmente aceitarem o convite de contribuírem para o presente trabalho de tese.
- ✓ A todos os professores da PPGQ que contribuíram para minha formação e me ajudaram a amadurecer academicamente, abrindo-me o caminho do conhecimento.

- ✓ Ao Marcos Pequeno, secretário da Pós-Graduação em Química, por toda ajuda e colaboração na parte burocrática que envolveram esse projeto, obrigado pelas conversas e esclarecimentos de sempre.
- ✓ A todos os amigos e colegas que tive a oportunidade de compartilhar disciplinas e momentos na Pós- Graduação por terem construído junto comigo essa trilha de aprendizagem.
- ✓ Aos professores, profissionais e colaboradores do Lacom que contribuíram de alguma forma para a execução desse trabalho direta ou indiretamente.
- ✓ A todos os colegas de trabalho do Lacom que contribuíram direta e indiretamente para realização desta tese. Em especial aos amigos das argilas/hidroxiapatitas que dividem comigo as alegrias e tristezas do período de pós-graduação, pelo apoio diário. Em especial a Denise que tanto colaborou para a realização desse trabalho experimental quando não pude fazê-lo presencialmente, bem como pela amizade e momentos que vivemos durante a graduação e a Pós, a minha imensa gratidão.
- ✓ À Laís, Leandro, Suelen e Wanderson pela amizade que transcenderam os muros do Lacom por todos os momentos compartilhados, pelo cuidado, carinho e apoio durante os momentos bons e ruins.
- ✓ A todos os membros do LAMS por me acolherem e me ajudarem rompendo as barreiras culturais e idiomáticas existentes. Em especial à Clementine, Hélène e Raquel pela amizade dentro e fora do Laboratório e que me deixaram imensa saudade.
- ✓ Aos amig@s da *Maison du Brésil* que foram como uma família para mim durante o meu período em Paris, que me confortaram diariamente e me ajudaram a abrandar as saudades do Brasil. Em especial à Alice, Carol, Elis, Flávio, Joana, Lívia e Luiza, por todo carinho, amizade, paciência e dedicação sobretudo nos dias difíceis.
- ✓ As melhores amigas/irmãs que a França me deu Camila, Mariana e Thaíssa por tudo que vivemos juntas e por me presentearem diariamente com apoio, carinho e amizade, não tenho palavras para descrever a importância disso.
- ✓ A Luiz Henrique por ter sido um sinal do cuidado de Deus comigo durante meu período em Paris, por ser meu companheiro de oração, de estudos e de viagens, por me apoiar e me incentivar diariamente e por fim pela paciência, carinho e amizade.
- ✓ As pessoas maravilhosas que Deus coloca diariamente na minha vida que torcem, rezam por mim sempre e me enviam “pacotinhos” diários de amor, em especial à Lucélia, Tamara, Paulinha e Patrícia por ouvirem meus desabafos e alegrias. Obrigada por tudo!
- ✓ Aos meus colegas e amigos de trabalho nas escolas da vida que na reta final deste trabalho foram de suma importância, por todo apoio.
- ✓ A todos aqueles que por minha omissão não foram aqui mencionados, mas que contribuíram e incentivaram de alguma forma para a realização deste trabalho. Meu muito obrigada!

“Combati o bom combate, acabei a carreira, guardei a fé. Desde agora, a coroa da justiça me está guardada, a qual o Senhor, justo juiz, me dará naquele Dia; e não somente a mim, mas também a todos os que amarem a sua vinda.”.

(2 Timóteo 4:7-8)

RESUMO

Título: Pigmentos híbridos orgânicos/inorgânicos derivados de argilominerais a partir de diferentes rotas de síntese.

Autora: Graycyellê Rodrigues da Silva Cavalcanti

Orientadora: Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

Co-Orientador: Prof. Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira

Os pigmentos são capazes de refletir valores históricos e culturais da sociedade ao longo do tempo, enquanto que os avanços tecnológicos permitiram preparar sistemas mais estáveis, versáteis e com aplicações mais sofisticadas que o uso na indústria ou em peças figurativas. Neste contexto, o presente trabalho teve como objetivo preparar pigmentos híbridos orgânicos/inorgânicos a partir da interação entre silicatos com e sem modificação química e os corantes arqueológico ácido carmínico e eosina Y e uma molécula fotocromica do tipo espiropirano, avaliando a partir de diferentes técnicas de caracterização como difratometria de raios-X (DRX), ressonância magnética nuclear (RMN) de ^{13}C , fluorescência resolvida no tempo e espectroscopia UV-vis. A estabilidade dos sistemas e potenciais aplicações foram também avaliadas. Os resultados de RMN de ^{13}C e fluorescência do pigmento derivado da saponita pilarizada com óxido de alumínio demonstraram que a pilarização proporcionou uma maior estabilidade ao pigmento formado com ácido carmínico. Foi confirmado por ensaios de fotoestabilidade a formação de pigmentos estáveis obtidos pela encapsulação do ácido carmínico em hidrogéis precursores de saponita e montmorillonita. Os resultados de espectroscopia UV-Vis e termogravimetria para os derivados da eosina Y indicaram que a silanização das esmectitas com aminopropiltrimetoxissilano potencializou a interação dos sólidos com eosina Y. Os parâmetros colorimétricos sugeriram a formação de pigmentos estáveis e com diferentes cores. No estudo da aplicação do espiropirano (SPI) como pigmento inteligente, os resultados dos ensaios colorimétricos mostraram que os pigmentos preparados apresentaram uma paleta de cores variando entre o violeta e o amarelo com relativa estabilidade após a irradiação à luz e capacidade fotoreversível. Notou-se ainda a partir dos dados de DRX que a incorporação do SPI ocorreu principalmente por intercalação e os pigmentos obtidos via hidrólise não formaram fase cristalina. Assim, a preparação de pigmentos híbridos propostos resultou em materiais multifuncionais com propriedades aprimoradas com possibilidade de utilização não só em obras de arte, mas como sensores e em células fotovoltaicas.

Palavras-chave: Esmectitas, saponita, montmorillonita, fotodegradação, fotocromismo, pigmentos arqueológicos, pigmentos inteligentes.

ABSTRACT

Title: Organic/inorganic hybrid pigments derived of clay minerals by using different synthetic routes.

Author: Graycyellê Rodrigues da Silva Cavalcanti

Supervisors: Profa. Dra. Maria Gardênnia da Fonseca

Prof. Dr. Francisco de Assis Rodrigues Pereira

Pigments has historical and cultural importance in the society, while technological advances improved the preparation of more stable and versatile systems with sophisticated applications than those used in industry or in the art objects. Therefore, the present work aimed to prepare organic/inorganic hybrid pigments based on the interaction between raw and modified silicates and archeological dyes (carminic acid and eosin Y) and a photochromic molecule as spiropyran type. Systems were evaluated by different techniques as X-rays diffractometry (XRD), ^{13}C nuclear magnetic resonance (NMR), time-resolved fluorescence and UV-Vis spectroscopy. Stability and potential applications of the formed pigments were also evaluated. ^{13}C NMR and fluorescence results of the pigment for the aluminum oxide pillarized saponite showed that the pillarization improved the stability of the pigment based on carminic acid. The formation of stable pigments obtained by carminic acid encapsulation in saponite and montmorillonite precursor hydrogels was confirmed by photostability tests. The results of UV-Vis spectroscopy and thermogravimetry for eosin Y derivatives indicated that the smectites silylation with aminopropyltrimethoxysilane improved their interaction with eosin Y. The colorimetric parameters suggested the formation of stable pigments with different colors. In the study of the application of spiropyran (SPI) as an intelligent pigment, the results of the colorimetric tests showed that the prepared pigments presented a color palette from violet to yellow with relative stability after light irradiation and photoreversible capacity. XRD pattern suggested that the SPI incorporation occurred by intercalation and the pigments obtained via hydrolysis did not form a crystalline phase. In summary, the preparation of proposed hybrid pigments resulted in multifunctional materials and improved their properties for use in art objects, but also as sensors and in photovoltaic cells.

Keywords: Smectites, saponite, montmorillonite, photodegradation, photochromism, archaeological pigments, smart pigments.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

Figura 1.1 Aplicações corantes de origem natural	24
Figura 1.2 Aplicações corantes de origem natural	25
Figura 1.3 Representação esquemática para o ácido carmínico	26
Figura 1.4 Representação esquemática para as formas estruturais da eosina Y	27
Figura 1.5 Aplicações dos pigmentos fotossensíveis	29
Figura 1.6 Representação estrutural espiropirano	30
Figura 1.7 Representação estrutural a) montmorillonita e b) saponita.....	32
Figura 1.8 Principais tipos de modificação em argilominerais	34
Figura 1.9 Representação esquemática pilarização em argilominerais	36
Figura 1.10 Representação esquemática da reação de silanização em argilominerais	36
Figura 2.1 Esquema metodologia de preparação da saponita sintética	43
Figura 2.2 Esquema metodológico para a pilarização da saponita.....	44
Figura 2.3 Esquema metodológico para preparação dos pigmentos via adsorção	45
Figura 2.4 Esquema metodológico para preparação dos pigmentos via coprecipitação	46
Figura 2.5 Esquema metodológico para o recobrimento dos pigmentos.....	47
Figura 2.6 Micrografia eletrônica de transmissão para as amostras i) AC-precSap-120 e ii) AC-precMt-120	64
Figura 2.7 Teste de hidrofobicidade amostras recobertas com TEOS/HDTMS	68
Figura 2.8 Representação esquemática para as formas estruturais do ácido carmínico.....	70
Figura 2.9 Proposta de interação do ácido carmínico via adsorção.....	71
Figura 2.10 Proposta de interação dos pigmentos obtidos via síntese hidrotermal.....	71
Figura 3.1- Esquema utilizado na silanização das amostras.....	800
Figura 3.2 Micrografias eletrônicas de transmissão para os pigmentos derivados da eosina Y com as matrizes inorgânicas	95
Figura 3.3 Amostras obtidas a partir da interação da Eosina com as argilas Argentina e AçoAP, e derivados de Saponita	97
Figura 3.4 Cores digitais para os pigmentos derivados da eosina Y	101
Figura 4.1 Formas isoméricas para o espiropirano.....	104

Figura 4.2 Esquema metodologia de preparação dos pigmentos via hidrólise do TEOS.....	109
Figura 4. 3 Ilustração das formas isoméricas SPI i) MC e ii) MCH+ em solução ácida.....	122
Figura 4.4 Amostras obtidas antes e depois da exposição a uma fonte de luz LED branca por 2 h, e após serem deixadas em repouso por 24 h no escuro	123
Figura 4.5 Representação das formas isoméricas do espiropirano	124

GRÁFICOS

Gráfico 2. 1 Difrátogramas de raios X (i) saponita e saponita pilarizada antes da adsorção do corante entre 8 e 70° (2θ) (ii) saponita e saponita pilarizada antes da adsorção do corante entre 2 e 20° (2θ) e (iii) híbridos AC@ Sap e AC@PilSap.....	53
Gráfico 2. 2 Difrátogramas de raios X para os pigmentos híbridos obtidos por coprecipitação	54
Gráfico 2. 3 Espectros na região do infravermelho para as amostras iniciais e pigmentos híbridos (i) região de 4000- 500 cm ⁻¹ e (ii) ampliação da região de 1800-1200 cm ⁻¹	55
Gráfico 2. 4 Espectros na região do infravermelho para as amostras iniciais e pigmentos híbridos obtidos por coprecipitação.....	56
Gráfico 2. 5 Curvas TG/DTG i) Sap; ii) AC@Sap; iii) PilSap; iv) AC@PilSap e v) AC	588
Gráfico 2. 6 Curvas TG/DTG para as amostras: i) precSap-120; ii) precMt-120; iii) CA-precSap-120; iv) CA-precMt; v) CA-precSap-120-Si e vi) CA-precMt-120-Si	599
Gráfico 2.7 Espectros de RMN 27Al para i) matriz precursora e pigmentos híbridas obtidas por adsorção e ii) precursor e pigmento híbrido obtido por coprecipitação, (*) bandas laterais	60
Gráfico 2. 8 Espectros de RMN CP/MAS de 13C para o ácido carmínico e os pigmentos híbridos com saponita i) AC@Sap e ii) AC-prec-Mt120	62
Gráfico 2. 9 Espectros de UV-Vis para os sobrenadantes em ciclos de dessorção: i) CA @ Sap; ii) CA-precSap-120 e iii) CA-precMt-120, em que D é a dessorção do sobrenadante e x é o número do ciclo (1-5) em Dx	66
Gráfico 2.10 Espectros de UV-Vis para as amostras: i) AC@Sap e AC@PilSap; ii) AC-precSap-120 e AC-precSap-120-Si; iii) AC-precMt-120 e AC-precMt-120-Si, em que: A é antes da irradiação e D após a irradiação	72
Gráfico 2. 11 i) Pigmentos sólidos e ii) diferenças de cor (ΔE *) entre as amostras antes e depois da exposição à luz por 354 h com 66 klx de intensidade de iluminação.....	74

Gráfico 3. 1 Difrátogramas de raios X para os derivados modificados por (a) pilarização e (b) silanização	85
Gráfico 3. 2 Difrátogramas de raios X para os pigmentos derivados da eosina (a) AçoAP, (b) Argentina e (c) Saponita	87
Gráfico 3. 3 FTIR para os derivados modificados por i) pilarização e ii) silanização	89
Gráfico 3.4 Espectro FTIR para Eosina Y	90
Gráfico 3. 5 Espectros FTIR para os pigmentos de i) bentonita AçoAP, ii) bentonita Argentina e iii) saponita	91
Gráfico 3. 6 Curvas TG para as amostras iniciais e principais pigmentos derivados da eosina Y em i) eosina, ii) bentonita AçoAP , iii) bentonita argentina e iv) saponita	93
Gráfico 3. 7 Medidas de potencial zeta (ζ) para as amostras silanizadas	96
Gráfico 3. 8 Representação gráfica das quantidades de eosina incorporada nas matrizes	98
Gráfico 3. 9 Espectros de UV-Vis no estado sólido para os pigmentos antes e depois do período de exposição à luz.....	98
Gráfico 3. 10 Diferenças de cor (ΔE^*) entre as amostras antes e depois da exposição à luz por 244 h com 60 klx de intensidade de iluminação.....	100
Gráfico 4. 1 Difrátogramas de raios X para amostras derivadas da saponita.....	111
Gráfico 4. 2 Difrátogramas de raios X para amostras derivadas da hidrólise de TEOS	112
Gráfico 4. 3 Espectros na região do infravermelho para as amostras derivadas de i) saponita e ii) saponita pilarizada.....	113
Gráfico 4. 4 Espectros na região do infravermelho para as amostras preparadas via hidrólise do TEOS	114
Gráfico 4. 5 Curvas TG/DTG para as amostras derivadas da saponita i) em meio ácido e ii) meio básico	116
Gráfico 4. 6 Curvas TG/DTG para as amostras obtidas via hidrolise do TEOS i) TEOS-1; ii) TEOS-2; iii) TEOS-SPI-1 e iv) TEOS-SPI-2	118
Gráfico 4. 7 Espectros de RMN ^{27}Al para a saponita e o pigmento híbrido derivado	119
Gráfico 4. 8 Espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C para o espiropirano e pigmentos híbridos i) na região de 0-200 ppm e ii) ampliação na região de 170-190 ppm	120
Gráfico 4. 9 Espectro de reflectância no UV-Vis para o espiropirano	125
Gráfico 4. 10 Espectros de UV-Vis para os pigmentos antes e depois dos testes de fotocromismo: i) Sap-SPI-A2; ii) Sap-SPI-B2; iii) PilSap-SPI-A; iv) PilSap-SPI-B; v) SPI-TEOS-1 e vi) SPI-TEOS-2	126

QUADROS

Quadro 1.1 Classificação dos corantes	23
Quadro 2.1 Principais reagentes utilizados.....	43
Quadro 3. 1-Principais reagentes utilizados	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 2. 1 Quantidades de reagentes usados na preparação dos hidrogéis precursores	46
Tabela 2.2 Principais variações observadas nos espectros de RMN ¹³ C CP/MAS para as amostras AC@ Sap e AC-precMt-120	63
Tabela 2.3 Vida útil da fluorescência (τ_i) e vida média (τ_{av})	65
Tabela 2.4 Parâmetros na escala CIEM L*, a* e b* para os pigmentos derivados do AC.....	73
Tabela 3.1 Composição química para as amostras de bentonitas naturais	83
Tabela 3. 2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio	84
Tabela 3.3 Variações de espaçamento basal para os pigmentos a base de eosina Y	86
Tabela 3. 4 Eventos e percentuais de perda de massa para as amostras iniciais e principais pigmentos derivados da eosina Y	94
Tabela 3. 5 Parâmetros L* a* b* para os pigmentos derivados da eosina Y ao longo do tempo	103
Tabela 4.1 Quantidades de argilominerais utilizadas na preparação dos pigmentos híbridos em condições ácidas e básicas	108
Tabela 4.2 Eventos de perda de massa para os pigmentos derivados de saponita	117

LISTA DE ABREVIATURA

AC	Ácido Carmínico
AçoAP	Argila bentonita natural da Paraíba
AçoAP-Eos-5	AçoAP contendo eosina obtida em pH 5
AçoAP-Eos-10	AçoAP contendo eosina obtida em pH 10
AçoAP-N	AçoAP silanizada com APTMS
APTMS	3-Aminopropiltrimetoxissilano
AçoAP-N-Eos-5	AçoAP silanizada contendo eosina obtida em pH 5
AçoAP-N-Eos-10	AçoAP silanizada contendo eosina obtida em pH 10
AC-precSap-120-Si	Pigmento obtido por síntese hidrotermal com gel de saponita e ácido carmínico e recoberto com TEOS/HDTMS.
Arg	Argila bentonita natural
Arg-N	Argentina silanizada com APTMS
Arg-Eos-5	Argentina contendo eosina obtida em pH 5
Arg-N-Eos-5	Argentina silanizada contendo eosina obtida em pH 5
Arg-N-Eos-10	Argentina silanizada contendo eosina obtida em pH 10
ETAD	Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigment Manufacturers
HDTMS	Hexadeciltrimetoxissilano
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry.
MC	Merocianina
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
Mt	montmorillonita
PF	Pigmentos fotossensíveis
PilSap	Saponita pilarizada com alumínio
PilSap-SPI-A	Saponita pilarizada com alumínio contendo espiropirano obtida em meio ácido.
PilSap-SPI-B	Saponita pilarizada com alumínio contendo espiropirano obtida em meio básico.
POS	Poliorganossilanos

RMN	Ressonância magnética nuclear
Sap	Saponita
Sap-SPI-A	Saponita contendo espiropirano obtida em meio ácido
Sap-SPI-B	Saponita contendo espiropirano obtida em meio básico.
SPI	Espiropirano
TEOS	Tetraetoxisilano
TEOS-SPI	Pigmento contendo espiropirano obtido por hidrólise do TEOS.
TG	Termogravimétrica
UF	Unidade de fórmula

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	11
FIGURAS.....	11
GRÁFICOS	12
QUADROS	14
LISTA DE ABREVIATURA.....	16
APRESENTAÇÃO GERAL DA TESE.....	18
CAPÍTULO 1- INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
1 INTRODUÇÃO	20
1.1 OBJETIVO GERAL.....	22
1.1.1 <i>Objetivos específicos</i>	22
1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	23
1.2.1 Corantes e pigmentos	23
1.2.2 Corantes de origem natural	24
1.2.2.1 Ácido carmínico	25
1.2.3 Corantes sintéticos.....	26
1.2.3.1 Eosina Y27	
1.2.4 Pigmentos fotossensíveis.....	28
1.2.4.1 Espiropiranos.....	29
1.2.5 Argilominerais: Esmectitas	31
1.2.5.1 Síntese de argilominerais.....	33
1.2.5.2 Modificação dos argilominerais	34
1.2.6 Pigmentos híbridos	37
CAPÍTULO 2- PIGMENTO DERIVADOS DE ARGILOMINERAIS/ÁCIDO CARMÍNICO OBTIDOS POR NOVAS ROTAS DE SÍNTESE.....	39
2.1 INTRODUÇÃO	40
2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	42
2.2.1 Reagentes	42
2.2.2 Obtenção de saponita sintética (Sap).....	43
2.2.3 Obtenção de saponita pilarizada com óxido de alumínio (PilSap).....	44
2.2.4 Preparação dos pigmentos híbridos	45
2.2.4.1 Adsorção de ácido carmínico	45
2.2.4.2 Síntese de pigmentos por coprecipitação.....	45
2.2.4.3 Recobrimento dos pigmentos com TEOS / HDTMS	47
2.2.5 Ensaios de dessorção	48
2.3 CARACTERIZAÇÕES.....	48

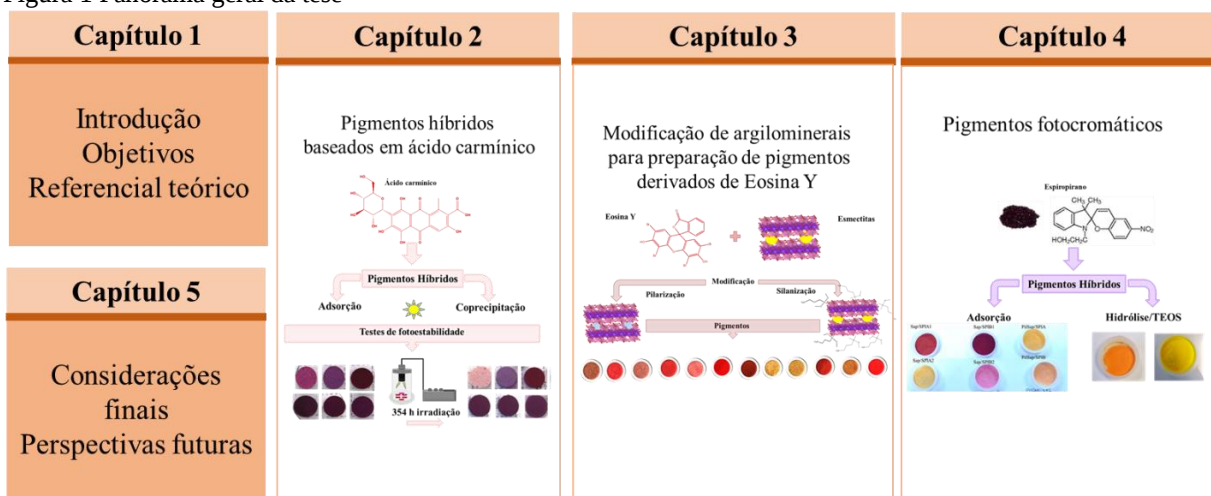
2.3.1 Difractometria de raios X (DRX).....	48
2.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR).....	48
2.3.3 Termogravimetria (TG).....	49
2.3.4 Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido	49
2.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)	49
2.3.6 Ângulo de contato	49
2.3.7 Fluorescência resolvida no tempo	50
2.3.8 Espectrocolorimetria e reflectância difusa UV-Vis.....	51
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
2.4.1 Difractometria de raios X (DRX).....	51
2.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR).....	54
2.4.3 Termogravimetria (TG).....	57
2.4.4 Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{13}C no estado sólido.....	59
2.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão.....	63
2.4.6 Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo	64
2.4.7 Testes de desorção	65
2.4.8 Ângulo de contato (teste de hidrofobicidade)	67
2.4.9 Mecanismo de interação.....	68
2.4.10 Ensaio de fotoestabilidade	71
2.5 CONCLUSÃO	75
CAPÍTULO 3-MODIFICAÇÃO DE ARGILOMINERAIS PARA USO NA SÍNTESE DE PIGMENTOS HÍBRIDOS DERIVADOS DE EOSINA Y	75
3.1 INTRODUÇÃO	77
3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	79
3.2.1 Reagentes	79
3.2.2 Obtenção de saponita sintética (Sap).....	79
3.2.3 Preparação dos argilominerais modificados.....	79
3.2.3.1 Preparação das argilas pilarizadas.....	79
3.2.3.2 Preparação das argilas silanizadas.....	80
3.2.4 Preparação dos pigmentos.....	80
3.3 CARACTERIZAÇÕES.....	81
3.3.1 Composição química	81
3.3.2 Análise de Carbono e Nitrogênio (CHN)	81
3.3.3 Difractometria de raios X.....	81
3.3.5 Análise termogravimétrica (TG)	82
3.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	82
3.3.7 Potencial Zeta (PCZ)	82
3.3.8 Espectrocolorimetria e reflectância difusa UV-Vis.....	82

3.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	83
3.4.1	Composição química	83
3.4.2	Análise de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)	84
3.4.3	Difratometria de raios X.....	84
3.4.4	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	88
3.4.5	Termogravimetria (TG).....	92
3.4.6	Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	95
3.4.7	Medidas de potencial zeta (PCZ)	95
3.4.8	Incorporação da eosina e influência do pH	96
3.4.9	Ensaio de fotoestabilidade	98
3.5	CONCLUSÃO	101
CAPÍTULO 4- SÍNTESE DE PIGMENTOS INTELIGENTES BASEADOS EM ESPIROPIRANO		102
1	INTRODUÇÃO	104
4.2	METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	107
4.2.1	Reagentes	107
4.2.2	Obtenção de saponita sintética (Sap).....	107
4.2.3	Obtenção de saponita pilarizada com alumínio (PilSap).....	107
4.2.4	Preparação dos pigmentos fotossensíveis.....	107
4.2.4.1	<i>Preparação dos pigmentos por adsorção</i>	107
4.2.4.2	<i>Preparação dos pigmentos por hidrólise do TEOS</i>	108
4.3	CARACTERIZAÇÕES.....	109
4.3.1	Difratometria de raios X (DRX).....	109
4.3.2	Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR).....	109
4.3.3	Termogravimetria (TG).....	109
4.3.4	Ressonância magnética nuclear em estado sólido (RMN)	109
4.3.5	Espectrocolorimetria e reflectância difusa UV-Vis.....	109
4.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	110
4.4.1	Difratometria de raios X.....	110
4.4.2	Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR).....	112
4.4.3	Termogravimetria (TG/DTG)	115
4.4.4	Ressonância magnética nuclear em estado sólido de ¹³ C e ²⁷ Al	118
4.4.5	Influência do pH e formas isoméricas.....	121
4.4.6	Teste de fotocromismo e reflectância UV-Vis	122
4.5	CONCLUSÃO	126
CAPÍTULO 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS ESPIROPIRANO		127
5.1	CONSIDERAÇÕES FINAIS	129
5.2	PERSPECTIVAS FUTURAS	130

APRESENTAÇÃO GERAL DA TESE

A principal motivação do presente trabalho de tese foi o desenvolvimento de novos pigmentos à base de argilominerais, tendo como inspiração o azul Maia. Visando-se uma melhor organização e visualização do seu conteúdo, este trabalho de tese está disposto em cinco capítulos, conforme apresentado na Figura 1.

Figura 1 Panorama geral da tese



Fonte: Própria autora (2021)

O Capítulo 1 é composto pela Introdução e a Fundamentação teórica. No Capítulo 2 é apresentado o estudo da síntese inédita de novos pigmentos híbridos, baseados nos sistemas saponita/ácido carmínico, saponita pilarizada com alumínio/ácido carmínico e hidrogéis/ácido carmínico. A preparação de pigmentos a partir da interação entre argilominerais pilarizados e silanizados derivados de saponita e montmorillonita com Eosina Y é descrita no Capítulo 3. Por sua vez, o Capítulo 4 aborda o desenvolvimento de materiais fotossensíveis por interação de saponita e saponita pilarizada com o corante espiropirano e de pigmentos híbridos resultantes da hidrólise de tetraetoxissilano (TEOS) *in situ* na presença desse corante. Em todos os estudos, a estabilidade físico-química e de fotodegradação dos pigmentos sintetizados foram avaliadas por meio de técnicas de caracterização estruturais, térmicas, texturais e morfológicas. Por fim, as Considerações finais e Perspectivas futuras são apresentadas no Capítulo 5.



CAPÍTULO 1

**INTRODUÇÃO, OBJETIVOS E
FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.**

1 INTRODUÇÃO

A vida humana sempre foi marcada pela necessidade de personalizar o meio que o cerca, e o desenvolvimento de artefatos que supram esse desejo remota dos primórdios da humanidade. A cor desempenha um papel importante no desenvolvimento e na personalização de objetos, roupas e ambientes. Para as primeiras civilizações, a cor tinha grande importância, pois permitia definir a classe e o status social. Nos tempos greco-romanos, por exemplo, a cor roxa era exclusividade da elite, sendo esta proibida por lei para os demais membros da sociedade (ABEL, 2012; SIDDALL, 2018).

A utilização de cores não possui sua gênese apenas com as primeiras grandes civilizações, mas remota da pré-história. O homem das cavernas utilizou pigmentos extraídos da natureza para marcar sua passagem pela história, como observado nas pinturas rupestres presentes em muitas grutas e cavernas (MONDRAGÓN *et al.*, 2019). Os pigmentos também eram utilizados em pinturas corporais, com a finalidade de proteção ou até mesmo para camuflagem. Antigas raças britânicas acreditavam que pintar o corpo para batalha conferia poderes mágicos ao guerreiro, como maior confiança e habilidade no combate (BARNETT; MILLER; PEARCE, 2006; JOSE *et al.*, 2019).

Os relatos históricos demonstram que as primeiras civilizações trouxeram inúmeras contribuições para a descoberta dos pigmentos naturais, como o caso do pigmento azul Maia, sendo uma das principais marcas da presença de um povo. Diversos estudos sobre o azul Maia foram realizados até observar que se trata de um sólido de inclusão formado por uma mistura de índigo com sais nos canais do argilomineral palygorskita (SÁNCHEZ DEL RÍO *et al.*, 2006; ZHANG, Y.; ZHANG; WANG, 2016). A estabilidade desse pigmento ao longo do tempo impressiona até hoje, sendo ainda objeto de estudo através da síntese de compostos mímicos (BERNARDINO *et al.*, 2016; ZHUANG; RODRIGUES; *et al.*, 2019).

No entanto, o principal impulso para obtenção de novas cores surgiu na Idade Média com o desenvolvimento da arte. Com o passar do tempo, os pigmentos que apresentavam baixa estabilidade as condições externas ou a exposição da luz, foram substituídos por outros. O final do século XIX e início do século XX, foi marcado por um período de grande desenvolvimento na indústria de pigmentos, levando ao rápido aumento do conhecimento e da inovação dos produtos químicos orgânicos (NEUGEBAUER *et al.*, 2019).

Desta forma, os corantes e pigmentos são capazes de refletir importantes valores históricos e artísticos que podem ser um caminho para compreensão de diferentes culturas. No

entanto, a estabilidade dos corantes sempre foi determinante para sua utilização. Alguns corantes orgânicos, por exemplo, podem apresentar descoloração quando expostos a luz, baixa estabilidade térmica e química; onde os fatores mencionados podem influenciar diretamente no tempo de vida de uma obra de arte (CHATRAGADDA; DUFOSSÉ, 2021; CICCOLA *et al.*, 2019; ZHUANG; RODRIGUES; *et al.*, 2019).

Uma alternativa para melhorar as propriedades destes materiais é combiná-los com outras matrizes que apresentem maior estabilidade, para produzir novos pigmentos híbridos. Os argilominerais são constantemente relatados como materiais que apresentam alto desempenho no desenvolvimento de novos pigmentos, com propriedades de estabilidade melhoradas (CAVALCANTI *et al.*, 2021; CLÉCIO *et al.*, 2020; DE CASTRO SILVA *et al.*, 2020; FOURNIER *et al.*, 2016; QUEIROGA *et al.*, 2019; TIAN *et al.*, 2017; TRIGUEIRO *et al.*, 2018; ZHUANG; JABER; *et al.*, 2019). Desta forma, estes podem participar da composição de pigmentos com corantes de origem natural e de interesse histórico, como é o caso dos sistemas utilizando o índigo (CHEN; *et al.*, 2019); ou no desenvolvimento de híbridos com compostos contendo antocianinas, antraquinonas e outras espécies orgânicas (CLÉCIO *et al.*, 2020; GIULIANI; CERRETANI; CICHELLI, 2015; RIBEIRO *et al.*, 2018).

Com o decorrer dos anos e os avanços tecnológicos os pigmentos deixaram de ser utilizados como nos tempos pré-históricos e passaram a constituir uma classe de materiais cada vez mais versátil. Tal fato, tem impulsionado pesquisas que buscam aplicações mais sofisticadas. Por exemplo, pode-se citar o desenvolvimento de materiais inteligentes baseados em híbridos inorgânicos/orgânicos que apresentem coloração variável de acordo com as condições de temperatura, umidade e exposição à luz (CHENG; YOON; TIAN, 2018; HU; WEI, 2018; KULČAR *et al.*, 2010).

1.1 OBJETIVO GERAL

Preparar pigmentos híbridos inorgânicos/orgânicos a partir da interação entre diferentes silicatos com os corantes naturais e sintéticos, e avaliar a estabilidade e potenciais aplicações destes.

1.1.1 *Objetivos específicos*

- ❖ Realizar a síntese e pilarização da saponita com óxido de alumínio e avaliar sua capacidade de interação com os corantes ácido carmínico e eosina Y;
- ❖ Preparar pigmentos a partir da interação dos hidrogéis precursores de saponita e montmorillonita com ácido carmínico e posteriormente realizar o revestimento destes pigmentos com hexadeciltrimetoxissilano (HDTMS) e tetraetoxissilano (TEOS);
- ❖ Realizar reações de silanização com 3-aminopropiltrimetoxissilano em duas argilas do tipo bentonita e no argilomineral sintético saponita;
- ❖ Avaliar a interação entre a saponita e as bentonitas - puras e modificadas - com o corante eosina Y para preparar pigmentos híbridos;
- ❖ Desenvolver pigmentos fotossensíveis derivados de um corante do tipo espiropirano por meio da interação com saponita e saponita pilarizada e por reações de hidrólise com TEOS;
- ❖ Caracterizar todos os sistemas gerados por meios de análises estruturais, espectroscópicas, morfológicas e texturais;
- ❖ Avaliar a estabilidade físico-química e a fotoestabilidade dos pigmentos híbridos gerados, bem como suas potencialidades de aplicação.

1.2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

1.2.1 Corantes e pigmentos

A definição de corantes e pigmentos apresenta algumas diferenças que devem ser mencionadas para melhor aplicação de cada termo.

Segundo a ETAD (*Ecological and Toxicological Association of Dyes and Organic Pigment Manufacturers*), os corantes são substâncias orgânicas coloridas ou fluorescentes, que conferem cor a um substrato por absorção específica da luz; e quando solubilizados sofrem definitiva ou temporária destruição da estrutura cristalina por absorção, retenção mecânica ou por formação de ligações iônicas ou covalentes.

No que diz respeito aos pigmentos, a CPMA (*Color Pigment Manufacturers Association*), os definem como sólidos que podem ser orgânicos ou inorgânicos e apresentem partículas coloridas, pretas, brancas ou fluorescentes, usualmente insolúveis e, em geral, não são afetados quimicamente ou fisicamente pelo substrato o qual foram incorporados. A absorção ou dispersão seletiva da luz provocam alterações de sua aparência, no entanto, estes possuem a capacidade de manter sua estrutura cristalina durante todo o processo de coloração.

As diversas espécies de corantes existentes podem ser classificadas de várias formas, em geral, estas baseiam-se na estrutura química, fonte de obtenção, estrutura nuclear e classificação industrial, como observado no Quadro 1.1.

Quadro 1.1 Classificação dos corantes

Critério de classificação	Tipo
Estrutura química, natureza dos cromóforos e sistema de CI (<i>Color Index</i>).	22 grupos: nitroso, nitro, monoazo, diazo, estilbeno, diarilmetano, triarilmetano, xanteno, acridina, quinolina, metino, tiazole, indamina, indofenol, azina, oxazina, tiazina, aminocetona, antraquinona, indigóide, ftalocianina e pigmentos inorgânicos.
Fontes naturais e sintéticas	Os naturais podem ser divididos em quatro subcategorias: animais, curcuminóides, fenólicos naturais e vegetais.
Estrutura nuclear	Catiônico e aniônico
Aplicação industrial	10 grupos: dispersos, ácido, base, direto, recipiente, reativo, enxofre, mordente, solvente e corantes azóicos.

Fonte: NIKFAR; JABERIDOOST (2014)

Em meio as diferentes classificações, utilizaremos neste trabalho a fonte de obtenção

como critério principal de classificação dos corantes nos tópicos posteriores, bem como seus usos e aplicações.

1.2.2 Corantes de origem natural

Os corantes naturais são obtidos a partir de fontes que podem ser de origem animal, vegetal e mineral (GIULIANI; CERRETANI; CICHELLI, 2015). Os primeiros processos de extração foram realizados utilizando flores, sementes, frutos, cascas, raízes de plantas, insetos e moluscos. Dessa forma, os pigmentos eram obtidos através de processos complexos; que envolviam maceração, destilação, fermentação, decantação, precipitação, filtração entre outros (DOS SANTOS, C. *et al.*, 2018).

Em relação à natureza química a maioria dos corantes mais importantes historicamente pertencem ao grupo antraquinona, naftoquinona, indigóide e carotenoide (PATEL, 2011). A grande variedade de estruturas químicas encontradas na natureza permitiu a utilização dessas espécies em diferentes aplicações como pode ser visto na Figura 1.1 (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

Figura 1.1 Aplicações corantes de origem natural



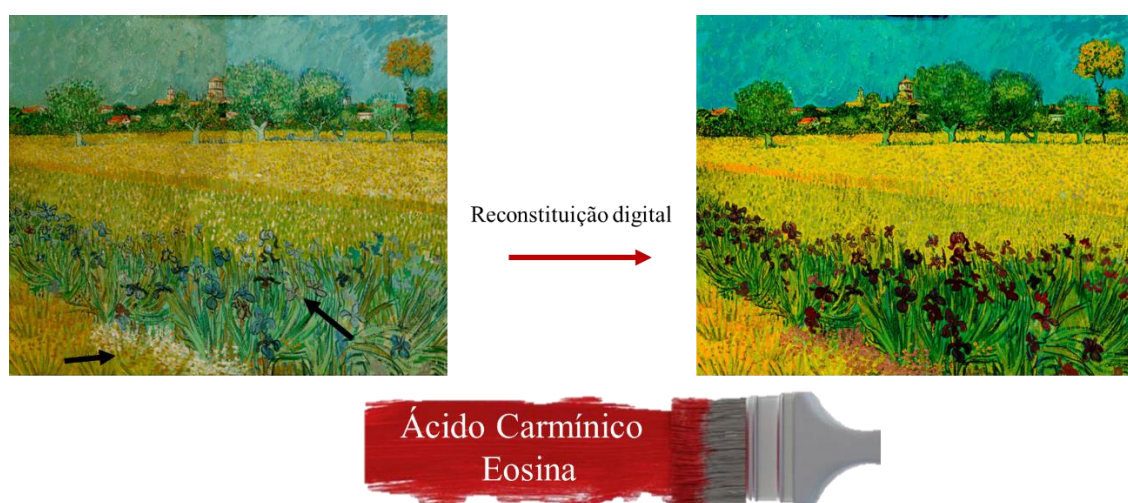
Fonte: Própria autora (2021)

Os avanços tecnológicos permitiram a síntese de diferentes novos corantes sintéticos ao longo do tempo. No entanto, tal fato não inviabilizou a utilização de corantes de origem natural, visto que alguns dos corantes sintéticos foram considerados carcinogênicos ou mutagênicos e prejudiciais à saúde e ao meio ambiente. Diante disso, em 1989, a Lei de Controle de Substâncias Perigosas à Saúde retirou dos Estados Unidos e da Europa diversos produtos

químicos de circulação e proporcionou uma retomada da pesquisa e utilização de corantes naturais menos perigosos e ecologicamente corretos (DOS SANTOS, Cristiane *et al.*, 2018; PATEL, 2011).

Do ponto de vista histórico e artístico, estudos recentes (ANSELMi *et al.*, 2017; CENTENO *et al.*, 2017; GELDOF *et al.*, 2018; KIRCHNER *et al.*, 2018) demonstraram mudanças de cor significativas em pinturas de Van Gogh e seus contemporâneos. Os estudos realizados por GELDOF *et al.* (2018) mostraram que na pintura “Campo de Íris perto de Arles”, Van Gogh utilizou dois pigmentos orgânicos vermelhos; um baseado em cochonilha e outro em eosina, que acabaram sofrendo descoloração ao longo do tempo, como pode ser observado na reconstituição digital da pintura realizada, Figura 1.2. Os corantes mencionados foram objetos de estudo desse trabalho de tese e serão descritos nas sessões subsequentes.

Figura 1.2 Aplicações corantes de origem natural



Fonte: Adaptado de KIRCHNER *et al.* (2018)

1.2.2.1 Ácido carmínico

Os corantes vermelhos baseados na estrutura da antraquinona e obtidos de insetos ou animais, por exemplo, constituem uma classe de compostos bastante estudada até hoje. Tal fato deve-se a poderem ser combinados a sais metálicos para formar complexos apresentando assim resistência à lavagem, sendo a cochonilha é um dos principais exemplos desta classe (BARNETT; MILLER; PEARCE, 2006; PATEL, 2011).

O termo cochonilha é utilizado para denominar tanto a cor como sua fonte, as fêmeas secas de insetos da espécie *Dactylopius coccus* Costa, no qual o principal corante gerado trata-se do ácido carmínico, constituindo cerca de 18-20% do teor do inseto bruto, Figura 1.3

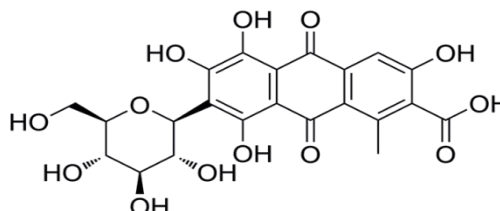
(MANSOUR, 2018).

Figura 1.3 Representação esquemática para o ácido carmínico
Estrutura ácido carmínico



Dactylopius c. Costa

Própria autora (2021)



Corante Fonte:

Em relação à estrutura química, o ácido carmínico consiste em uma hidroxiantraquinona ligada por uma ligação C-glicosídeo a uma unidade de glicose e possui fórmula molecular $C_{22}H_{20}O_{13}$ (KUNKELY; VOGLER, 2011; ORDOUDI *et al.*, 2018). Ele apresenta alta solubilidade em diversos solventes tais como: água, álcool, éster, ácido e soluções alcalinas, mas é insolúvel em éter de petróleo, benzeno e clorofórmio. O seu ponto de fusão ocorre a 135 °C, porém pode sofrer alteração quando submetido à temperatura superior a 80 °C por mais de 1 h (BORGES *et al.*, 2012; GONZÁLEZ, M., MÉNDEZ, J., CARNERO, A., LOBO, M. G., & AFONSO, 2002). No que diz respeito à cor, este pode sofrer alteração de acordo com o pH, podendo variar entre vermelho magenta - em valores de pH acima de 12 - e laranja claro, em pH abaixo de 4,5 (DAPSON, Richard W., 2005). Essas variações o tornam uma molécula versátil, que pode produzir diferentes tonalidades de acordo com as condições na qual for submetido. Atualmente é utilizado como corante, principalmente em cosméticos, alimentos, aplicações farmacêuticas e também aplicações têxteis e plásticas (SHAHID; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, 2013).

1.2.3 Corantes sintéticos

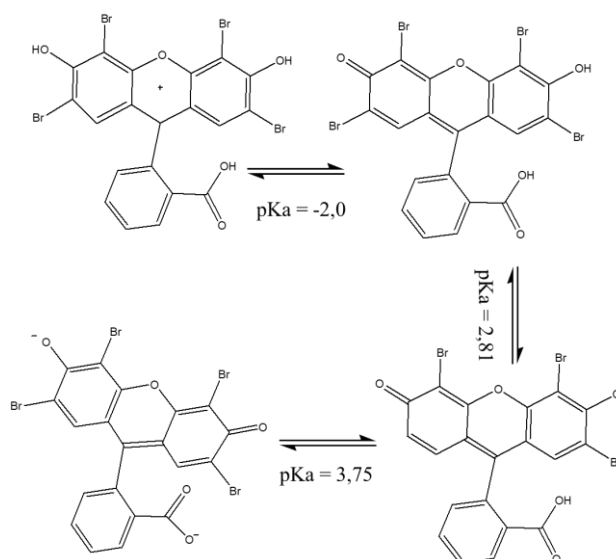
O desenvolvimento da química sintética no século XVIII proporcionou uma revolução na área de pigmentos, sendo que o azul da Prússia foi considerado o primeiro pigmento quimicamente sintético moderno, fabricado no ano de 1704 por Heinrich Diesbach (DIACU, 2015). Posteriormente em 1856, a mauveína tornava-se o primeiro corante sintético comercialmente bem-sucedido e sua produção trouxe novos rumos à indústria dos sintéticos. Ainda foram produzidos diferentes pigmentos inorgânicos como pigmentos baseados em cobalto, cobre e óxidos de ferro; e orgânicos sintéticos (PIROK *et al.*, 2016; STEGER *et al.*, 2019).

Os corantes orgânicos sintéticos constituem um dos maiores grupos de compostos disponíveis comercialmente (mais de 100.000), com uma produção mundial estimada de 1.000.000 de toneladas anuais (ARORA, 2014; TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020). Estes compostos podem ser classificados de maneira análoga aos naturais sendo as duas formas principais com base no seu centro cromóforo (antraquinona, azo, indigóide, nitro, tiazina entre outros) e fins de aplicação (ácido, básico, direto, disperso, fibra, reativo, cuba e mordente) (GURSES *et al.*, 2016; BAMFIELD, 2010; TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020). Quanto à aplicação, são amplamente usados na indústria têxtil, impressão de papel, aplicações farmacêuticas e cosméticas (LEWIS, 2011; TKACZYK; MITROWSKA; POSYNIK, 2020).

1.2.3.1 Eosina Y

A eosina trata-se de um corante sintético derivado da fluoresceína obtido pela primeira vez em 1874 e apresenta duas variedades a eosina Y (tetrabromofluoresceína) e a eosina B (dibromodinitrofluoresceína) (COOKSEY, 2018). No que diz respeito a Eosina Y, é um composto aniônico, heterocíclico com fórmula molecular $C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$ que apresenta três espécies possíveis no estado sólido: a forma lactona, a forma fenolato e o tautômero quinoide; e quatro espécies quando em solução aquosa (Figura 1.4), com valores de pK_a -2,0; 2,81 e 3,75 (COOKSEY, 2018; KOOLI, F. *et al.*, 2018; ZHANG, M. *et al.*, 2018).

Figura 1.4 Representação esquemática para as formas estruturais da eosina Y



Fonte: Própria autora (2021)

Assim como o ácido carmínico, a eosina também é considerada um corante de interesse arqueológico. Sua notória utilização se deu entre diversos artistas no fim do século XIX, em especial Vicent Van Gogh, que foi atraído pelas cores de vermelho brilhante características quando empregado em pigmentos (ANSELMi *et al.*, 2017; GELDOf *et al.*, 2018). Suas aplicações não se restringem a obras de arte, este composto tem apresentado destaque como marcadores biológicos, na indústria têxtil e como pigmentos fluorescentes (LEITCH; LEITCH; TIDMAN, 2015; LIU *et al.*, 2020; RAHMAN, 2017).

1.2.4 Pigmentos fotossensíveis

Os corantes, como mencionado anteriormente, são espécies químicas que apresentam cor. No entanto, a natureza possui outros sistemas que apresentam cor ou variação de cor quando estimulados. O fotocromismo foi mencionado pela primeira vez em 1867 por Fritzsche; assim os pigmentos fotossensíveis (PF) constituem uma classe especial de compostos que, sofrem transformação induzida pela irradiação de luz (TIAN, He; FENG, 2008). Este processo reversível com a geração de dois isômeros que apresentam diferentes propriedades de absorção de luz ou cor (GALIMOV *et al.*, 2019; TIAN; FENG, 2008).

O uso de pigmentos fotossensíveis em biomedicina, permitiu obter imagens celulares e de tecidos (Figura 1.5), e promoveu a exploração de um grande número de espécies químicas, que incluem azobenzenos, diariletenos, espiropiranos, estilbenos, hidrazinas, acilidrazonas, hemiindigos, naftiranos, espirooxazinas, diidropirenos, cumarinas, naftalenos, antraceno e estirilpirideno (KEUM, Sam Rok *et al.*, 2010; YANG *et al.*, 2018).

Figura 1.5 Aplicações dos pigmentos fotossensíveis



Fonte: Próprio autor (2021)

As moléculas fotocromáticas podem ser classificadas pela maneira como o processo de mudança de cor ocorre como: termicamente reversíveis (tipo T) e termicamente irreversíveis (tipo P) (IRIE *et al.*, 2014). Os azobenzenos e espiropiranos são exemplos de moléculas termicamente instáveis em temperatura ambiente, que podem gerar isômeros termicamente estáveis quando sofrem ação da luz. Os diariletenos são exemplos de espécies do tipo P, sua irreversibilidade térmica constitui-se em uma propriedade essencial para ser aplicada em dispositivos fotossensíveis (CHENG *et al.*, 2018).

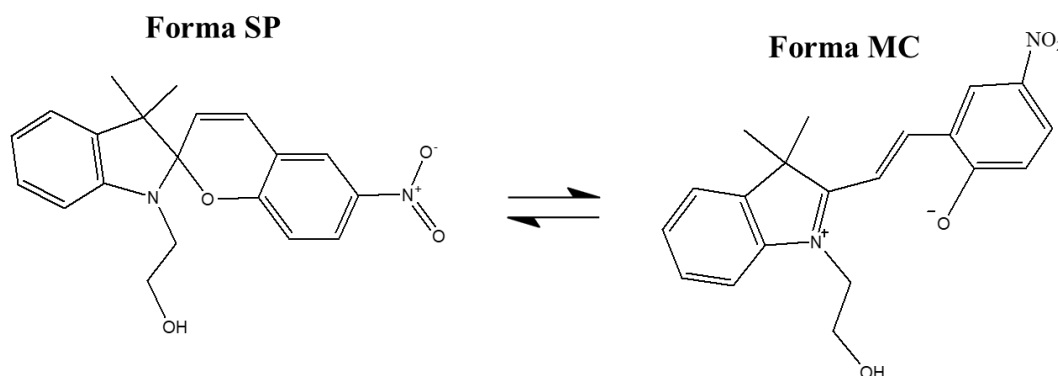
O avanço tecnológico das últimas décadas permitiu o desenvolvimento de inúmeros PFs que possuem diferenças significativas em relação ao tipo de reação fotoquímica que proporciona a alteração de cor (KLAJN, 2014). Dentre essas espécies, os derivados de espiropirano (SP) são bem conhecidos por suas propriedades fotocromáticas com diversos estudos sobre estas propriedades e suas aplicações (CHENG; YOON; TIAN, 2018; KINASHI *et al.*, 2017).

1.2.4.1 Espiropiranos

A família dos espiropiranos é, particularmente, um dos grupos fotocromáticos mais antigos e mais estudados até hoje, sendo alvo para o desenvolvimento de novos sistemas de detecção e análise óptica (FLOREA *et al.*, 2012). Quando irradiados pela luz UV, os espiropiranos sofrem uma abertura de anel, convertendo o isômero não polar - espiropirano

(SPI) - em sua forma polar -merocianina (MC) -, como apresentado na Figura 1.6. Tal forma possui um átomo de oxigênio fenolato rico em elétrons que serve como ponto de ligação para íons metálicos (LEE *et al.*, 2014; RADU *et al.*, 2009).

Figura 1.6 Representação estrutural espiropirano



Fonte: Adaptado de KINASHI *et al.* (2017)

Em termos estruturais, os espiropiranos são formados por uma porção aromática bicíclica, constituída por um anel benzênico ligado a um anel de cinco membros contendo nitrogênio, denominado indolina; e uma porção de benzopirano interligados através de uma união espirocíclica (CHENG; YOON; TIAN, 2018).

As aplicações dos pigmentos fotossensíveis, em especial os espiropiranos, para o desenvolvimento de diferentes sistemas fotocromáticos em vários campos da ciência e engenharia têm sido ampla (GUGLIELMETTI, 2003; HELMY; READ DE ALANIZ, 2015). Estas estruturas têm desempenhado um papel importante na construção de sensores a nível molecular, com reconhecimento e capacidade de transdução de sinal. A forma MC permite a interação com diversas espécies de analito e até mesmo solventes manifestando diferentes respostas fotossensíveis o que viabiliza sua aplicação em diversos sistemas (CHENG; YOON; TIAN, 2018; FLOREA *et al.*, 2012).

Embora os corantes apresentem uma vasta gama de aplicações em diferentes áreas como mencionado anteriormente, a estabilidade é um dos fatores determinantes para sua utilização, especialmente na preparação de materiais funcionais (MICÓ-VICENT *et al.*, 2019). Diante disso, a preparação de pigmento híbridos formados a partir da interação entre os corantes e uma matriz inorgânica pode permitir um aumento na estabilidade química e térmica destes materiais (OGAWA *et al.*, 2017). Em especial, os argilominerais possuem propriedades de estabilidade, reatividade e modificação que os tornam excelentes matrizes para o desenvolvimento de novos materiais (BRANDÃO LIMA *et al.*, 2020; RIBEIRO *et al.*, 2018).

1.2.5 Argilominerais: Esmeclitas

As esmeclitas são filossilicatos do tipo 2:1 e podem ser consideradas os argilominerais mais importantes do ponto de vista da síntese de materiais híbridos obtidos por interações com espécies, tanto de natureza orgânica como inorgânica, bem como da utilização em diferentes aplicações industriais (WANG; UFER; KLEEBERG, 2018). As esmeclitas apresentam carga de camada total entre 0,2 e 0,6 por unidade de fórmula (UF) ou meia célula unitária (CU) e podem ser classificadas de acordo com três critérios: ocupação dos sítios octaédricos; composição química dos sítios octaédricos e localização da carga de camada (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013).

A fórmula geral de meia célula para as esmeclitas dioctaédricas é dada pela Equação (1) e para as trioctaédricas pela Equação (2):

$$M_{\chi/n}^{x+} [Si_{4-x} (Al, T^{3+})_x]^{IV} [(Al, Fe^{3+}, R^{3+})_{2-y} (Mg, Fe^{2+}, R^{2+})_y]^{VI} O_{10}(OH)_2$$

Equação (1)

em que: $\chi = x + y$, $M = (...)$, $n = (...)$, $T = (...)$ e $R = (...)$.

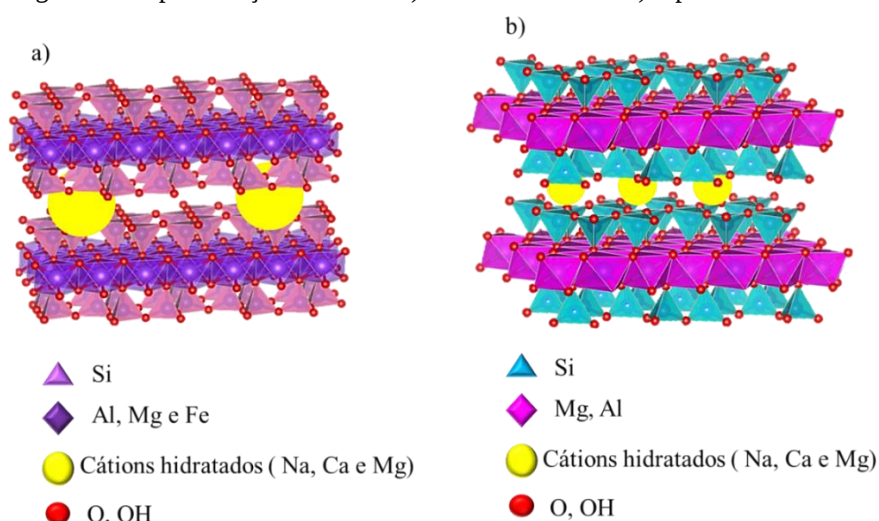
$$M_{\chi/n}^{x+} [Si_{4-x} (Al, T^{3+})_x]^{IV} [(Mg, Fe^{2+})_{3-(y+z+w)} (R^{3+})_y + (R^+)_z + (\square)_w]^{VI} O_{10}(OH)_2$$

Equação (2)

em que: $\chi = x - y + z + 2w$, $M = (...)$, $n = (...)$, $T = (...)$, $R = (...)$ e $\square$ = posições não ocupadas.

Na maioria dos casos, T^{3+} é principalmente Fe^{3+} e R^{n+} possui $n = 1, 2$ e 3 que representa os cátions tetraédricos e octaédricos substituídos; e Q faz referência aos sítios não ocupados ou vacâncias. Os cátions interlamelares, que geralmente podem ser Na^+ , K^+ , Ca^{2+} e Mg^{2+} , são representados por M^{n+} (EMMERICH, 2013). São exemplos de espécies dioctaédricas a montmorillonita (Figura 1.7a), a beidelita e a nontronita e de espécies trioctaédricas a hectorita e a saponita (Figura 1.7b) (THENG, 2012).

Figura 1.7 Representação estrutural a) montmorillonita e b) saponita



Fonte: Adaptado de MOMMA; IZUMI (2011)

A montmorillonita (Mt) é o mais comum argilomineral do grupo das esmectitas e principal constituinte das argilas bentonita, com produção mundial estimada em mais de 13 milhões de toneladas (GLATSTEIN; FRANCISCA, 2015). As bentonitas são aplicadas em adsorventes de espécies poluentes como, por exemplo, metais e contaminantes emergentes (CHINOUNE *et al.*, 2016; GLATSTEIN; NONES *et al.*, 2016); adsorventes de graxas; biosensores (CHEN, C. *et al.*, 2015); usos farmacêuticos e cosméticos (MODABBERI *et al.*, 2015), entre outras. O grupo das esmectitas também inclui a saponita, que vêm apresentando grande interesse de pesquisadores nas últimas décadas (BERGAYA; LAGALY, 2013c; BUJDÁK, 2015; GIL, A. *et al.*, 2021).

A saponita possui capacidade de troca catiônica, acidez e área superficial específica mais elevada que a montmorillonita. Porém, difere das esmectitas dióctaedricas por apresentar uma estabilidade térmica superior à da Mt; menor tamanho de partícula (~50 nm) quando em comparação com o da Mt (~ 300 nm) e maior capacidade de esfoliação; tais características, permitem que estes sólidos também sejam utilizados de em diversas aplicações (ZHANG, Yujie; ZHANG; WANG, 2016; ZHOU, Chun Hui *et al.*, 2019).

Devido a essas propriedades físicas e químicas, a saponita vem sendo empregada em sistemas diferentes como, por exemplo como suporte catalítico para reações de redução de 1,3-propanodiol (GEBRETSADIK *et al.*, 2017), adsorvente para corantes como a Rodamina (TANGARAJ *et al.*, 2017a), produção de nanocompósitos com os diferentes polímeros (WANG, W. *et al.*, 2015) e sistemas optoeletrônicos (NANAN *et al.*, 2015).

De um lado, a saponita natural é relativamente escassa e a maioria dos depósitos possuem composições, fases e impurezas diferentes que podem limitar o uso potencial deste mineral

(WANG; UFER; KLEEGERG, 2018). Por outro lado, os inconvenientes dos minerais provenientes de fontes naturais, podem ser solucionados realizando uma etapa de purificação que é demorada, tornando na maioria dos casos a síntese destes argilominerais uma melhor alternativa para sua obtenção (YU; LIU, 2018).

1.2.5.1 Síntese de argilominerais

A síntese de argilominerais surge como uma opção para obtenção de estruturas lamelares que apresentam ocorrência rara ou que sejam encontradas como uma mistura de outras fases, e ainda permite a obtenção de novos sólidos com propriedades específicas para suas aplicações (BISIO *et al.*, 2008; ZHANG *et al.*, 2010), além de permitir o controle de composição com ausência de impurezas. Em especial, a síntese de esmectitas trata-se de uma temática importante devido à possibilidade de controle e ajuste da composição, o que permite a obtenção de sólidos com alta pureza química e homogeneidade (ZHAN *et al.*, 2010).

Os motivos mencionados anteriormente tem motivado pesquisadores de diferentes áreas das ciências de minerais, a desenvolver métodos de preparação de materiais sintéticos com composição química controlada cuja estrutura mimetiza a dos filossilicatos naturais (JABER, M.; KOMARNENI; ZHOU, 2013).

Em geral, os argilominerais sintéticos são cristalizados sob condições hidrotérmicas em autoclaves com pressões de vapor de água entre 5-17 MPa e a 423-723 K por longos períodos. Frequentemente, fases de gel contendo a fonte de vários elementos, tais como sílica e óxidos metálicos, em quantidades estequiométricas, são empregadas (VICENTE *et al.*, 2010). A síntese hidrotermal é defendida por diversos autores, pois proporciona uma alta hidrólise dos cátions octaédricos, quando em altas temperaturas. Além disso, os parâmetros como a composição do gel inicial e a pressão aplicada as reações devem ser controlados (KLOPPROGGE; KOMARNENI; AMONETTE, 1999). Os argilominerais trioctaédricos que possuem como reagente de partida óxido de magnésio, tais como a saponita e hectorita. Em relação às esmectitas dioctaédricas, como a montmorillonita, alguns estudos demonstraram dificuldades na obtenção destes argilominerais com alto grau de pureza, devido à presença de substituições tanto no octaédrico (por exemplo, Fe divalente e trivalente substituindo Mg e Al, respectivamente) e folhas tetraédricas, onde algum Al pode substituir o Si. (JABER; KOMARNENI; ZHOU, 2013; ZHANG *et al.*, 2010).

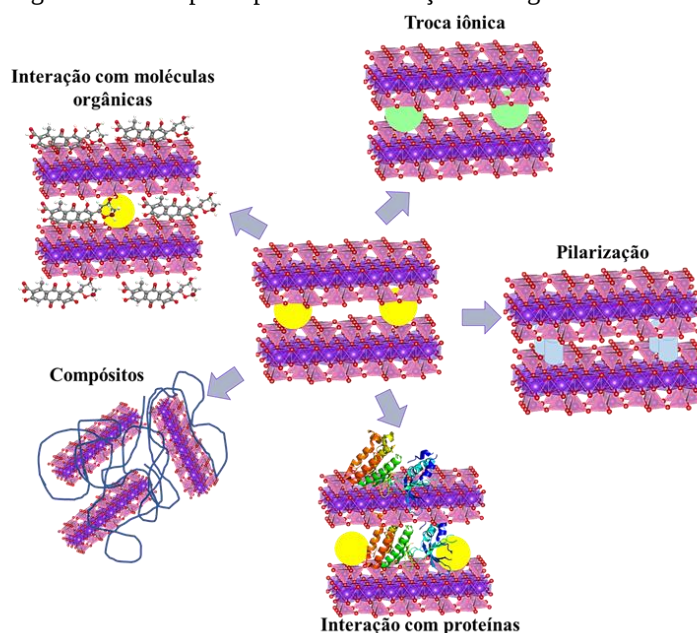
A literatura reporta a síntese de saponita com vários metais na folha octaédrica, como

Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Co^{2+} , onde mudanças significativas na estrutura e propriedades foram observadas (TKACHENKO *et al.*, 2017; TRUJILLANO *et al.*, 2015; ZHANG *et al.*, 2017). Estudos nessa área demonstram que a síntese de argilominerais permite obter materiais com propriedades diferentes das encontradas em sua forma natural, assim como controle sob a composição da fase formada.

1.2.5.2 Modificação dos argilominerais

Os argilominerais podem sofrer modificações diversas que podem ser de natureza química ou física. As modificações realizadas, em geral, têm como objetivo aumentar a reatividade dos filossilicatos com diferentes espécies (BERGAYA; LAGALY, 2013a). Estes procedimentos são realizados de acordo com a aplicação pretendida e podem ser feitas por meio de tratamentos térmicos, moagens, reações de troca iônica, pilarização, interações com moléculas orgânicas e espécies poliméricas, além da formação de micro e nanocompósitos (SARKAR *et al.*, 2019), como ilustrado na Figura 1. 8.

Figura 1.8 Principais tipos de modificação em argilominerais



Fonte: Própria autora (2021)

A utilização de tratamentos térmicos e ativação ácida têm sido constantemente empregadas, uma vez que através destes dois métodos pode-se obter sólidos que apresentam mudanças estruturais e texturais, aumentando assim a capacidade de adsorção destes materiais,

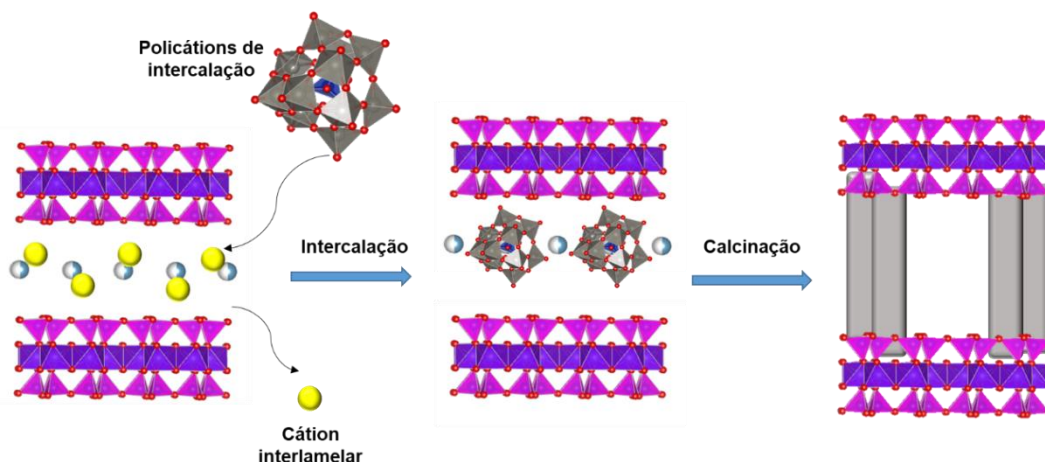
entre outras propriedades. Tais tratamentos possuem facilidade de realização do ponto de vista analítico e menor utilização de reagentes, porém os materiais gerados não apresentam alto grau de especificidade no que se refere às aplicações. Assim, outros processos envolvendo a inserção de moléculas podem ser empregados (ANDRES *et al.*, 2019).

Neste sentido, a intercalação, por exemplo, pode ser descrita como uma reação reversível, que envolve a entrada de uma determinada espécie convidada (moléculas, íons, polímeros etc) em um material hospedeiro, sem que ocorra uma grande modificação estrutural do mesmo (BERTUOLI *et al.*, 2014; SAWAI; ORGEL, 1975). Desta forma, é possível realizar reações que envolvam diferentes espécies orgânicas e inorgânicas de acordo com a finalidade desejada, conferindo maior especificidade aos materiais gerados.

A modificação inorgânica dos filossilicatos pode ser conseguida principalmente por reações de troca iônica entre cátions metálicos que ocupam o espaço interlamelar. Além disso, é possível realizar processos de pilarização e a hibridização de nanopartículas metálicas para formação de nanocompósitos (ZHOU, C. H. *et al.*, 2019). As argilas pilarizadas são materiais que apresentam destaque nesse campo, pois ganharam atenção como catalisadores superando as limitações apresentadas pelas zeólitas, como por exemplo, o tamanho de seus poros que demandam um pré-processamento para que possam interagir com moléculas maiores como de óleos (BERTELLA; PERGHER, 2015).

Os materiais obtidos por pilarização constituem uma categoria especial de compostos de intercalação, em que as espécies intercaladas podem ser vários óxidos metálicos, incluindo os óxidos de: Al, Fe, Zr, Cr, Ti, Ga e Mn. Além disso, misturas de metais para formação de pilares mistos também podem ser empregadas (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2013; PINNAVAIA, 2016). A reação de pilarização (Figura 1.9), consiste em três etapas: a polimerização do cátion metálico; a intercalação no espaço interlamelar e por último uma etapa de calcinação, onde os policátions são transformados em fases estáveis oxi-hidróxi, os chamados pilares, que permitem interação com diferentes moléculas (GIL, *et al.*, 2011; NAJAFI *et al.*, 2021).

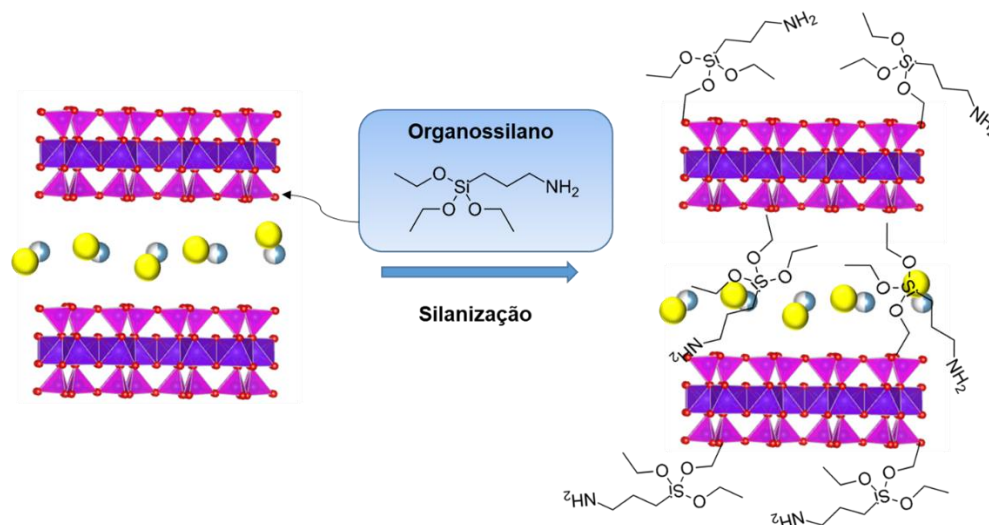
Figura 1.9 Representação esquemática pilarização em argilominerais



Fonte: Própria autora (2021)

Além do uso de espécies inorgânicas, modificações envolvendo moléculas orgânicas podem ser realizadas, tais como: utilização de ligantes orgânicos neutros para formar complexos com os cátions interlamelares; intercalação de íons alquilamônio; intercalação e adsorção de corantes e interação com diferentes tipos de polímeros incluindo polipeptídeos e proteínas, dentre outras possibilidades (LAGALY; OGAWA; DÉKÁNY, 2013). A organofuncionalização dos argilominerais por enxerto de silanos, conhecida como silanização, tem se mostrado eficiente para modificação da superfície destes materiais (HE *et al.*, 2013). A imobilização ocorre por meio de uma reação de condensação entre as hidroxilas dos silanos e os grupos silanóis presentes na superfície dos argilominerais, tal reação forma ligações covalentes que resultam em adsorventes mais estáveis que os modificados com surfactantes, como ilustrado na Figura 1.10 (GIL, A. *et al.*, 2021; THIEBAULT *et al.*, 2020).

Figura 1.10 Representação esquemática da reação de silanização em argilominerais



Fonte: Próprio autor (2021)

Para que uma reação de silanização seja bem sucedida se faz necessário levar em consideração: a reatividade superficial do argilomineral (número e densidade de grupos hidroxila na superfície), as características do silano (número de grupos funcionais e configuração do silano) e as condições de reação (polaridade do solvente e temperatura de reação) (GIL *et al.*, 2021). Além disso, a introdução de grupos funcionais proporciona um aumento na seletividade e especificidade de adsorção, com manutenção nas propriedades de troca iônica, possibilitando assim a interação tanto por troca de cátions como através da ligação ou quelação com as moléculas adsorventes, ampliando assim a gama de aplicações destes materiais (DE QUEIROGA *et al.*, 2019; SHARMA; CHHIBBER; MEHTA, 2017; THIEBAULT *et al.*, 2020)

Em suma, a escolha de uma determinada metodologia de modificação dependerá do tipo de material que se pretende formar e dos recursos disponíveis. É possível que, em muitos casos, a utilização do argilomineral, sem nenhuma modificação prévia, atenda a necessidade da aplicação. No entanto, a demanda por especificidade e seletividade tem tornado as modificações cada vez mais frequentes.

1.2.6 Pigmentos híbridos

Os materiais híbridos fazem parte de um novo campo de pesquisa, pois fornecem perspectiva para o desenvolvimento de materiais multifuncionais que podem ser usados em várias áreas com aplicações como no campo da óptica, eletrólitos sólidos, catálise, biomateriais e aplicações biomédicas (TANG; FENG; LI, 2014).

O interesse de artistas, arqueólogos e cientistas por melhorar a estabilidade dos corantes, tornou a preparação de materiais híbridos orgânicos-inorgânicos uma possibilidade para obtenção de pigmentos estáveis, onde há uma forte interação entre os cromóforos orgânicos e as matrizes inorgânicas (ZHUANG; RODRIGUES; *et al.*, 2019). De uma forma geral, a preparação dos pigmentos híbridos pode ser feita de três formas: encapsulamento do pigmento orgânico em materiais inorgânicos, adsorção do corante em uma matriz inorgânica e modificação do núcleo inorgânico (CAO *et al.*, 2015).

A preparação de pigmentos a partir da encapsulação pode ser realizada através de várias técnicas, destacando-se como principais métodos para preparação destes materiais a montagem camada por camada, método sol-gel e reação de hidrólise. Um ponto importante deve ser

destacado: para que o encapsulamento seja bem-sucedido, este não deve alterar a aparência original do pigmento ou diminuir sua estabilidade (CAO *et al.*, 2018; FU *et al.*, 2011; HAKEIM *et al.*, 2014).

A sílica, por exemplo, pode ser um dos materiais escolhidos para desenvolvimento destes sistemas, visto que, possui alta transparência e estabilidade. Normalmente, as sínteses podem ser realizadas utilizando diferentes métodos; em especial, os processos sol-gel geralmente utilizam TEOS como precursor (DOS SANTOS, C. *et al.*, 2018; ŠVARA FABJAN *et al.*, 2016). O processo de encapsulamento sol-gel tem sido usado em filmes para prevenir a corrosão, e como camada de barreira em pigmentos que apresentam alumínio em sua composição; estes processos têm envolvido hidrólise e condensação do siloxano em meio de álcool e água, sob catálise básica (MA *et al.*, 2015).

Os métodos de preparação de pigmentos que envolvem interações adsorptivas com matrizes inorgânicas, em geral, inspiram-se no azul Maia para compor os pigmentos híbridos, sendo alvo de diversos estudos, que satisfazem os critérios atuais da química verde (GOSWAMI; DAS, 2019; LI, Shue *et al.*, 2019; OGAWA *et al.*, 2017). A interação hospedeiro-convidado permite o design de materiais que apresentem funções e características alteradas tanto do hospedeiro quanto do convidado, ou podem apresentar novas características que ambos não possuíam isoladamente, ampliando assim a aplicabilidade dos materiais gerados (SAMUEI; RAD; REZVANI, 2020; TEEPAKAKORN, A.; YAMAGUCHI; OGAWA, 2019).

Com isso, o uso de matrizes inorgânicas que apresentem estruturas em camadas, tais como hidróxidos duplos lamelares, esmectitas, palygorskitas e sepiolitas tem sido amplamente investigado, uma vez que as propriedades de estabilidade, reatividade e modificação atribuídas aos argilominerais os tornam excelentes suportes para corantes (MOUJAHID *et al.*, 2019; SILVA, Gustavo Thalmer M. *et al.*, 2018a).



CAPÍTULO 2

PIGMENTOS DERIVADOS DE
ARGILOMINERAIS/ÁCIDO CARMÍNICO
OBTIDOS POR NOVAS ROTAS DE
SÍNTESE

SÍNTESE

2.1 INTRODUÇÃO

O uso de pigmentos de origem natural tem sido relatado desde a antiguidade para diversos fins, como em tintas, cosméticos, corantes de têxteis e de alimentos (DONKIN, 1977; RASMUSSEN *et al.*, 2018). Corantes derivados de insetos coccídeos são comumente usados e constituem uma das classes mais conhecidas e exploradas dos corantes orgânicos vermelhos da atualidade (DAPSON, R. W., 2007).

O ácido carmínico (AC) - nomenclatura IUPAC 17-C- α -glucopiranosil-3,5,6,8-tetrahidroxi-1-metil-2-antraquinona) - foi relatado como o principal corante derivado da cochonilha (DAPSON, R. W., 2007; FOURNIER; DE VIGUERIE; *et al.*, 2016; RASMUSSEN *et al.*, 2018). Em geral, quando utilizado em sua forma pura, o AC pode apresentar degradação quando submetidos a variações térmicas ou luminosas. Esse fenômeno é comumente observado em pinturas e vem promovendo o aumento de estudos relacionados tanto aos mecanismos de fotodegradação quanto ao desenvolvimento de novos pigmentos estáveis derivados desse corante (RADER BOWERS; SCHMIDTKE SOBECK, 2016; TRIGUEIRO *et al.*, 2018).

O desenvolvimento de sistemas mais estáveis tem sido inúmeras vezes relacionado à preparação de pigmentos com matrizes inorgânicas (CHEN *et al.* 2019; FERNANDES; BARADARI; SANCHEZ, 2014; FOURNIER; VIGUERIE; *et al.*, 2016; SÁNCHEZ DEL RÍO *et al.*, 2006; ZHANG, Y.; ZHANG; WANG, 2016). A literatura reporta que a sinergia entre os compostos orgânicos e inorgânicos na construção dos materiais híbridos permite formar materiais com propriedades de estabilidade físico-químicas aprimoradas (OGAWA *et al.*, 2017; TEIXEIRA-NETO *et al.*, 2012)

O Azul Maia apresenta-se como o mais famoso pigmento híbrido estudado até hoje, este foi encontrado em artefatos e murais pertencentes aos antigos Maias no México (GIUSTETTO; WAHYUDI, 2011). Embora possua valores históricos e culturais atribuídos, o grande atrativo para as inúmeras pesquisas sobre este pigmento deve-se especialmente à sua excelente estabilidade química (CHEN, Huiwen *et al.*, 2019; ZHANG, Yujie; ZHANG; WANG, 2016). Sua incrível estabilidade contra corrosão e degradação ácida, alcalina e orgânica ao longo do tempo atrai estudos em diferentes áreas, tais como: na ciência de materiais, química e arqueologia (FOURNIER; DE VIGUERIE; *et al.*, 2016; SÁNCHEZ DEL RÍO *et al.*, 2006).

Embora a explicação real para as propriedades observadas no Azul Maia seja

controversa, acredita-se que está relacionada com uma associação indissolúvel entre uma argila, que contém principalmente o argilomineral palygorskita, e um corante orgânico natural, o índigo. Alguns pesquisadores também relatam a presença de sepiolita, outro argilomineral do mesmo grupo, na composição de algumas amostras encontradas ao longo do tempo; assim, ambos os argilominerais são geralmente considerados como componentes essenciais do Azul Maia (GIUSTETTO *et al.*, 2011; GIUSTETTO; WAHYUDI, 2011; SÁNCHEZ DEL RÍO *et al.*, 2006).

Híbridos resultantes da interação de corantes com outros argilominerais como saponita (CLÉCIO *et al.*, 2020; TANGARAJ *et al.*, 2017b), montmorillonita (GUILLERMIN *et al.*, 2019; TRIGUEIRO *et al.*, 2018), sepiolita (CHEN, Huiwen *et al.*, 2019; TIAN, Guangyan *et al.*, 2017) e halloysita (ZHUANG; RODRIGUES; *et al.*, 2019) têm sido constantemente relatados. Em geral, os argilominerais possuem propriedades físico-químicas específicas como adsorção, capacidade de troca catiônica, capacidade de inchamento, capacidade de formar soluções coloidais, ótimo comportamento reológico e dispersibilidade em água, o que permite que eles sejam usados em diferentes aplicações (BRIGATTI; GALÁN; THENG, 2013; KAUSAR *et al.*, 2018). Além disso, estudos com outros argilominerais permitem pesquisar o impacto da estrutura e da carga da camada na coordenação de íons metálicos, bem como a capacidade de interação com espécies carregadas positivamente como os corantes catiônicos (ADEYEMO; ADEOYE; BELLO, 2017; ESPANTALEÓN *et al.*, 2003).

A variabilidade estrutural das matrizes inorgânicas, assim como sua possibilidade de modificação, proporciona diferentes interações com os corantes que variam de acordo com a sua composição estrutural (TEEPAKAKORN, Aranee Pleng; BUREEKAEW; OGAWA, 2018; ZHUANG; RODRIGUES; *et al.*, 2019). Assim a interação entre as moléculas dos corantes e os argilominerais é o parâmetro chave para preparar sólidos híbridos orgânicos-inorgânicos mais estáveis que os corantes em sua forma isolada (KAUSAR *et al.*, 2018; NGULUBE *et al.*, 2017). Embora sejam excelentes adsorventes para diferentes moléculas orgânicas, os argilominerais apresentam limitações em relação às espécies que podem ser adsorvidas, em alguns casos modificações têm sido propostas para superar essas limitações (BERTUOLI *et al.*, 2014; ŠVARA FABJAN *et al.*, 2016).

As modificações permitem o design de materiais, que apresentem funções e características de acordo com a aplicação ou interação desejada. As principais modificações relatadas na literatura são a troca iônica (PEREIRA *et al.*, 2017), a intercalação de surfactantes catiônicos (BRITO *et al.*, 2018), a pilarização com diferentes óxidos metálicos (BERTELLA;

PERGHER, 2015), a silanização (QUEIROGA *et al.*, 2019) e o recobrimento com poliorganosilanos (DONG *et al.*, 2017).

A preparação de materiais híbridos, como mencionado anteriormente pode ser realizada seguindo diferentes metodologias, em geral, a interação entre corantes catiônicos e argilominerais pode ser realizada via adsorção sem modificação prévia do sólido (GUILLERMIN *et al.*, 2019; LI, S. *et al.*, 2020)). As propriedades de expansão e troca iônica por íons derivados de sais de amônio das esmectitas naturais, por exemplo, têm sido amplamente investigadas para a remoção de corantes de águas residuais (CHINOUNE *et al.*, 2016; ISMADJI; SOETAREDJO; AYUCITRA, 2015; LI, X. D.; ZHAI, 2020).

O processo hidrotermal, comumente utilizado para a síntese de diversos materiais, pode possibilitar ainda a preparação de híbridos *in situ* em conjunto com a formação da fase inorgânica. Esta metodologia foi estudada anteriormente na preparação de hidróxidos duplos lamelares com diferentes espécies orgânicas (CUNHA *et al.*, 2016). A preparação de híbridos por coprecipitação para as esmectitas, não foi relatada até o desenvolvimento do presente estudo.

Nesse contexto, o presente trabalho pretendeu sintetizar novos pigmentos estáveis à base de AC e argilominerais. Três vias diferentes foram utilizadas: a adsorção direta de AC na saponita sintética bruta; a adsorção de AC em saponita com pilares de Al; e o tratamento hidrotérmico do AC com hidrogéis de saponita e montmorillonita seguido de recobrimento com poliorganossilano (POS). Os pigmentos preparados foram caracterizados e suas estabilidades químicas e à luz foram avaliadas.

2.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

2.2.1 Reagentes

Em todos os ensaios utilizou-se água destilada como solvente. Os demais reagentes foram utilizados sem purificação prévia e estão apresentados no Quadro 2.1.

Quadro 2.1 Principais reagentes utilizados

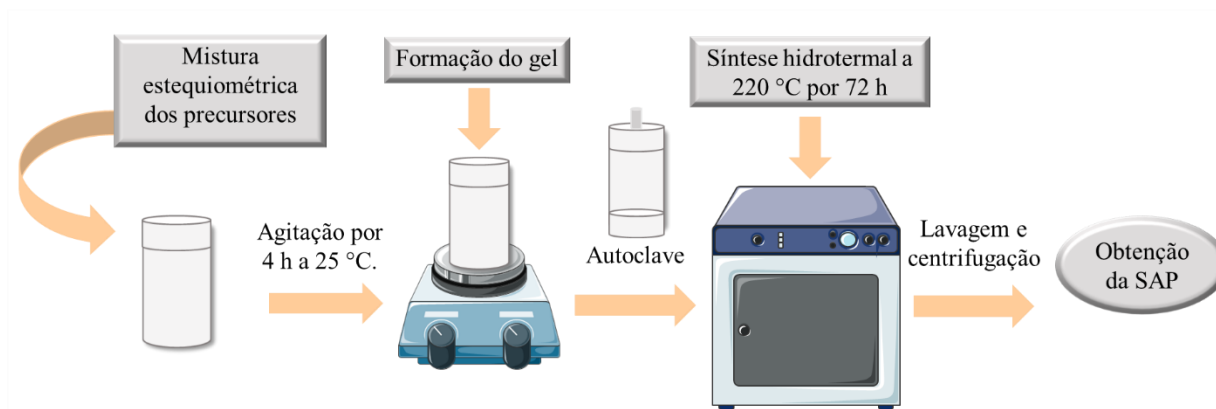
Reagente	Fórmula	Fornecedor
Aerosil 380	99,8% SiO ₂	DEGU
Óxido de alumínio	Al ₂ O ₃	Sigma-Aldrich
Acetato de magnésio	Mg(CH ₃ COO) ₂ .4H ₂ O	Sigma-Aldrich
Acetato de sódio	CH ₃ COONa	Sigma-Aldrich
Hexadeciltrimetoxissilano	C ₁₉ H ₄ .2O ₃ Si	Sigma-Aldrich
Tetraetoxissilano	Si (OC ₂ H ₅) ₄	Sigma-Aldrich
Ácido carmínico	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃	Sigma-Aldrich
Ácido Fluorídrico	HF (40% v/v)	Fluka
Cloreto de alumínio	AlCl ₃	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	NaOH	Merk
Ácido clorídrico	HCl	Labkem
Ácido carmínico	C ₂₂ H ₂₀ O ₁₃	Sigma-Aldrich

Fonte: Própria autora (2021)

2.2.2 Obtenção de saponita sintética (Sap)

Uma ilustração do processo de obtenção da saponita sintética pode ser visualizada na Figura 2.1.

Figura 2.1 Esquema metodologia de preparação da saponita sintética



Fonte: Própria autora (2021)

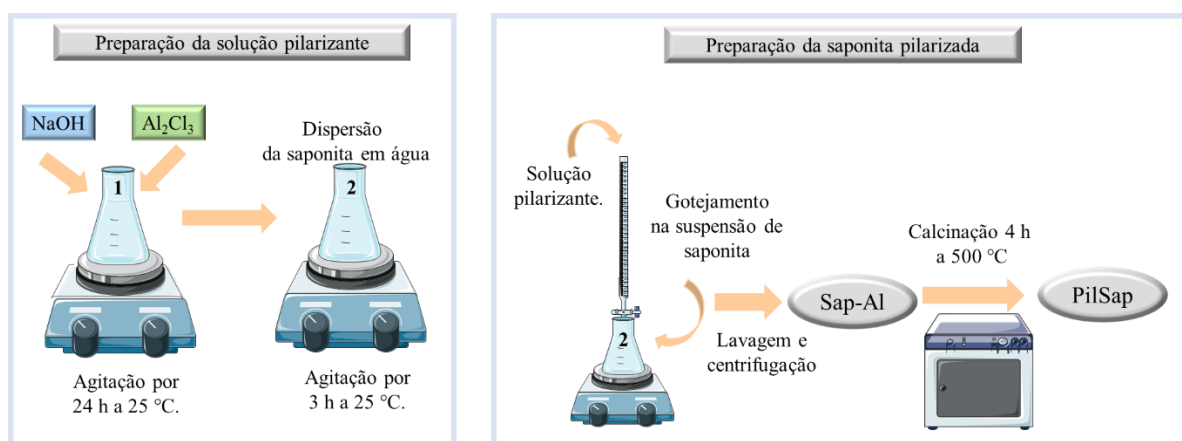
A saponita sintética foi preparada a partir de uma mistura estequiométrica dos reagentes que foi adicionada na seguinte ordem: água deionizada (65,38 g; 3,63 mol), ácido

fluorídrico (0,38 g; 0,95 mmol, 40% v/v), acetato de sódio (0,18 g; 2,15 mmol), acetato de magnésio (3,46 g; 16,2 mmol), alumina (0,34 g; 3,33 mmol) e sílica (1,15 g; 19,14 mmol) seguindo a metodologia proposta por Jaber and Brendlé (2005). Os hidrogéis foram preparados com a composição em mol de IV ($\text{Si}_{3,6} \text{Al}_{0,4}$) VI ($\text{Mg}_{3,0} \text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2 (\text{Na})_{0,4} .691,20 \text{H}_2\text{O}$) e mantido sob agitação à temperatura ambiente por 4 h, com pH de síntese igual a 5,5. Posteriormente, o gel formado foi auto clavado a 220°C por 72 h. A autoclave foi arrefecida até à temperatura ambiente e o produto foi centrifugado, lavado com água deionizada e seco a 50°C durante 24 h.

2.2.3 Obtenção de saponita pilarizada com óxido de alumínio (PilSap)

O procedimento para preparação da saponita pilarizada com poli(hidróxidos) de alumínio seguiu um procedimento adaptado de BERGAOUI *et al.* (1995). A solução pilarizante de alumínio foi obtida por hidrólise do cloreto de alumínio (1,6 g; 12 mmol) com uma solução de NaOH (1,01 g; 26,4 mmol) até a relação OH:Al ser igual 2,2 com concentração final de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. A mistura foi mantida por 24 h à temperatura ambiente sob agitação magnética. Uma suspensão aquosa contendo saponita (1,6 g) foi preparada suspendendo a argila em água (500 mL) e mantida por 3 h nas mesmas condições. Mais tarde, a solução pilarizante de alumínio (120 mL) foi adicionada gota a gota ($\sim 0,5 \text{ mL min}^{-1}$) a uma suspensão de argila e foi mantida sob agitação magnética por 24 h em temperatura ambiente. Em seguida, a solução de alumínio foi adicionada gota a gota a suspensão de argila, a metodologia encontra-se esquematizada na Figura 2.2.

Figura 2.2 Esquema metodológico para a pilarização da saponita



Fonte: Própria autora (2021)

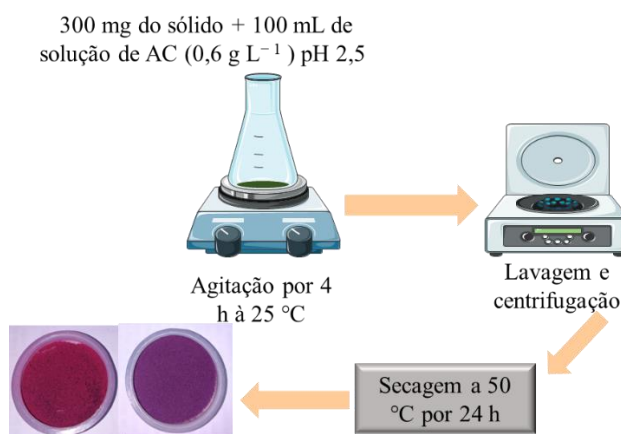
A mistura resultante foi agitada durante 24 h à temperatura ambiente, centrifugada, lavada e seca a 50 °C durante 24 h. Ao término do processo, a amostra intercalada com espécies de alumínio foi denotada como Sap-Al e levada a calcinação à 500 °C por 4 h e denotada PilSap.

2.2.4 Preparação dos pigmentos híbridos

2.2.4.1 Adsorção de ácido carmínico

Amostras de AC@Sap e AC@PilSap, foram preparadas pela interação com ácido carmínico (AC, valores de pKa de 2,8, 5,4 e 8,1). Para cada amostra, uma quantidade de sólido (300 mg) foi suspensa em uma solução aquosa de AC (100 mL; $0,6 \text{ g L}^{-1}$) e mantido sob agitação por 4 h à temperatura ambiente ($\sim 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$) sob agitação magnética. O pH da solução foi ajustado para 2,5, a fim de que as espécies de AC se encontrem em sua formas neutra e protonada. As amostras foram então centrifugadas, lavadas com água destilada e secas a 50 °C por 24 h, seguindo o mesmo método descrito anteriormente por TRIGUEIRO *et al.* (2018), o esquema metodológico está demonstrado na Figura 2.3.

Figura 2.3 Esquema metodológico para preparação dos pigmentos via adsorção



Fonte: Própria autora (2021)

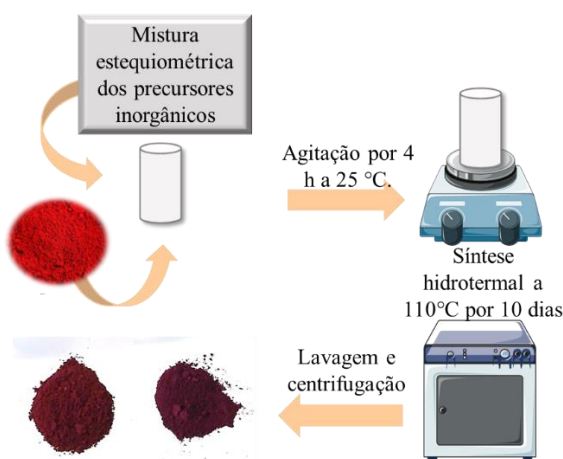
2.2.4.2 Síntese de pigmentos por coprecipitação

Para preparação dos hidrogéis, foi empregado um procedimento semelhante ao

utilizado no item 2.2.2. Os reagentes foram adicionados na seguinte ordem: água destilada, ácido fluorídrico, acetato de sódio, acetato de magnésio, alumina e sílica. Os hidrogéis foram preparados com a composição em mol de $\text{IV}(\text{Si}_{3,6}\text{Al}_{0,4})\text{VI}(\text{Mg}_{3,0})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2(\text{Na})_{0,4} \cdot 691,20 \text{ H}_2\text{O}$; $\text{IV}(\text{Si}_{4,0}\text{Al}_{1,6})\text{VI}(\text{Mg}_{0,4})\text{O}_{10}(\text{OH}, \text{F})_2(\text{Na})_{0,4} \cdot 368,0 \text{ H}_2\text{O}$ para as composições de saponita e montmorillonita, respectivamente. Após a completa homogeneização dos sais, uma amostra de 10 g de ácido carmínico foram dispersas na mistura, e o sistema mantido sob agitação por 4 h.

As quantidades de sais utilizadas no experimento são descritas na Tabela 2.2, bem como o procedimento metodológico sumarizado na Figura 2.4.

Figura 2.4 Esquema metodológico para preparação dos pigmentos via coprecipitação



Fonte: Própria autora (2021)

Tabela 2. 1 Quantidades de reagentes usados na preparação dos hidrogéis precursores

Reagentes	Hidrogel de Saponita m (g)	Hidrogel de montmorillonita m (g)
Água destilada	65,38	65,60
Solução de HF (40 % w/w)	0,38	0,81
Acetato de sódio	0,18	0,34
Acetato de magnésio	3,46	0,87
Alumina	0,34	1,11
Sílica	1,15	2,42
Ácido carmínico	10	10

Fonte: Própria autora (2021)

As misturas foram mantidas sob agitação à temperatura ambiente por 48 h em pH 5. Em seguida, os respectivos hidrogéis (12 g) e ácido carmínico (1,2 g, 10% m/m) foram

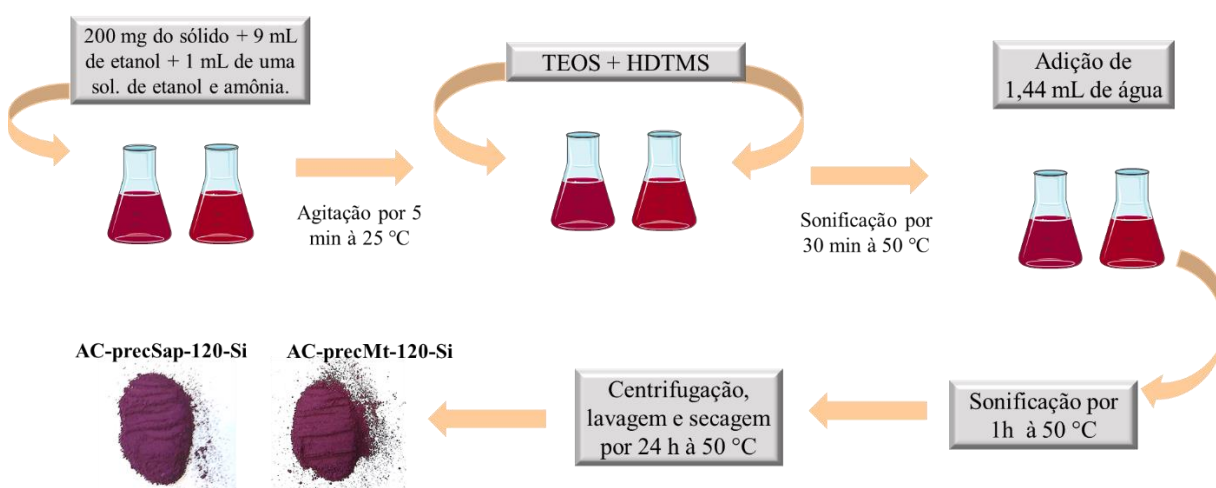
autoclavados a 120 °C por 10 dias. Em seguida, as autoclaves foram resfriadas à temperatura ambiente e o produto final foi lavado com água deionizada (~ 150 mL) e centrifugado e seco a 50 °C por 48 h. Amostras de precursores de saponita e montmorillonita obtidas por coprecipitação foram denominadas CA-precSap-120 e CA-precMt-120, respectivamente.

Os ensaios de dessorção realizados nas amostras mostraram alta dessorção dos pigmentos em água, sendo necessário a realização de um posterior recobrimento com POS, buscando aumentar a estabilidade dos pigmentos formados.

2.2.4.3 Recobrimento dos pigmentos com TEOS / HDTMS

O método de revestimento seguiu a metodologia descrita por ZHUANG; RODRIGUES; *et al* (2019), conforme ilustrado na Figura 2.5.

Figura 2.5 Esquema metodológico para o recobrimento dos pigmentos



Fonte: Própria autora (2021)

Inicialmente, as amostras de AC-precSap-120 e AC-precMt-120 (200 mg) foram dispersas em uma solução saturada de amônia (25% v/v) e etanol (10 mL) preparada na proporção de 9:1 volume/volume. A suspensão foi mantida sob agitação magnética durante 5 min. Em seguida, TEOS (0,32 mL; 0,15 mmol) e HDTMS (0,546 mL; 0,15 mmol) foram adicionados à mistura que foi submetida a ultrassom a 50 °C por 30 min. Por fim, água deionizada (1,44 mL) foi rapidamente injetada na solução que foi mantida nestas condições por 1 h. Ao término da reação, os sólidos gerados foram centrifugados, lavado três vezes com etanol e secos a 50 °C durante 48 h. As amostras, após o revestimento, foram denominadas AC@Sap-Si, AC-precSap-120-Si e AC-precMt-120-Si.

2.2.5 Ensaios de dessorção

Os experimentos de dessorção foram realizados dispersando os pigmentos (10 mg) em água destilada (10 mL), sob agitação magnética, à temperatura ambiente por 20 min. Em seguida, os sólidos foram centrifugados a 10.000 rpm por 5 min. Finalmente, a quantidade de corante remanescente no sobrenadante foi determinada por espectroscopia de absorção molecular UV-Vis em um dispositivo Ocean Optics com fonte de luz halógena e deutério HL-2000-FHSA operando na faixa de 200-900 nm. Os sobrenadantes foram colocados em tubos de quartzo com acessórios para líquidos contendo caminho óptico de 1 cm. A concentração de ácido carmínico na solução foi quantificada em 485 nm na faixa de 2 a 50 mg L⁻¹ e a quantidade de corante (q_e) no sobrenadante após a dessorção foi determinada de acordo com a Equação 2.1.

$$q_e = (C_0 - C_e) V \quad \text{Equação (2.1)}$$

Em que C_0 e C_e (mg L⁻¹) são as concentrações de corante em solução antes e depois da adsorção, respectivamente, V (L) o volume de solução do corante.

2.3 CARACTERIZAÇÕES

2.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas de raios X foram registrados usando o difratômetro de raios X D8 Advance Bruker-AXS, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA e radiação CuK α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$). Os padrões de DRX foram obtidos entre (2θ) de 5-80° com taxa de varredura de 0,5 graus min⁻¹.

As amostras Sap, Sap-Al e PilSap exigiram um procedimento adicional na preparação das amostras, buscando a obtenção de difratogramas com maior qualidade. Assim 200 mg das amostras foram dispersas em 2 mL de água, e mantidas sob agitação magnética até a formação de uma mistura homogênea. Posteriormente, a mistura foi gotejada em uma placa de vidro até a formação de uma camada homogênea. As placas foram secas a 50 °C por 24 h para formação do filme. Os difratogramas foram obtidos sob as mesmas condições realizadas para as demais amostras.

2.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR)

As análises de infravermelho foram realizadas no espectrômetro Agilent Cary 630 FTIR usando o modo de Reflectância Total Atenuada (ATR) com detector de cristal de diamante, sendo a resolução espectral de 2 cm^{-1} e 30 varreduras de acumulação. Os espectros foram coletados pelo Software Microlab FTIR (Agilent Technologies) entre 4000 e 500 cm^{-1} .

2.3.3 Termogravimetria (TG)

Os experimentos foram realizados utilizando um analisador TA Instrument SDT Q600, com taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ de $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, sob fluxo de ar seco de 10 mL min^{-1} e utilizando cadinho de alumina.

2.3.4 Ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido

Os espectros de RMN de ^{27}Al foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance III equipado com uma sonda HX MAS de 4 mm , operando a uma frequência de $130,33\text{ MHz}$. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (0 ppm) foi usado como um padrão externo.

Os espectros de CP/MAS RMN ^{13}C foram obtidos em um espectrômetro Bruker Avance 500 operando a uma frequência de $60,37\text{ MHz}$. A polarização cruzada de prótons (CP/MAS) foi aplicada com um tempo de contato de 1 ms . As amostras foram giradas no ângulo mágico a uma frequência de 10 kHz , com comprimento do pulso de ^{13}C de 5 ms (próximo a $\Pi/2$) e o atraso de reciclagem foi de 3 s .

2.3.5 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas sob um microscópio JEOL 2010 operando em 200 kV LaB6. Para preparar a amostra, a amostra foi incorporada em uma cápsula Beem contendo resina Agar 100. Após a polimerização a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 24 h , os blocos foram cortados usando um micrótomo equipado com uma faca de diamante. As fatias ultrafinas de cerca de 50 nm , foram recuperadas em grades de cobre e examinadas. As micrografias foram tratadas com o software Gatan.

2.3.6 Ângulo de contato

A avaliação da hidrofobicidade dos pigmentos foi realizada a partir da preparação de pastilhas de 5 mm de diâmetro nos quais foi adicionada uma gota de 10 µL de água para calcular o ângulo gerado entre o plano tangente à superfície do material em que a gota foi depositada (Lathe et al., 2009; Zhang et al., 2016). Utilizou-se o software Adobe Photoshop para o tratamento das imagens.

2.3.7 Fluorescência resolvida no tempo

Os tempos de vida da fluorescência foram obtidos pela técnica de contagem de único fóton correlacionada com o tempo. O decaimento da fluorescência de AC - puro e incorporado em diferentes materiais - foi realizado diretamente no pó depositado sobre uma lâmina. O comprimento de onda de excitação foi obtido usando um laser supercontinuum branco de alta potência SuperK Extrem (NTK Photonics, modelo EXR-15) como uma fonte pulsada contínua. O comprimento de onda ($\lambda = 580$ nm) foi selecionado por acoplamento a um monocromador (Jobin – Yvon H10). A taxa de repetição foi definida para 38,9 MHz; a duração do pulso de excitação neste dispositivo é de cerca de 6 ps (largura total da metade do máximo, FWHM). A emissão de fluorescência foi coletada em espelho parabólico e detectada, após passagem por polarizador orientado no ângulo mágico ($54,73^\circ$) para polarização de excitação, por meio de monocromador duplo ($\lambda = 660$ nm) Jobin – Yvon DH10 em PMT híbrido detector HPM-100-40 (Becker & Hickl). A função de resposta instrumental do equipamento foi medida usando uma suspensão diluída de nano esferas de poliestireno em água (70 nm de diâmetro) como solução de espalhamento; de cerca de 130-160 ps FWHM. Os decaimentos foram coletados a uma taxa de contagem máxima de 15 kHz em 4096 canais usando um cartão de aquisição SPC-730 (Becker & Hickl). O tempo por canal foi definido em torno de 6 ps ch^{-1} , a fim de ajustar uma queda total na janela de tempo experimental. Todas os decaimentos foram coletados de modo a ter pelo menos 1,5 e 10⁶ contagens no total. A análise de decaimento foi realizada usando um algoritmo de Levenberg-Marquardt. O decaimento de fluorescência e a função de anisotropia foram analisados como uma soma de exponencial como apresentado na Equação 2.2:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n a_i e^{(-t/\tau_i)} \quad \text{Equação (2.2)}$$

em que, $I(t)$ é a intensidade de fluorescência, a_i um fator pré-exponencial, τ_i o tempo de vida da fluorescência, os tempos de vida da fluorescência foram calculados a partir de dados

coletados em ângulo mágico por ajuste iterativo após a convolução de um perfil de bomba (luz espalhada).

Assumimos uma distribuição de Poisson de contagens no cálculo do critério χ^2 ; perfis de resíduos e função de autocorrelação, bem como Durbin-Watson e fator de assimetria foram usados para estimar a qualidade do ajuste. O número de exponenciais usados para o ajuste foi aumentado até que todos os critérios estatísticos foram aprimorados (FOURNIER; DE VIGUERIE; *et al.*, 2016).

2.3.8 Espectrocolorimetria e reflectância difusa UV-Vis

O efeito da degradação foi analisado ao longo do tempo por meio de medidas de espectrocolorimétricas realizadas utilizando um dispositivo Ocean Optics, com fonte de luz de Halogênio e Deutério HL-2000-FHSA e feixe de luz incidente, com aquisição realizada a partir do detector Ocean Optics USB4000. Para cada aquisição, uma média de 30 varreduras foram utilizadas sob faixa de comprimento de onda de 400 a 950 nm. As coordenadas L^* , a^* e b^* foram obtidas para a determinação da diferença total de cores (ΔE^*), que se refere às alterações sofridas pelo pigmento ao longo do tempo de exposição à luz. As amostras foram medidas em triplicata e a ΔE^* calculada a partir da Equação 2.3:

$$\left((a_{*i+j} - a_{*i})^2 + (b_{*i+j} - b_{*i})^2 + (L_{*i+j} - L_{*i})^2 \right)^{1/2} \quad \text{Equação (2.3)}$$

em que, i e j referem-se ao número de medidas realizadas ao longo do tempo. Os espectros de reflectância antes e depois do período de exposição à luz também foram registrados para as amostras dos pigmentos sob as mesmas condições descritas anteriormente.

2.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

2.4.1 Difractometria de raios X (DRX)

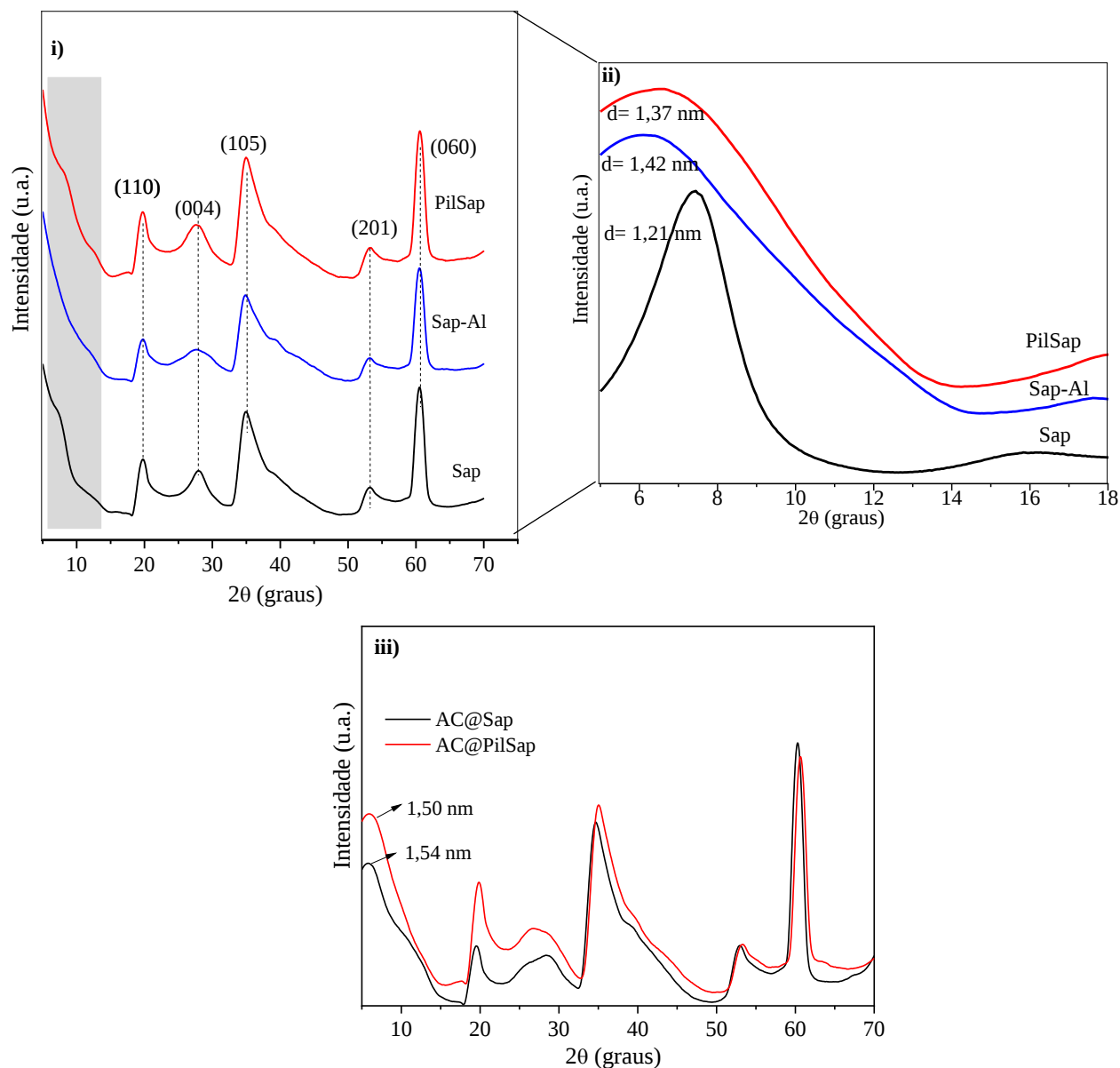
Os perfis de difração de raios X para a saponita inicial, trocada com alumínio e pilarizada encontram-se apresentados no Gráfico 2.1i. A saponita inicial apresentou reflexões características para o argilomineral. Em particular, a reflexão a $60,6^\circ$ (060) sugere a formação de uma estrutura trioctaédrica. Outras reflexões características para a saponita podem ser

notadas a $19,7^\circ$, $27,8^\circ$, $34,9^\circ$ e $53,2^\circ$ (BISIO *et al.*, 2008; JABER, Maguy; MIÉHÉ-BRENDLÉ, 2005). Para todas as amostras, verificou-se que a reflexão no plano 001 apresentou-se alargada ou muito fraca, o que está associado à perda de periodicidade ao longo da direção c e indica empilhamento lamelar desordenado (PRIETO; VICENTE; ANGEL BAÑARES-MUÑOZ, 1999). Portanto, para uma melhor visualização do pico principal os difratogramas para Sap, SapAl e PilSap foram obtidos após a dispersão do sólido em água e estão apresentados no Gráfico 2.1ii, a partir do filme formado foi possível observar a presença do pico característico de saponita em $2\theta = 7,34$ ($d = 1,21$ nm), o valor de espaçamento basal observado está de acordo com o apresentado na literatura (TANGARAJ *et al.*, 2017a).

As amostras Sap-Al e PilSap apresentaram variação do espaçamento basal para 1,42 e 1,37 nm, respectivamente. Estes resultados corroboram com o descrito na literatura para a reação de pilarização em esmectitas (BERTELLA; PERGHER, 2015). Inicialmente, o argilomineral é submetido a um processo de troca iônica com o íon Keggin. Após a calcinação, ocorre a desidroxilação da alumina. Consequentemente, há uma alteração na natureza da ligação que passa de iônica para covalente com formação dos pilares de óxido de alumínio, resultando em uma estabilização da rede porosa e pequena contração dos pilares em d(001) que vai de 1,42 a 1,37 nm (BERGAOUI *et al.*, 1995; BERTUOLI *et al.*, 2014; LATTHE; HIRASHIMA; RAO, 2009).

Após a interação com o ácido carmínico, notou-se um aumento na definição do pico correspondente ao plano 001 (Gráfico 2.1). Isso indica uma maior organização do material ao longo da direção c e sugere uma interação entre o ácido carmínico e saponita no espaço interlamelar.

Gráfico 2. 1 Difratoogramas de raios X (i) saponita e saponita pilarizada antes da adsorção do corante entre 8 e 70° (2 θ) (ii) saponita e saponita pilarizada antes da adsorção do corante entre 2 e 20° (2 θ) e (iii) híbridos AC@Sap e AC@PilSap

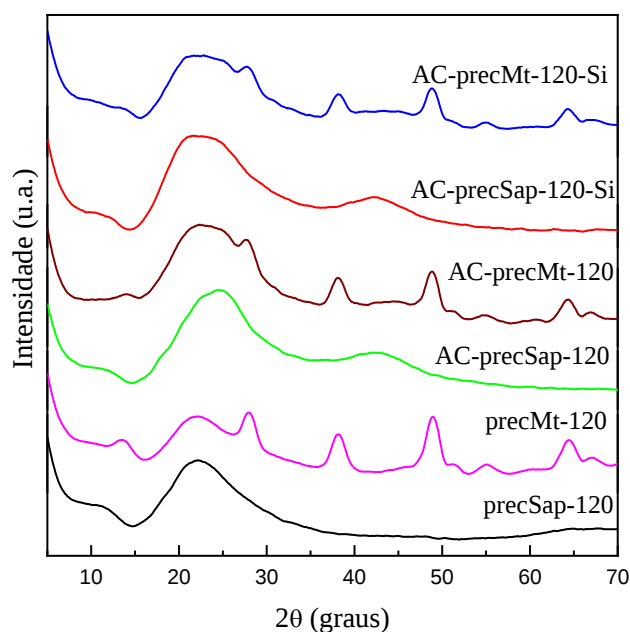


Fonte: Própria autora (2021)

O aumento no valor do espaçamento basal de 1,21 para 1,54 nm em AC@Sap, e de 1,37 para 1,50 nm em AC@PilSap, também sugere que a interação entre o corante e a saponita ocorre via reação de intercalação (Gráfico 2.1iii).

No que diz respeito aos perfis obtidos para as amostras provenientes dos hidrogéis, os difratogramas são apresentados no Gráfico 2.2.

Gráfico 2. 2 Difratomogramas de raios X para os pigmentos híbridos obtidos por coprecipitação



Fonte: Própria autora (2021)

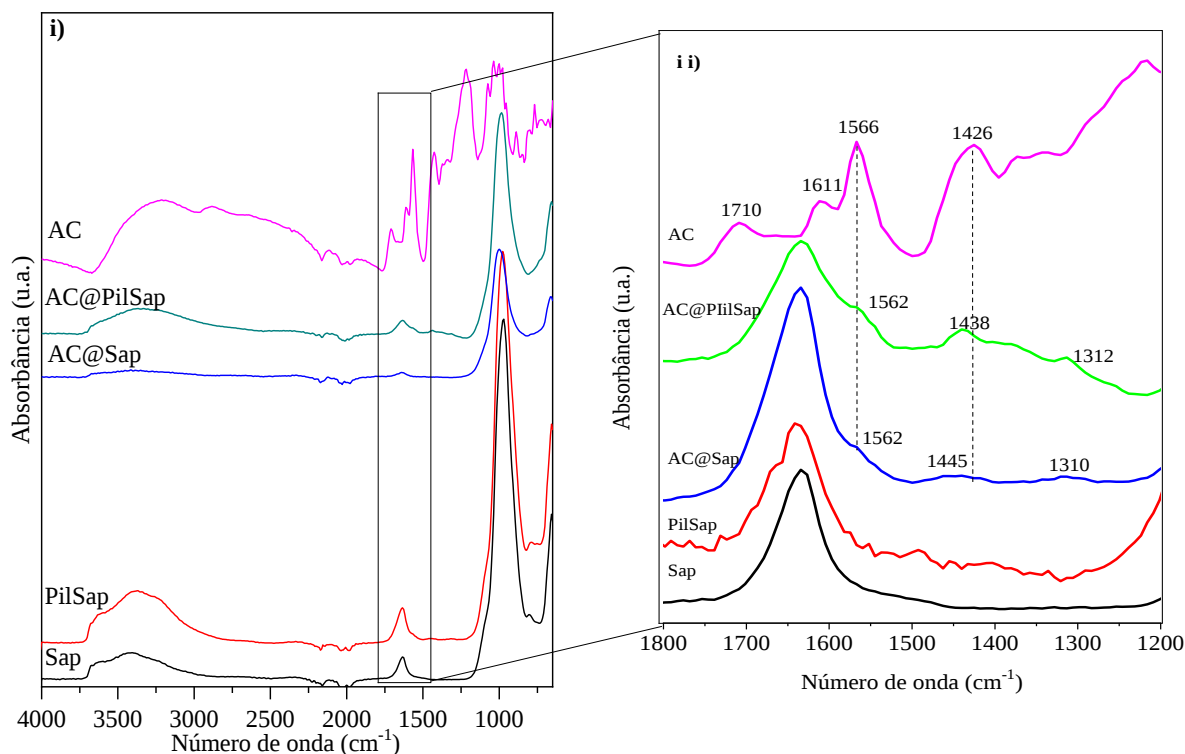
O perfil de difração observado para as amostras derivadas da saponita indicam um comportamento predominantemente amorfo para estes materiais. No entanto, para os derivados da montmorillonita observou-se o início de uma cristalização, indicando uma certa organização a longo alcance do material.

2.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR)

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada a fim de se verificar as interações nas amostras de saponita antes e após a incorporação do ácido carmínico. As bandas características do ácido carmínico foram observadas nos espectros, conforme apresentado no Gráfico 2.3 i-ii. A banda em 1710 cm^{-1} foi atribuída $\text{C}=\text{O}$ da função ácido carboxílico presente na molécula (MUNIR *et al.*, 2015). Além das bandas relacionados ao grupo antraquinona observados em 1611 , 1566 e 1426 cm^{-1} , correspondendo às vibrações de estiramento do $\text{C}=\text{O}$ da quinona; estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ e deformação do grupo OH , respectivamente (PÉREZ *et al.*, 2017a).

As amostras de saponita inicial e pilarizada apresentaram as bandas características do argilomineral, previstas na literatura (CLÉCIO *et al.*, 2020). A banda larga em torno de 3684 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento $-\text{OH}$ estrutural, enquanto que a banda a cerca de 982 cm^{-1} está relacionada ao estiramento $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ da estrutura da saponita (TAO *et al.*, 2016).

Gráfico 2. 3 Espectros na região do infravermelho para as amostras iniciais e pigmentos híbridos (i) região de 4000- 500 cm^{-1} e (ii) ampliação da região de 1800-1200 cm^{-1}



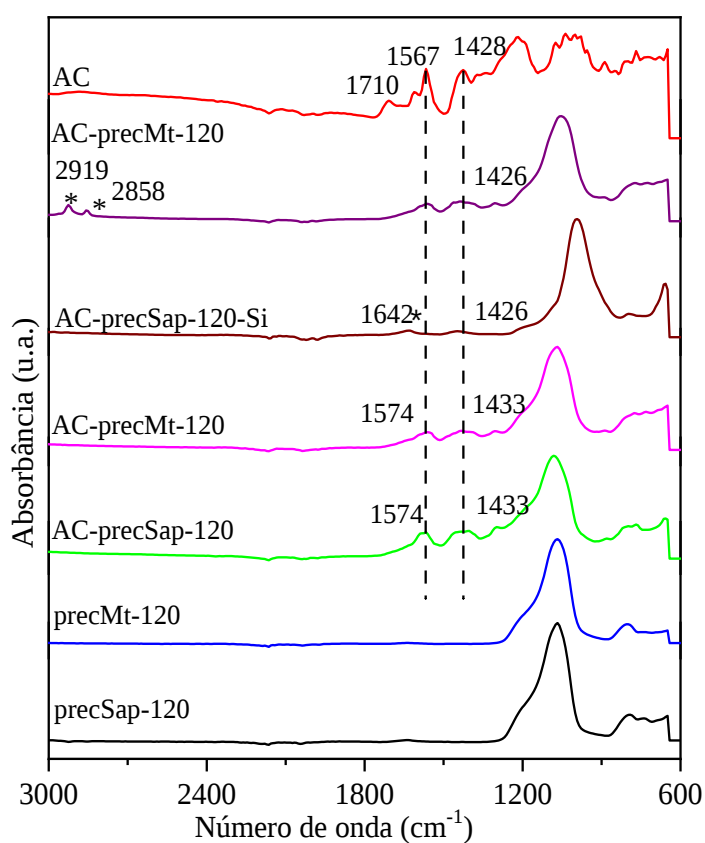
Fonte: Própria autora (2021)

Após a adsorção do ácido carmínico em Sap e PilSap a banda referente ao $\nu\text{C}=\text{O}$ apareceu deslocada ou pouco visível sugerindo que a interação entre o corante e argilomineral ocorre principalmente através do grupo carboxílico (MUNIR *et al.*, 2015). As bandas referentes ao estiramento da ligação $\text{C}=\text{C}$ não sofreram variações significativas ocorrendo em 1562 cm^{-1} para as duas amostras de argila. Em contraste, a banda correspondente de deformação do grupo OH sofreu deslocamento de 1426 para 1445 cm^{-1} em AC@Sap e para 1438 cm^{-1} AC@PilSap.

Os espectros para as amostras obtidas por coprecipitação com ácido carmínico apresentados no Gráfico 2.4, mostraram a presença das bandas em 1567 cm^{-1} e 1419 cm^{-1} que foram associadas ao grupo antraquinona e sofreram deslocamento em relação ao espectro do ácido carmínico isolado. Este fato deve-se à interação entre o corante e a mistura de óxidos presente nos géis e sugerem a presença de ligações coordenadas entre a quinona e os cátions metálicos no meio reacional, assim como a sorção do ácido carmínico na superfície dos óxidos.

Para os pigmentos revestidos com POS foram observadas as mesmas bandas presentes nos espectros dos sólidos não revestidos. No entanto, a banda em 1426 cm^{-1} atribuída ao estiramento -OH do grupo antroquinona aparece inalterada, o que pode estar relacionado com a migração das moléculas do corante para a superfície dos sólidos. O revestimento do AC-precMt-120-Si foi evidenciado pela presença das bandas em 2919 cm^{-1} e 2858 cm^{-1} atribuídas ao estiramento assimétricos e simétricos CH e a banda em 1642 cm^{-1} para AC-precSap-120 - Si atribuído ao grupo hexadecil (WANG, Wenbo; KANG; WANG, 2010).

Gráfico 2. 4 Espectros na região do infravermelho para as amostras iniciais e pigmentos híbridos obtidos por coprecipitação

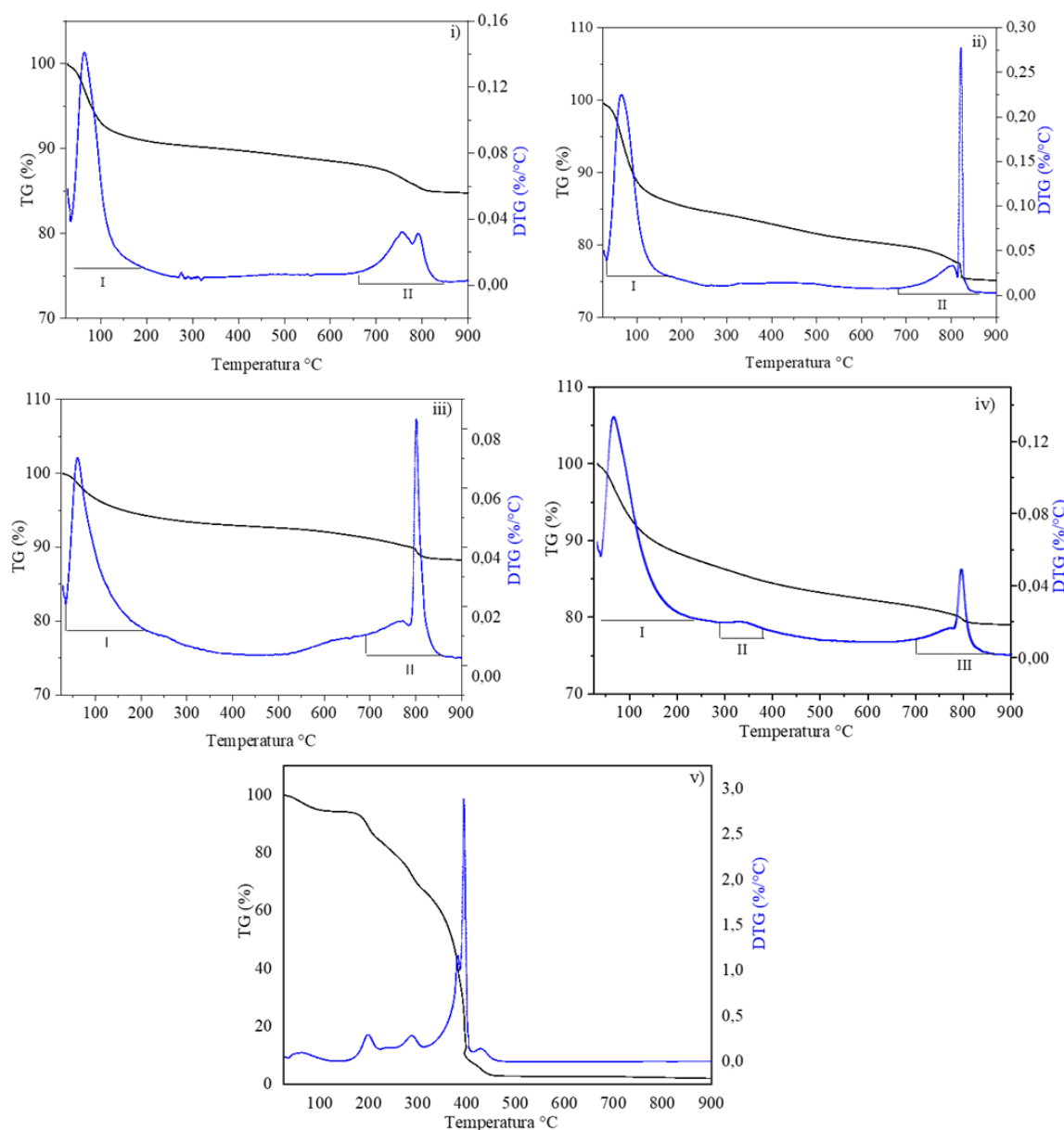


Fonte: Própria autora (2021)

2.4.3 Termogravimetria (TG)

As curvas de TG/DTG para Sap e PilSap são apresentadas no Gráfico 2.5. Notou-se a presença de duas etapas de perda de massa. A primeira etapa foi atribuída a água adsorvida e intercamadas com $T_{\max} = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$ e representaram perdas de 8,6% para Sap e 5,4% para PilSap. O segundo evento na região de 680-850 $^{\circ}\text{C}$ foi atribuído à desidroxilação de grupos OH presentes nas bordas das camadas do argilomineral e correspondeu a 3,1% e 2,9% para saponita pilarizada e sintetizada, respectivamente (FÖLDVÁRI, 2011). As amostras AC@Sap e AC@PilSap contendo ácido carmínico apresentaram duas etapas de perda de massa. A primeira etapa de desidratação e decomposição da matéria orgânica ocorreram simultaneamente em 32-164 $^{\circ}\text{C}$ e 35-200 $^{\circ}\text{C}$ e foram associadas às perdas de massa de 13,2% e 11,9% para AC@Sap e AC@PilSap, respectivamente. O último evento entre 700-800 $^{\circ}\text{C}$ está relacionado à desidroxilação do argilomineral nas duas amostras. Esses resultados sugerem que o AC adsorvido na argila pilarizada com óxido de alumínio apresentou maior estabilidade térmica do que o AC isolado (GUILLERMIN *et al.*, 2019; TRIGUEIRO *et al.*, 2018).

Gráfico 2. 5 Curvas TG/DTG i) Sap; ii) AC@Sap; iii) PilSap; iv) AC@PilSap e v) AC

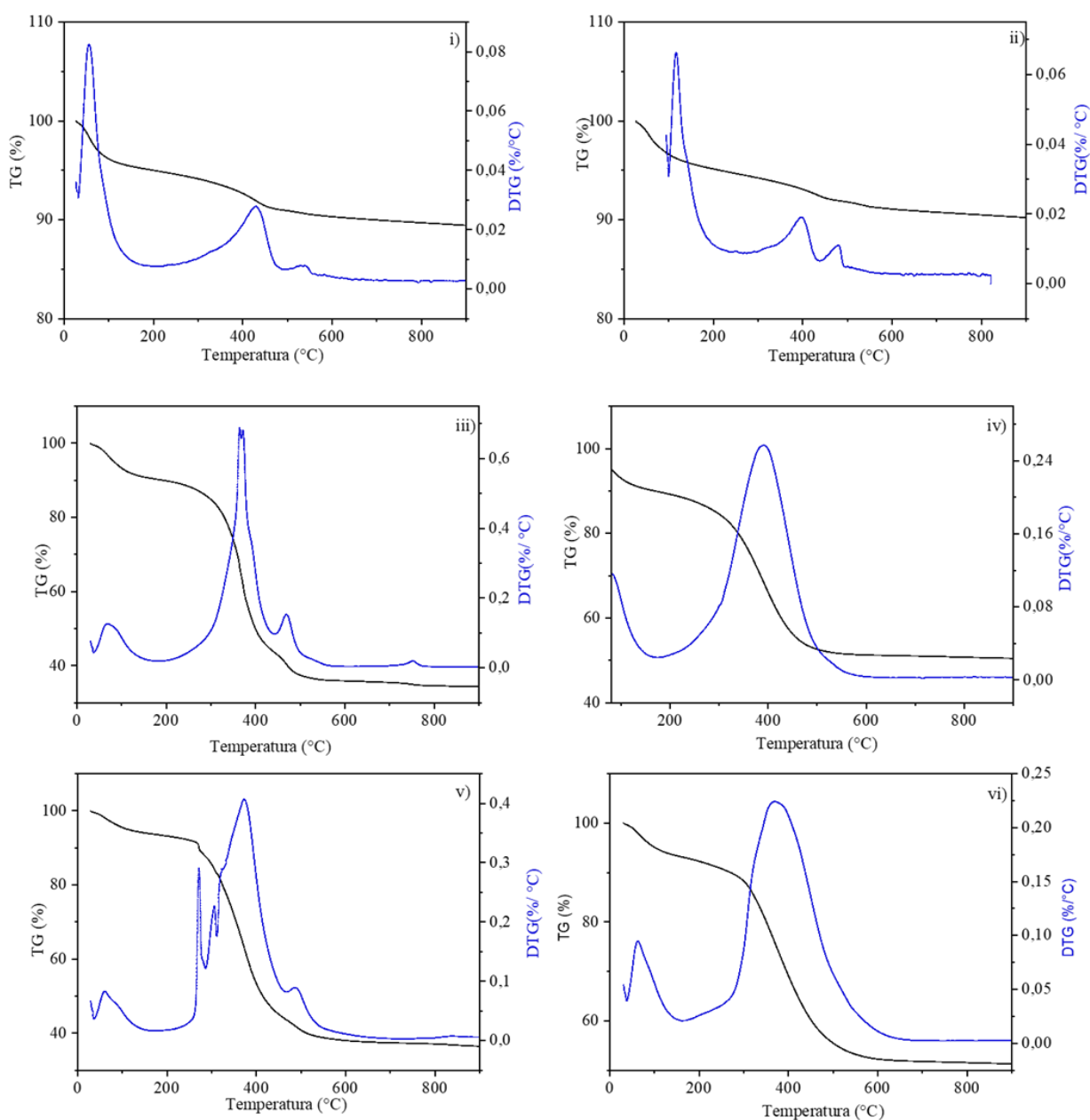


Fonte: Própria autora (2021)

As curvas de TG/DTG para a precMt-120, AC-Mt-120 e AC-precMt-120-Si (Gráfico 2.6) apresentaram duas etapas de perda de massa. A primeira em cerca de 40-160 °C com perdas de massa de 4,87%, 10,12% e 6,82% foram atribuídos à desidratação (perda de água fisissorvida). As curvas de DTG do precSap-120, AC-precSap-120 e AC-precSap-120-Si apresentaram três perfis distintos com perda de massa em dois, três e quatro eventos,

respectivamente. A maior perda de massa (48%) observada iniciou-se em 280 °C e indicou que o corante degradou em temperaturas mais altas em relação à sua forma isolada que em geral inicia sua degradação em torno de 162 °C (MARZEC *et al.*, 2019).

Gráfico 2. 6 Curvas TG/DTG para as amostras: i) precSap-120; ii) precMt-120; iii) CA-precSap-120; iv) CA-precMt; v) CA-precSap-120-Si e vi) CA-precMt-120-Si



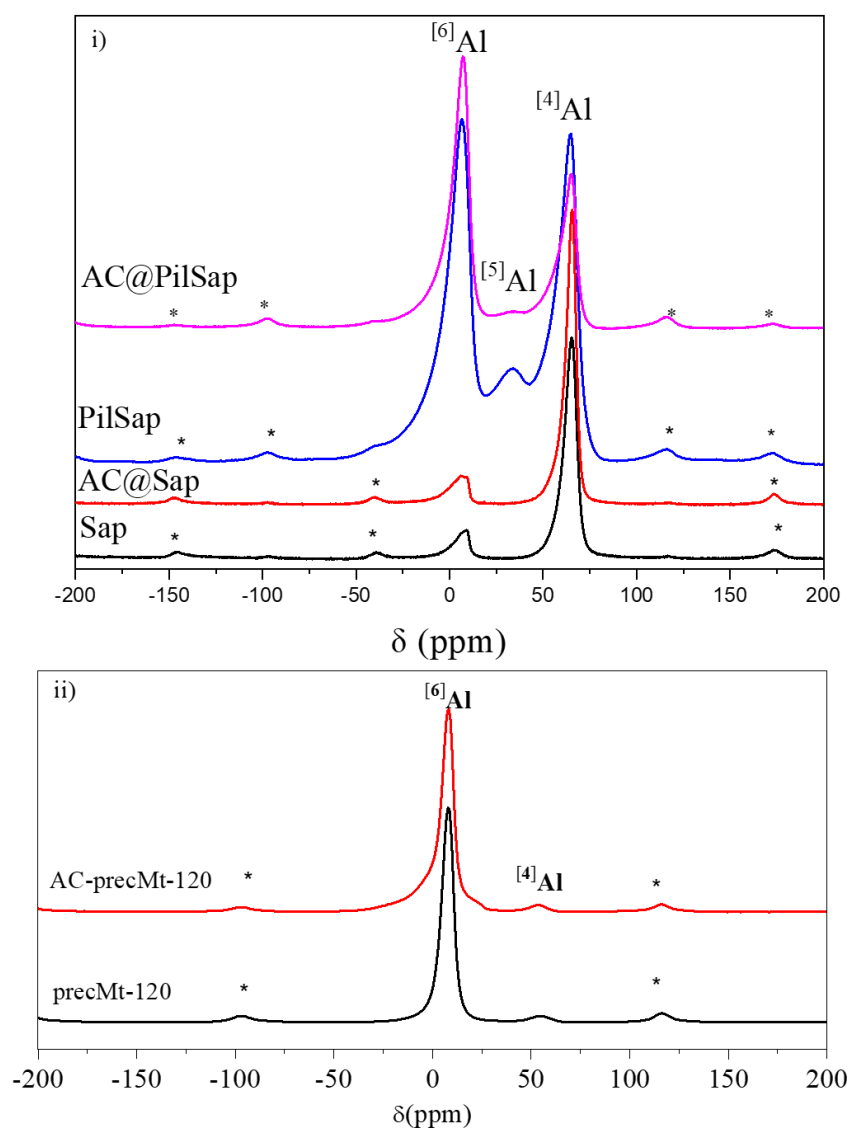
Fonte: Própria autora (2021)

2.4.4 Ressonância magnética nuclear de ^{27}Al e ^{13}C no estado sólido

Os espectros de RMN de ^{27}Al para as amostras Sap e PilSap são mostrados no Gráfico

2.7i-ii. As duas amostras apresentaram sinais a 65,6 ppm atribuído à presença de alumínio tetraédrico estrutural (BERGAOUI *et al.*, 2002; BERTELLA; PERGHER, 2015; GIL, Antonio *et al.*, 2011). No entanto, a PilSap exibiu dois novos sinais a 6,37 e 33,4 ppm, que foram atribuídos ao Al hexa e pentacoordenado, respectivamente. O sinal de maior intensidade refere-se ao alumínio hexacoordenado ($^{[6]}\text{Al}$) nos pilares. Os sinais de alumínio tetracoordenado ($^{[4]}\text{Al}$) referem-se a uma sobreposição central do alumínio na estrutura de Keggin que compreende 13 átomos de Al, onde um átomo central de Al tetraédrico encontra-se rodeado por 12 átomos de Al octaédricos (FURRER; LUDWIG; SCHINDLER, 1992; KOOLI, Fathi; JONES, 1997). O perfil obtido indica a formação bem-sucedida dos pilares de alumínio na amostra PilSap.

Gráfico 2.7 Espectros de RMN ^{27}Al para i) matriz precursora e pigmentos híbridas obtidas por adsorção e ii) precursor e pigmento híbrido obtido por coprecipitação, (*) bandas laterais

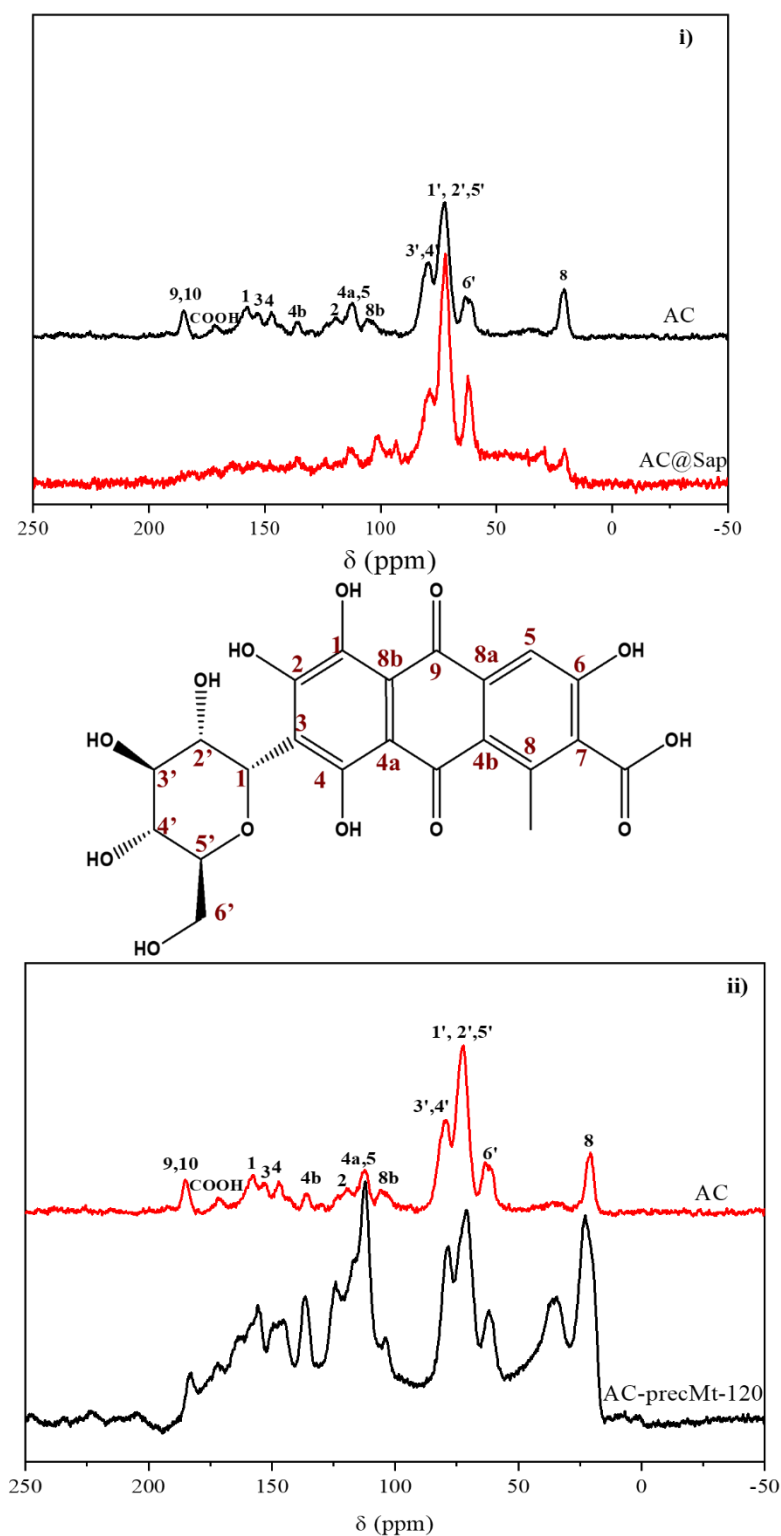


Fonte própria autora (2021)

O perfil espectral de ^{27}Al obtido para AC@Sap apresentou os mesmos sinais observados para a saponita. No entanto, notou-se variação no sinal atribuído ao ^{61}Al de 8,41 ppm para 6,97 ppm. Esta mudança sugere interações entre AC e Si-OH-Al-OH presentes na saponita (GUILLERMIN *et al.*, 2019; TRIGUEIRO *et al.*, 2018). Em contraste, o espectro CA@ PilSap mostrou uma diminuição significativa na intensidade do pico a 33,4 ppm relacionado ao alumínio pentacoordenado o que pode ser relacionado a uma interação entre o alumínio e o corante (CAVALCANTI *et al.*, 2021). As amostras tratadas hidrotermicamente exibiram espectros de RMN de ^{27}Al semelhantes entre si com um pico intenso centrado em 7,83 ppm atribuído ao alumínio hexacoordenado (^{61}Al) e um sinal de 54 ppm atribuído ao alumínio tetracoordenado (^{14}Al) (PÉREZ-RAMÍREZ; LIMA; GUZMÁN, 2015; PÉREZ *et al.*, 2017b).

Os espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C no estado sólido para o ácido carmínico e os pigmentos derivados são mostrados no Gráfico 2.8i-ii, sendo que os deslocamentos químicos observados se encontram resumidos na Tabela 2.2. As regiões espectrais de ressonância para a estrutura da antraquinona foram observadas conforme descrito na literatura (GUILLERMIN *et al.*, 2019; TRIGUEIRO *et al.*, 2018). A região entre 60-80 ppm refere-se à porção glicólica presente na molécula, enquanto o pico em 20,6 ppm é atribuído ao grupo metil em C-8. Os sinais a 185 e 171 ppm estão relacionados às funções cetonas e carboxilato, respectivamente. O espectro para AC@Sap apresentou um perfil semelhante ao observado para o corante livre, mas alguns deslocamentos foram notados de 119 ppm para 113 ppm, de 112 ppm para 102 ppm e de 105 ppm para 100 ppm, atribuídos ao C-2, C-4a, 5 e C-8 átomos, respectivamente (FOURNIER *et al.*, 2016). As mudanças podem ser correlacionadas tanto ao efeito de proteção quanto ao efeito indutivo através dos ambientes de carbono na parte antraquinona do corante após a interação entre os grupos OH dos átomos C-2 e C-4 com a saponita. No entanto, a região no espectro para os carbonos C-4, bem como C-1 e C-3, não está bem resolvida para observar as mudanças químicas.

Gráfico 2. 8 Espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C para o ácido carmínico e os pigmentos híbridos com saponita i) AC@Sap e ii) AC-prec-Mt120



Fonte: Própria autora (2021)

O espectro de ^{13}C para AC-precMt-120-Si foi mostrado na Figura 2.13ii e exibiu os sinais característicos do corante. Variações no deslocamento químico também foram observadas, como de 119 ppm para 124 ppm, 153 ppm para 149 ppm e 20,6 ppm para 22,9

ppm, atribuídas aos átomos C-2, C-3 e C8, respectivamente. Na região do C-9,10, o sinal foi alterado de 185 para 182 ppm para o AC-precMt-120, o que sugere a quelação do ácido carmínico com o óxido de alumínio disperso no gel. Resultados semelhantes foram obtidos em trabalhos anteriores (FOURNIER *et al.*, 2016; GUILLERMIN *et al.*, 2019; TRIGUEIRO *et al.*, 2018).

Tabela 2.2 Principais variações observadas nos espectros de RMN ^{13}C CP/MAS para as amostras AC@ Sap e AC-precMt-120

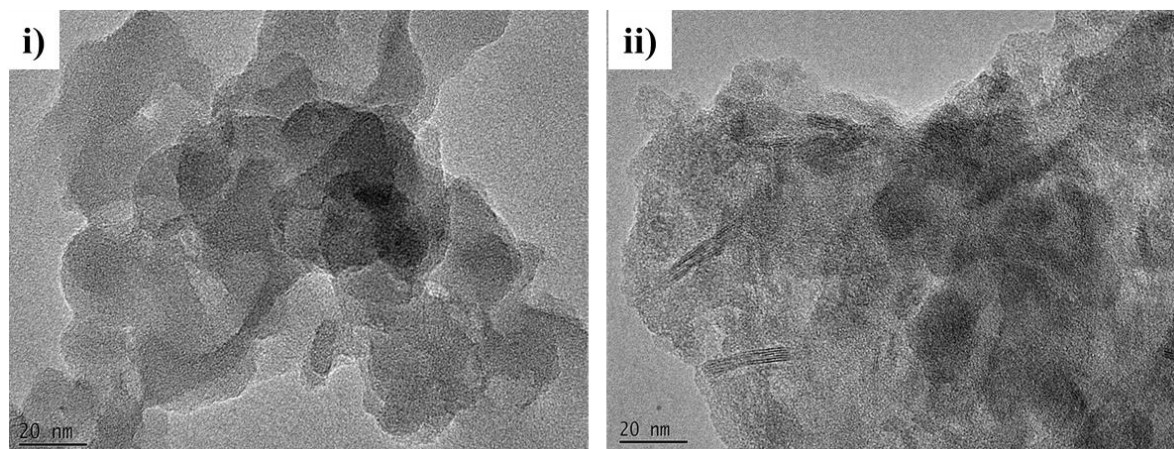
Carbono	Deslocamento químico (ppm)		
	CA	CA@Sap	CA-precMt-120
C-2	119	113	124
C-3	153	-	149
C-4a,5	112	102	-
C-8b	105	100	-
C-8	20,6	20,6	22,9
C-9,10	185	-	182

Fonte: Própria autora (2021)

2.4.5 Microscopia eletrônica de transmissão

As micrografias de transmissão (Figura 2.6) indicaram que após a síntese hidrotérmica as amostras não apresentaram padrão característico ao das esmectitas, o que está de acordo com a análise de DRX, sugerindo a formação de sólidos com baixa cristalinidade. Além disso, a amostra AC-precMt-120 (Figura 2.14ii) apresentou estruturas em camadas no gel com baixa distribuição e não uniforme. A presença de estruturas em camadas pode promover estabilidade adicional ao pigmento em comparação com a amostra AC-precSap-120. A formação de amostras com ordem em baixo e longo alcance pode estar associada às condições de síntese, tais como temperatura e pH (GAO *et al.*, 2018; JABER, Maguy; BRENDLÉ, 2005; ZHANG, Di *et al.*, 2010b). No presente caso, a incorporação do corante AC na matriz não seria efetiva em pH mais elevado considerando os seus valores de pKa. Portanto, a síntese foi realizada em pH neutro, uma vez que nesta condição as espécies de AC são neutras por natureza e em temperatura mais baixa, considerando a estabilidade térmica do corante.

Figura 2. 6 Micrografia eletrônica de transmissão para as amostras i) AC-precSap-120 e ii) AC-precMt-120



Fonte: Própria autora (2021)

2.4.6 Espectroscopia de fluorescência resolvida no tempo

A interação de argilominerais com corantes do tipo antraquinona foi observada em trabalhos anteriores fornecendo resultados quanto à estabilidade dos sistemas formados (FOURNIER; DE VIGUERIE; *et al.*, 2016; GUILLERMIN *et al.*, 2019; TANGARAJ *et al.*, 2017b; TRIGUEIRO *et al.*, 2018). Conforme descrito por Fournier *et al.* (2016), a propriedade de fluorescência do ácido carmínico está totalmente relacionada ao ambiente em que a molécula está inserida. Assim, para efeito de comparação com os resultados obtidos pelas outras técnicas (RMN, DRX e FTIR), o tempo de vida da fluorescência foi medido diretamente no pó. O resultado obtido foi de um tempo de vida médio de 0,053 ns no sólido, enquanto na água é cerca de 0,2 ns (GUILLERMIN *et al.*, 2019).

O decaimento da fluorescência foi bem ajustado por três componentes 0,492 ns, 0,107 ns e 0,025 ns, onde o principal foi o mais curto (71,52%), conforme mostrado na Tabela 2.4. Após a coprecipitação em Mt e Sap, o tempo de vida médio diminuiu para 0,035 e 0,012 ns respectivamente. No entanto, o componente de longa vida útil aumenta de 0,49 ns para ~ 1 ns. Isso confirma a interação entre o AC e o precursor inorgânico. No entanto, essas interações são fracas, pois podemos esperar que o confinamento aumente significativamente o tempo de vida da fluorescência, como mostrado anteriormente (FOURNIER; DE VIGUERIE; *et al.*, 2016; GUILLERMIN *et al.*, 2019).

Tabela 2.3 Vida útil das amostras fluorescência (τ_i) e vida média (τ_{av})

Amostras	τ_1 (ns) / (%)	τ_2 (ns) / (%)	τ_3 (ns) / (%)	τ_4 (ns) / (%)	$\tau_{(av)}$ (ns)
AC	0,492 (1,29)	0,107 (27,19)	0,025 (71,52)	-	0,053
AC@PilSap	2,447 (34,29)	0,626 (33,47)	0,19 (18,41)	0,043 (13,82)	1,089
AC-precSap-120	0.923 (0,7)	0.204 (0,13)	0.004 (98,75)		0,012
AC-precSap-120-Si	1,542 (4,9)	0,198 (1,34)	0,003 (93,75)		0,081
AC-precMt-120	1.096 (2.57)	0.273 (1.9)	0.002 (95.53)		0,035
AC-precMt-120-Si	1,288 (6,99)	0,279 (3,61)	0,001 (89,4)		0,101

Fonte: Própria autora (2021)

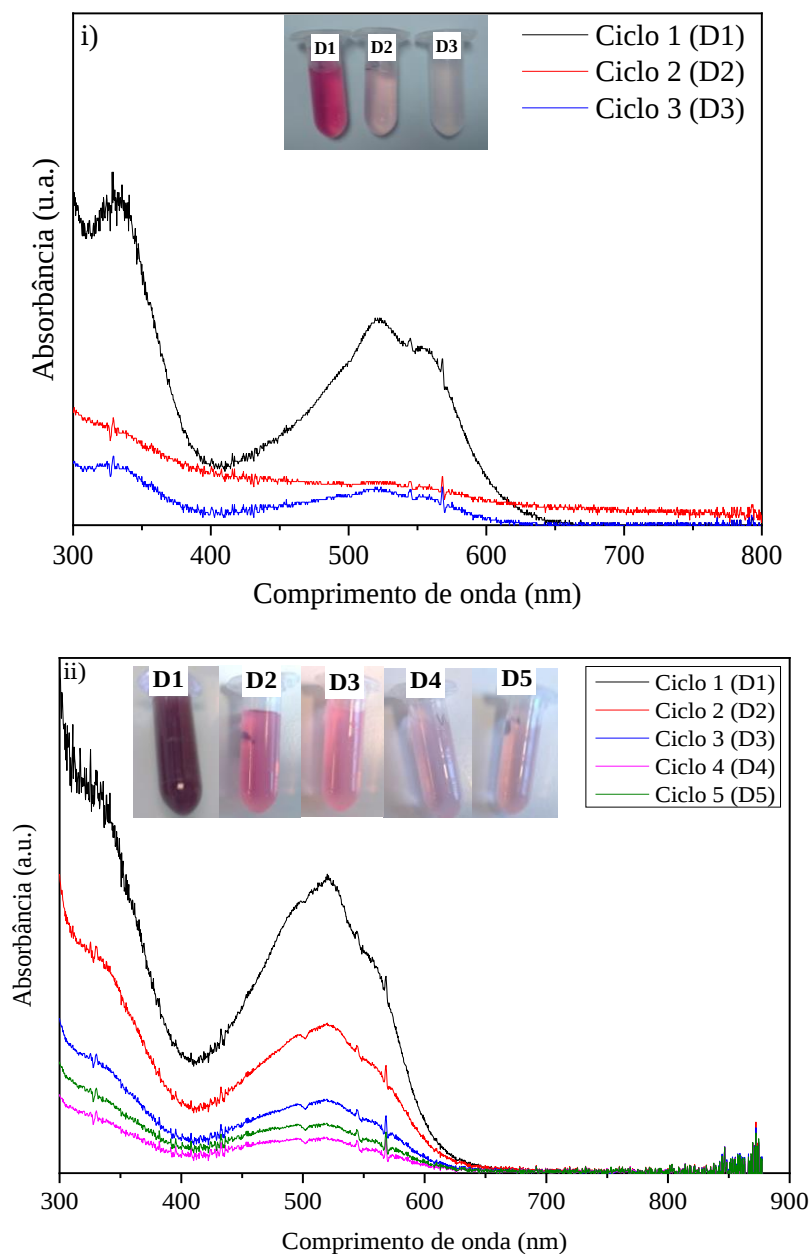
As amostras recobertas com POS, apresentaram um aumento no tempo de vida médio após a introdução das moléculas de HDTMS. Isso pode ser atribuído a um ambiente hidrofóbico do AC. Na verdade, verificou-se que o comprimento da cadeia carbônica do álcool primário aumenta o tempo de vida de fluorescência do AC considerando o mesmo estado de protonação (RASIMAS; BLANCHARD, 1995). Para o AC@PilSap, observou-se um aumento significativo no tempo de vida principal (1,089 ns) em comparação com o AC-precSap-120. O componente longo e médio tem rendimento de cerca de 33% cada. Neste acaso, isso pode ser atribuído à presença de alumínio penta coordenado que sofre quelação com o AC, estabilizando o corante (CAVALCANTI, G. R.S. *et al.*, 2021).

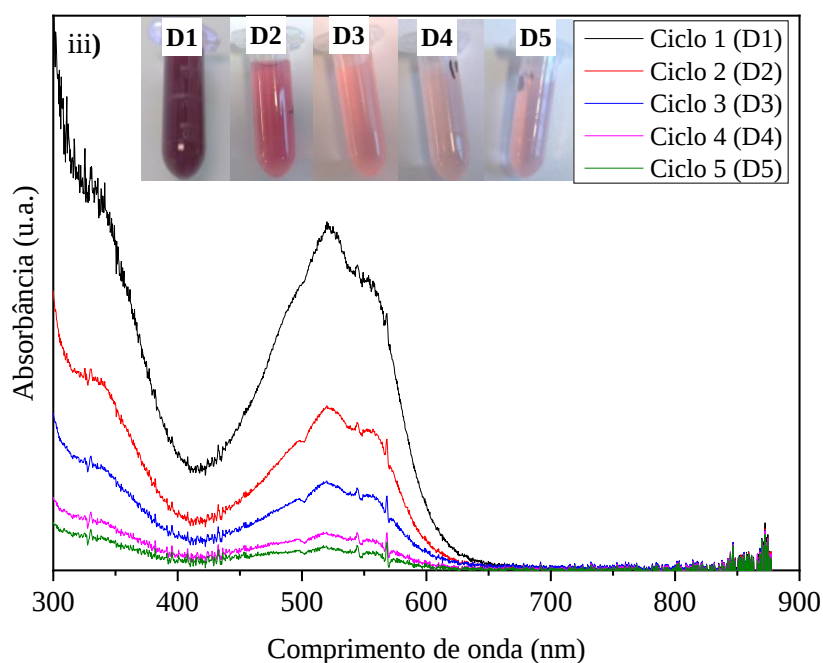
2.4.7 Testes de dessorção

Os testes de dessorção realizados nas amostras contendo ácido carmínico mostraram liberação de corante em água, conforme pode ser observado nos espectros apresentado no Gráfico 2.9 que foram obtidos em solução para AC@Sap, AC-precSap-120 e AC-precMt-120. As quantidades máximas liberadas foram 47, 65 e 70 mg L⁻¹, respectivamente. As

amostras com AC@PilSap, AC-precSap-120-Si e AC-precMt-120-Si não apresentaram dessorção em água ou etanol.

Gráfico 2. 9 Espectros de UV-Vis para os sobrenadantes em ciclos de dessorção: i) CA @ Sap; ii) CA-precSap-120 e iii) CA-precMt-120, em que D é a dessorção do sobrenadante e x é o número do ciclo (1-5) em Dx



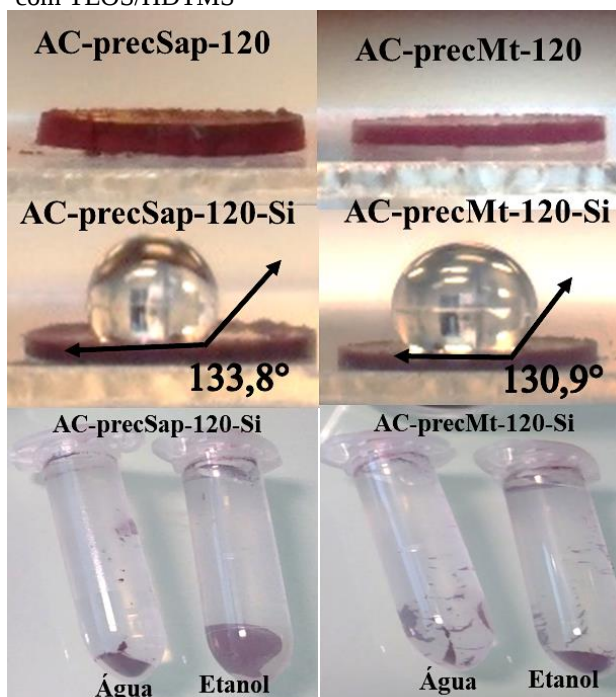


Fonte: Própria autora (2021)

2.4.8 Ângulo de contato (teste de hidrofobicidade)

Um ângulo de contato de $133,8^\circ$ foi obtido para AC-precSap-120-Si e $130,9^\circ$ para AC-precMt-120-Si. Ambas as amostras possuem superfícies hidrofóbicas com valores de ângulo de contato superiores a 90° . A Figura 2.7 ilustra a imiscibilidade do pigmento em água, bem como a formação da gota sobre a superfície do sólido.

Figura 2.7 Teste de hidrofobicidade amostras recobertas com TEOS/HDTMS

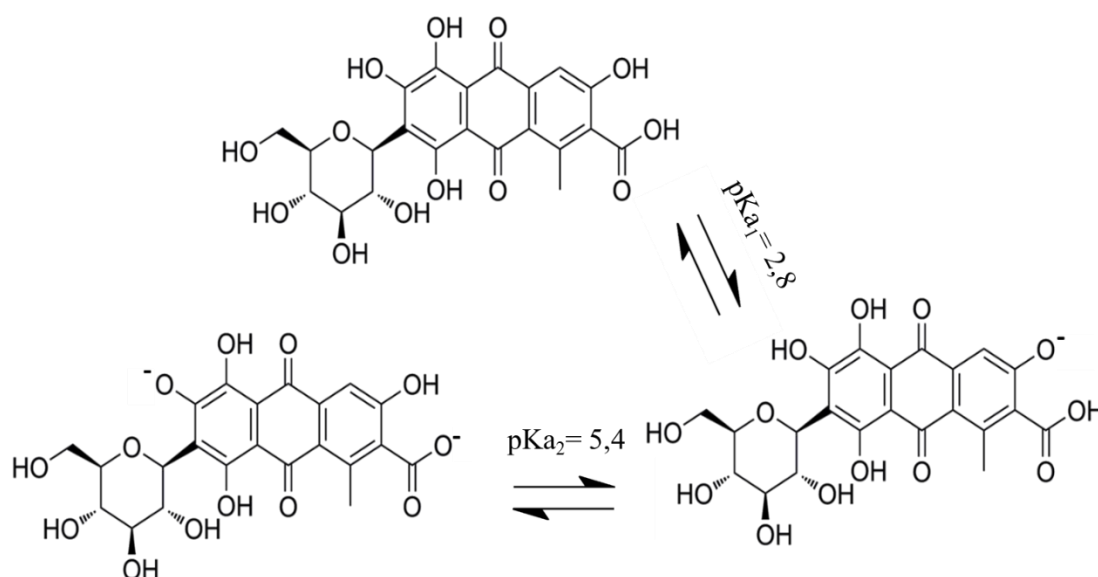


Fonte: Própria autora (2021)

2.4.9 Mecanismo de interação

Os resultados apresentados mostraram que os pigmentos preparados por adsorção apresentam características diferentes daqueles produzidos pelo tratamento hidrotérmico. Este fato está diretamente relacionado as espécies do ácido carmínico presentes em cada sistema específico. A síntese de AC@Sap e AC@PilSap foi realizada em pH 2,5 ($pK_{a1} = 2,8$). Nesse pH, o corante está principalmente em sua forma neutra, interagindo direta ou indiretamente com as moléculas de água e com os cátions trocáveis no espaço interlamelar, Figura 2.8. Além disso, algumas das moléculas de AC adsorvidas podem envolver ligações de hidrogênio entre a função CO e as moléculas de água que estão presentes na estrutura do argilomineral (AKYUZ; AKYUZ, 2008).

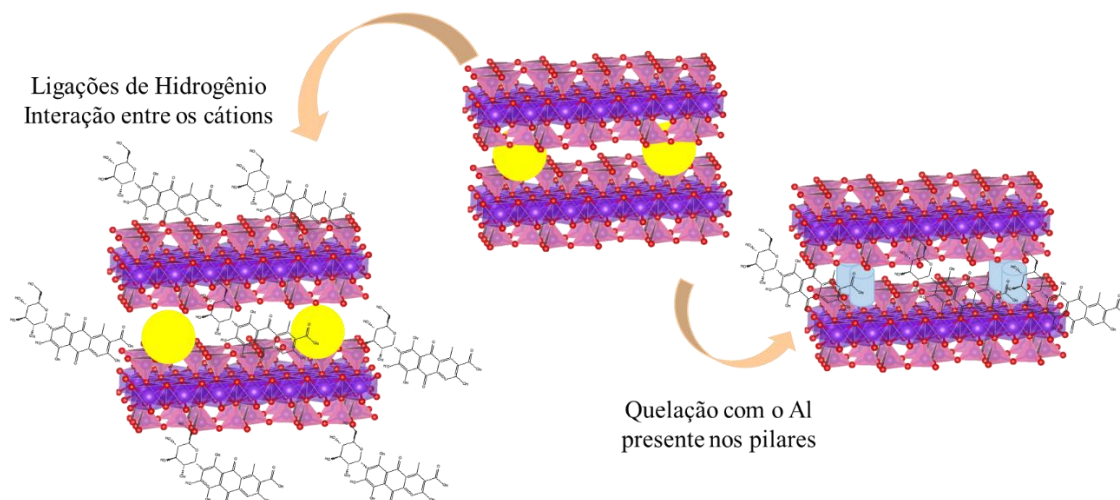
Figura 2.8 Representação esquemática para as formas estruturais do ácido carmínico em diferentes pHs



Fonte: Própria autora (2021)

A análise UV-Vis do sobrenadante após a adsorção permitiu calcular a quantidade de AC incorporada, observou-se um valor próximo para as duas amostras de ~ 68 mg/g. No entanto, na amostra AC@PilSap, além da interação que ocorre na superfície da matriz, pode-se observar o efeito adicional da quelação que ocorre entre os pilares de alumínio e o corante, promovendo a estabilização do AC, como mostrado nos resultados de FTIR e ^{27}Al RMN (Figura 2.9).

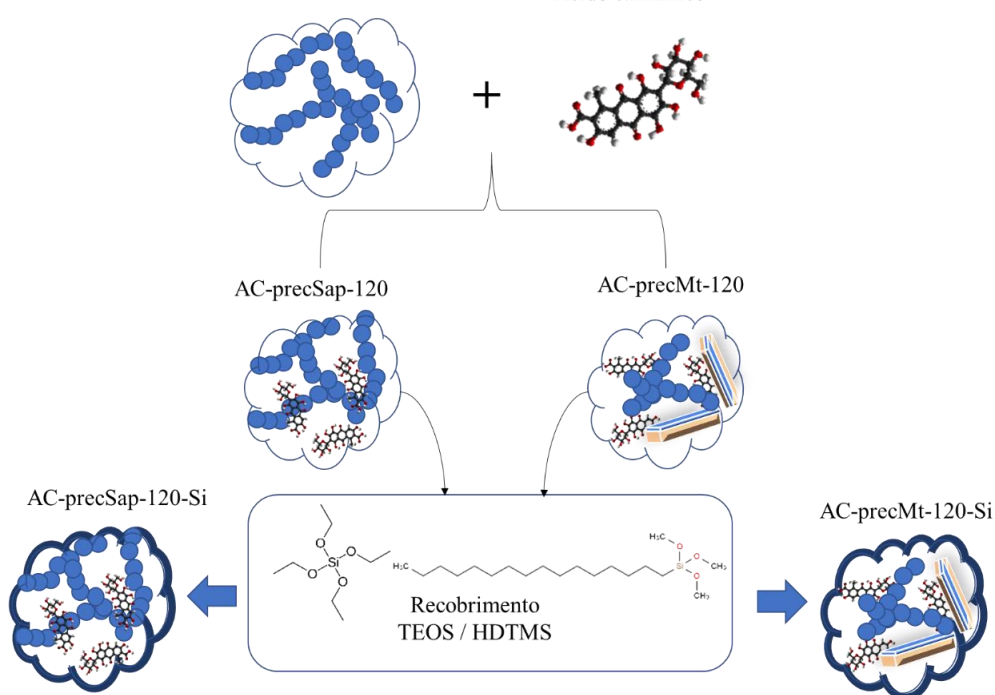
Figura 2.9 Proposta de interação do ácido carmínico via adsorção



Fonte: Própria autora (2021)

Embora os argilominerais não tenham sido obtidos, a presença de óxidos metálicos no hidrogel pode promover o mesmo tipo de interação com o corante (Figura 2.10), conforme observado para AC@PilSap. No entanto, um ponto importante deve ser destacado, a síntese dos argilominerais se deu em valores de pH entre 4 e 5 e nessas condições parte das moléculas de ácido carmínico estão em suas formas monoaniônicas ($pK_{a2} = 5,4$), o que explica a dessorção parcial das amostras sem revestimento, quando em contato com água (FOURNIER *et al.*, 2016).

Figura 2.10 Proposta de interação dos pigmentos obtidos via síntese hidrotermal



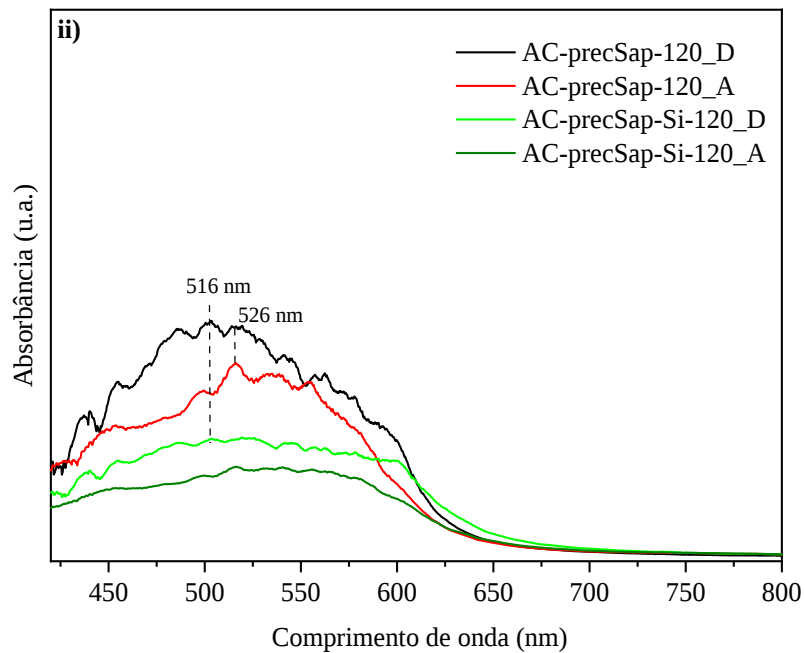
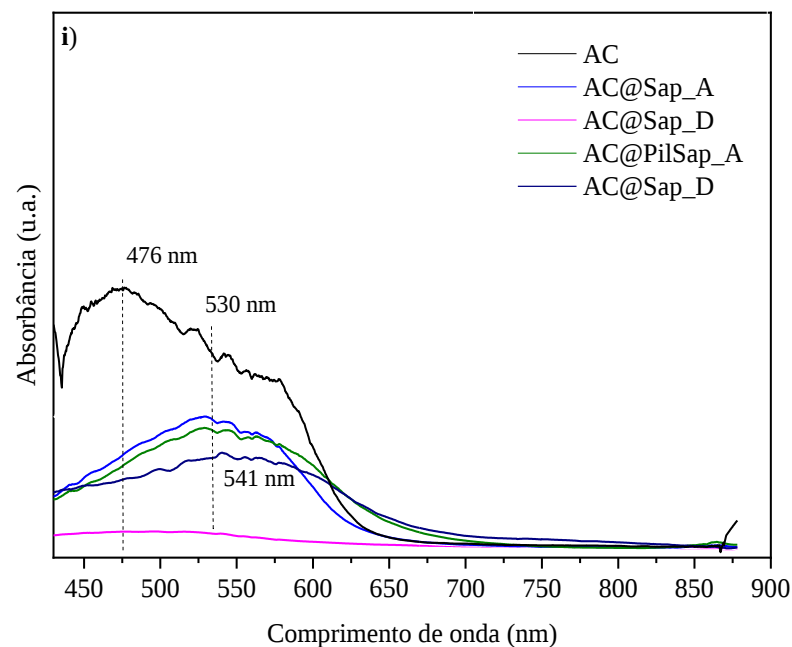
Fonte: Própria autora (2021)

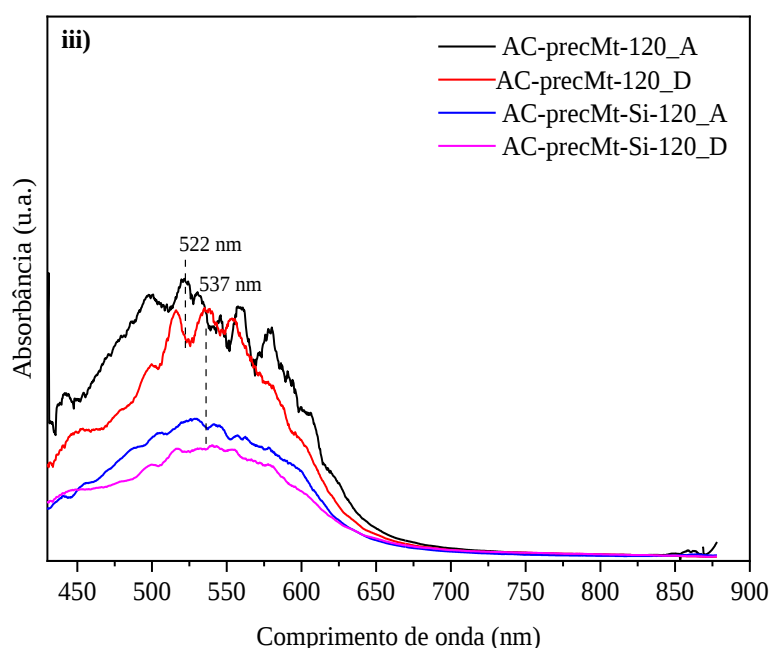
2.4.10 Ensaios de fotoestabilidade

Os pigmentos preparados foram expostos à luz por 354 h, cujos espectros de reflectância e a variação de cor foram monitorados ao longo do tempo. O espectro UV-Vis do ácido carmínico mostrou ampla faixa de absorção na região do visível centrada em 476 nm atribuída a transições $n \rightarrow \pi^*$, relacionadas à aromaticidade presente na molécula do corante (MUNIR *et al.*, 2015). O Gráfico 2.10 i mostrou um deslocamento significativo para o azul (530 nm) nas amostras Sap e PilSap, em comparação com o observado no ácido carmínico isolado. Isso sugere que os elétrons p do corante podem interagir com os orbitais hibridizados dos átomos de oxigênio da superfície da argila, levando a uma estabilização dos orbitais π^* e a desestabilização dos orbitais π , dando origem a um desvio para o vermelho na banda de absorção das moléculas de AC adsorvidas (GONÇALVES *et al.*, 2017; SCHOONHEYDT; JOHNSTON, 2013).

O híbrido AC@PilSap apresentou uma pequena diminuição na intensidade da banda que variou para 541 nm. Em contraste, AC@Sap mostrou o desaparecimento da banda de ácido carmínico após irradiação. Os pigmentos híbridos preparados por coprecipitação apresentaram perfis semelhantes. Ambos os espectros exibiram uma banda larga centrada em 516 nm para AC-precSap-120 e AC-precSap-120-Si e 522 nm para AC-precMt-120 e AC-precMt-120-Si (Gráfico 2.10 ii-iii). As diferenças observadas para pigmentos sólidos após a exposição à luz são provavelmente devido à degradação/descoloração do corante. Além disso, a baixa fotoestabilidade de AC@Sap em comparação com AC@PilSap sugere interações fracas entre o corante e a matriz inorgânica, como também verificado pela dessorção do corante (GUILLERMIN *et al.*, 2019; TRIGUEIRO *et al.*, 2018).

Gráfico 2.10 Espectros de UV-Vis para as amostras: i) AC@Sap e AC@PilSap; ii) AC-precSap-120 e AC-precSap-120-Si; iii) AC-precMt-120 e AC-precMt-120-Si, em que: A é antes da irradiação e D após a irradiação





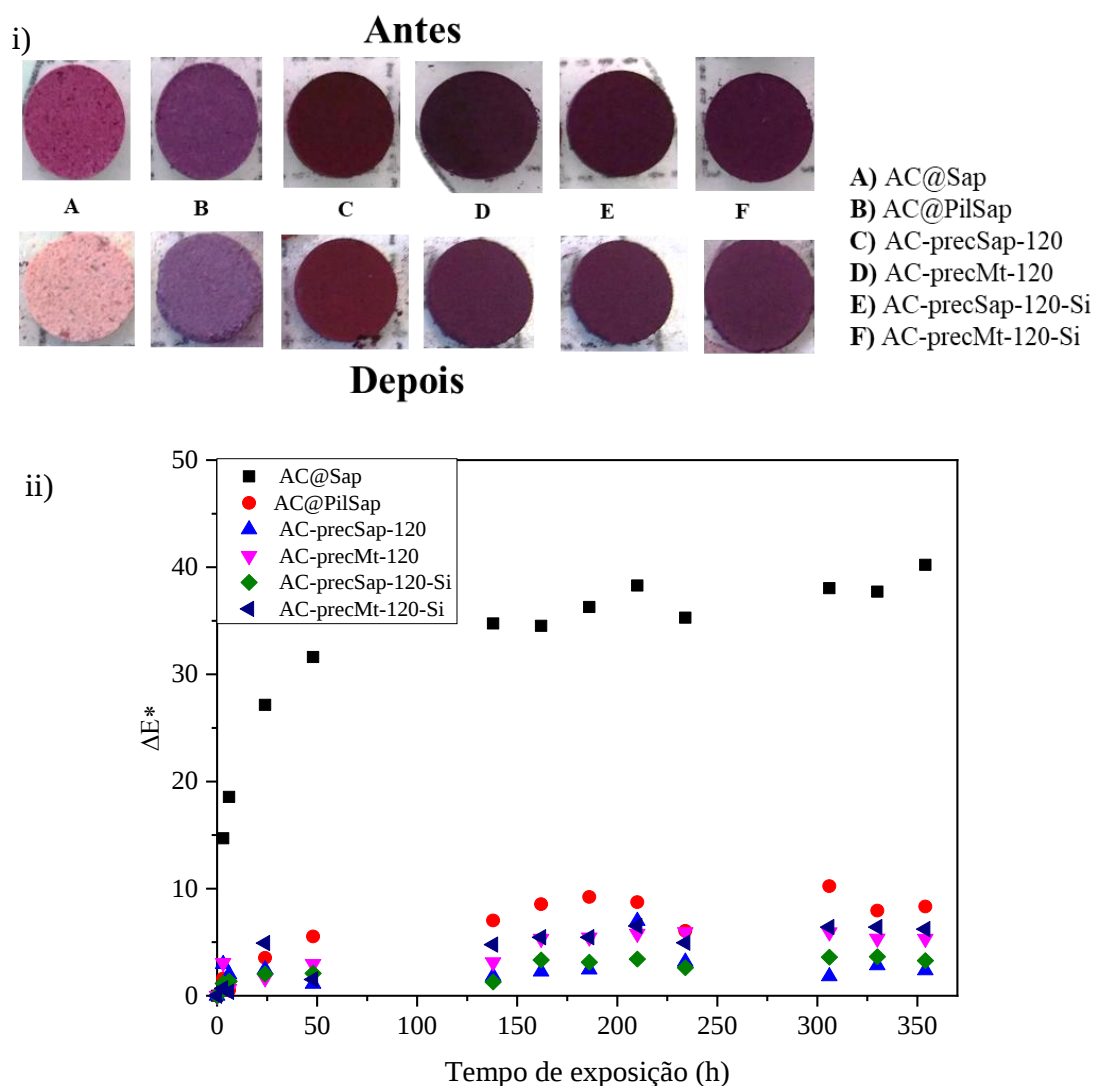
Fonte: Própria autora (2021)

A fotoestabilidade é um parâmetro importante para avaliar os pigmentos. Assim, os pigmentos preparados foram avaliados face à exposição à luz visível com capacidade de iluminância de 66 klx por 354 h. Essas condições são equivalentes a aproximadamente 39 anos sob a exposição à iluminação normal para pinturas a óleo em um museu (200 Lux; 10h de exposição à luz por dia; 6 dias por semana; 50 semanas por ano) (DE QUEIROGA *et al.*, 2019; TRIGUEIRO *et al.*, 2018; ZHUANG; JABER; *et al.*, 2019; ZHUANG; RODRIGUES; *et al.*, 2019). A medição dos parâmetros na escala CIE L*, a* e b* permitem identificar mudanças quantitativas nos pigmentos, Tabela 2.3, em que os valores de variação (ΔE^*) ocorrem devido à mudanças estruturais do pigmento após a exposição à luz (TRIGUEIRO *et al.*, 2018).

Tabela 2.4 Parâmetros na escala CIE L*, a* e b* para os pigmentos derivados do AC

Amostra	L*		a*		b*	
	Inicial	Final	Inicial	Final	Inicial	Final
AC@Sap	35,0	68,0	32,4	15,3	-2,4	12,2
AC@PilSap	32,0	37,3	20,0	26,2	-8,5	-6,2
Ac-precSap-120	17,2	19,4	25,4	26,2	3,2	3,8
Ac-precMt-120	16,3	20,0	24,2	13,5	-2,7	-2,4
Ac-precSap-120-Si	20,2	22,2	14,4	16,8	-1,2	-0,24
Ac-precMt-120-Si	19,9	24,4	22,3	18,3	-4,8	-3,2

Gráfico 2. 11 i) Pigmentos sólidos e ii) diferenças de cor (ΔE^*) entre as amostras antes e depois da exposição à luz por 354 h com 66 klx de intensidade de iluminação



Fonte: Própria autora (2021)

Os valores ΔE^* fornecem informações sobre a estabilidade do pigmento, uma vez que os valores mais altos demonstram estabilidade mais baixa (KOKALJ *et al.*, 2019). Assim, a partir dos dados obtidos, o corante apresentou maiores valores de ΔE^* (mais de 30) quando adsorvido na saponita. Em contraste, todos os pigmentos híbridos formados a partir de pilarização ou coprecipitação apresentaram alta estabilidade com valores de ΔE^* inferiores a 10. Pigmentos a base de pilares de alumínio foram verificados anteriormente como sendo mais estáveis do que outros polications (por exemplo, pilares de Ti) (TRIGUEIRO *et al.*, 2018). Além disso, os valores de ΔE^* para saponita com pilarizada com Al foram menores do que para os pigmentos de montmorillonita com o mesmo tipo de pilarização ($\Delta E^* \sim 14$) (GUILLERMIN *et al.*, 2019; TRIGUEIRO *et al.*, 2018).

Os pigmentos híbridos formados a partir da coprecipitação apresentaram alta estabilidade com valores de ΔE^* menores que 7. Nas primeiras 138 h de exposição ambas as amostras (AC-precSap-120-Si e AC-precMt-120-Si) apresentaram valores de ΔE^* menores que os obtidos para amostras não recobertas. Esses resultados sugeriram que embora todos os pigmentos apresentem fotoestabilidade, os revestidos apresentaram maior estabilidade química que os demais. Na verdade, o revestimento da superfície do pigmento impede as reações com oxigênio do ambiente (LENCIONE *et al.*, 2016; TRIGUEIRO *et al.*, 2018). O revestimento com TEOS/HDTMS atua como um inibidor na formação de radicais, pela formação de uma camada protetora. Efeito semelhante também pode ocorrer para as moléculas de corante intercaladas no espaço interlamelar do argilomineral.

2.5 CONCLUSÃO

A preparação de pigmentos híbridos por meio de diferentes metodologias resultou em novos sólidos com propriedades melhoradas em comparação com as matrizes iniciais. A adsorção de AC na saponita não gerou pigmentos híbridos estáveis, onde os resultados de DRX sugeriram a intercalação de AC no espaço interlamelar da saponita em AC@ Sap. Em contraste, a pilarização proporcionou uma interação mais forte entre a matriz inorgânica e o corante e resultou em pigmentos mais estáveis, esse fato foi atribuído a quelação do corante nos pilares de alumínio presentes na PilSap, a não dessorção do corante em água ou álcool também corroboram para essa afirmação. Em relação às amostras produzidas por síntese hidrotérmica a partir dos géis precursores de saponita e montmorillonita, o DRX e o MET mostraram que as fases dos argilominerais não foram formadas, entretanto, foi possível observar na micrografia da AC-precMt-120 a presença de algumas estruturas estratificadas. O "encapsulamento" do corante nos hidrogéis precursores de saponita e montmorillonita demonstrou ser eficaz no que diz respeito a fotoestabilidade, gerando pigmentos altamente estáveis à exposição à luz. Além disso, o revestimento do pigmento foi eficaz, proporcionando também um aumento na estabilidade dos pigmentos preparados.



CAPÍTULO 3

MODIFICAÇÃO DE ARGILOMINERAIS
PARA USO NA SÍNTESE DE PIGMENTOS
HÍBRIDOS DERIVADOS DE EOSINA Y

HÍBRIDOS DERIVADOS DE EOSINA Y

3.1 INTRODUÇÃO

A eosina Y (2,4,5,7-tetrabromofluoresceína) é um derivado do corante xanteno halogenado amplamente estudado por apresentar propriedades, químicas adequadas para usos biológicos e fotovoltaicos (ANSELM I *et al.*, 2017; DHASARATHAN *et al.*, 2021; HAZEBROUCQ *et al.*, 2008). Embora não tenha sido especificamente projetado para uso artístico sua aplicação inicial no século XIX foi nas artes figurativas (SABATINI *et al.*, 2020a).

A paleta de cores utilizada por Van Gogh consiste em um exemplo de como na época não existia preocupação imediata do uso de materiais capazes de enfrentar ação do tempo, luz e outras modificações ambientes (ALVAREZ-MARTIN; JANSSENS, 2018; ANSELM I *et al.*, 2017). Os pigmentos escolhidos pelo artista sofreram transformações químicas ao longo dos anos, mudando a aparência das obras de arte. No contexto atual, os pesquisadores buscam cada vez mais preparar materiais que apresentem maior durabilidade, dentre as estratégias utilizadas a preparação de híbridos destaca-se pela aplicabilidade dos sistemas formados (LI *et al.*, 2021).

Sistemas híbridos baseados em moléculas orgânicas confinadas em matrizes inorgânicas são particularmente promissores (DUQUE-REDONDO *et al.*, 2014). O estudo da interação entre esmectitas e moléculas orgânicas, por exemplo, tem sido amplamente relatado (CAVALCANTI *et al.*, 2019; DE CASTRO SILVA *et al.*, 2020; SANTOS *et al.*, 2020). A possibilidade de combinar diferentes espécies e argilominerais permite a criação de novos materiais multifuncionais com propriedades personalizadas.

A sinergia entre as espécies resulta em materiais com propriedades mecânicas, estruturais e térmicas dos suportes inorgânicos e propriedades ópticas e espectroscópicas das moléculas orgânicas (BERTUOLI *et al.*, 2014; SANTOS *et al.*, 2020). O desenvolvimento destes sistemas permite gerar híbridos de acordo com a aplicação desejada. Em especial, a preparação de materiais híbridos obtidos pela interação de corantes com argilominerais apresenta uma ampla gama de aplicações, tais como: sensores químicos e biológicos (KHANSILI; MURALI KRISHNA, 2021), sistemas de tratamento de fototerapia contra o câncer (KAREWICZ *et al.*, 2021), células fotovoltaicas (VENKATESAN; LIU; LEE, 2020) e pigmentos (CAVALCANTI *et al.*, 2021).

Embora o uso de corantes catiônicos na preparação dos pigmentos híbridos com argilominerais seja bem estabelecido, e resultem em sistemas mais estáveis, a superfície negativa destas matrizes produz uma baixa afinidade com corantes aniônicos (DE QUEIROGA *et al.*, 2019). Uma estratégia para superar estes problemas de interação consiste em realizar

modificações nas matrizes com espécies orgânicas ou inorgânicas, afim de tornar as superfícies reativas para espécies aniônicas (BRITO *et al.*, 2018).

As modificações inorgânicas podem ser realizadas, por exemplo, pela troca iônica (CAVALCANTI *et al.*, 2019), deposição de metais (AKKARI *et al.*, 2016) e pilarização (BERTELLA; PERGHER, 2015). A última, por exemplo, envolve a formação, intercalação e posterior fixação de polications metálicos entre as camadas do argilomineral. Esse processo gera materiais com maiores valores de espaçamento lamelar e área superficial, tornando-os mais reativos a diferentes espécies (BERGAYA; THENG; LAGALY, 2013; BERTELLA; PERGHER, 2015; GIL *et al.*, 2011).

Embora a maioria dos trabalhos utilizem sólidos pilarizados em aplicações catalíticas (ARFAOUI *et al.*, 2008; PINNAVAIA, 2016), em seu trabalho TRIGUEIRO *et al.* (2018) estudou a estabilização dos corantes ácido carmínico e alizarina em montmorillonita pilarizadas com titânio e alumínio para uso como pigmentos. Os resultados obtidos no trabalho demonstraram a formação de pigmentos híbridos estáveis à luz derivados da Mt pilarizada com alumínio.

No que diz respeito às modificações orgânicas, estas podem ocorrer pela inserção de ligantes neutros; intercalação de íons alquilamônio (FRANÇA; TRIGUEIRO; SILVA FILHO; *et al.*, 2020); intercalação e adsorção de corantes (ZHOU *et al.*, 2019) e interação com diferentes tipos de polímeros incluindo polipeptídeos e proteínas (AN *et al.*, 2015; BISWAS *et al.*, 2021), dentre outras possibilidades.

A silanização trata-se da inserção de organossilanos em argilominerais e consiste em uma das principais modificações orgânicas realizadas para produzir novos materiais com melhor reatividade para espécies aniônicas (THIEBAULT *et al.*, 2020). Esta destaca-se por possibilitar a interação covalente das moléculas orgânicas na superfície interna ou externa das matrizes (QUEIROGA. *et al.*, 2019).

Os materiais silanizados são amplamente utilizados em sistemas adsortivos para o tratamento de efluentes, mas também na preparação de pigmentos como descrito por (DE QUEIROGA *et al.* (2019) em seu trabalho. O estudo citado investigou o desempenho de organo-bentonitas obtidas pela reação de silanização com 3-aminopropiltrimetoxissilano e posterior reação com glutaraldeído, na adsorção do corante Violeta 5R e como substrato para a produção de pigmentos híbridos estáveis.

Os dois estudos citados serviram como inspiração para o desenvolvimento dos sistemas abordados no presente trabalho de tese. Com isso, o presente capítulo tem como objetivo

preparar argilas modificadas via pilarização com alumínio e silanização com 3-aminopropiltrimetoxissilano e obter pigmentos híbridos inorgânicos/orgânicos pela interação do corante eosina Y com os sólidos iniciais e modificados, bem como avaliar as propriedades adsorptivas e de estabilidade dos sistemas formados.

3.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.2.1 Reagentes

As amostras de bentonita naturais AÇOAP e Argentina foram gentilmente cedidas pela Bentonisa do Nordeste S.A. Em todos os ensaios utilizou-se água destilada como solvente. Os demais reagentes utilizados que não estão apresentados na Tabela 3.1 foram descritos no item 2.2.1.

Quadro 3. 1-Principais reagentes utilizados

Reagente	Fórmula	Fornecedor
Tolueno	$C_6H_5CH_3$	LabKem
3-aminopropiltrimetóxisilano	$H_2N(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$	Sigma-Aldrich
Cloreto de alumínio	$AlCl_3$	Sigma-Aldrich
Hidróxido de sódio	$NaOH$	Merk
Eosina amarelada sal dissódico	$C_{20}H_6Br_4Na_2O_5$	Neon

Fonte: Própria autora (2021)

3.2.2 Obtenção de saponita sintética (Sap)

A metodologia de síntese foi descrita anteriormente no item 2.2.2

3.2.3 Preparação dos argilominerais modificados

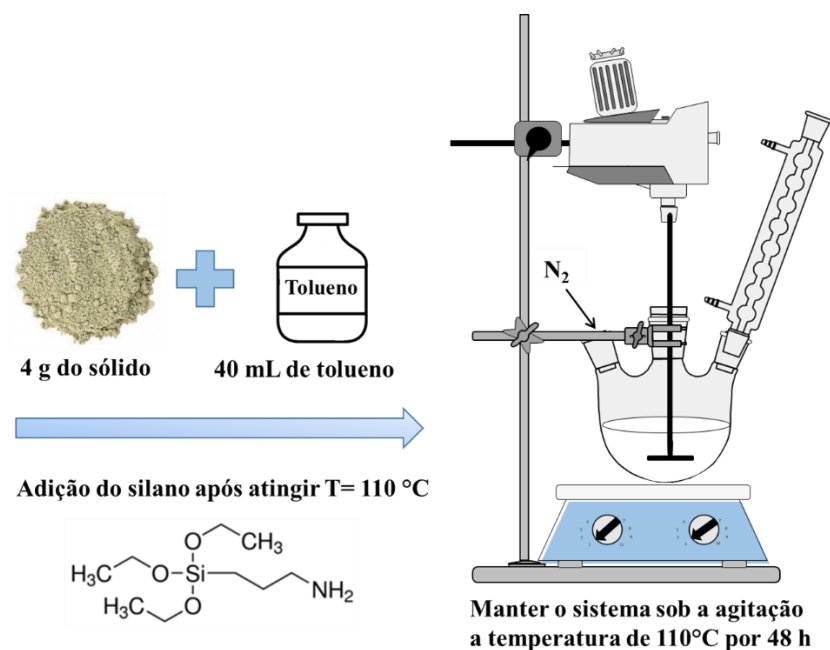
3.2.3.1 Preparação das argilas pilarizadas

A metodologia de síntese foi descrita anteriormente no item 2.2.3

3.2.3.2 Preparação das argilas silanizadas

A organofuncionalização foi realizada para as três amostras de argila utilizando 3-aminopropiltrimetoxissilano como agente sililante, a metodologia utilizada seguiu o procedimento adaptado do descrito anteriormente por Santos *et al.* 2016. 4 g das amostras foram dispersas em 40 mL de tolueno e mantidos sob agitação mecânica e atmosfera de N₂ até o sistema atingir a temperatura de 110 °C, onde posteriormente foram adicionados 10 mL do agente sililante ao meio reacional, deixando o sistema sob essas condições durante 48h, o sistema metodológico utilizado está esquematizado na Figura 3.1. O produto foi lavado inicialmente com 50 mL de tolueno e em seguida por três vezes com etanol e seco em estufa a 60 °C por 48h, obtendo-se a AçoAP-N, Arg-N e Sap-N.

Figura 3. 1- Esquema utilizado na silanização das amostras



Fonte: Própria autora (2021)

3.2.4 Preparação dos pigmentos

Os derivados modificados de açoAP, rrgentina e saponita, bem como suas amostras iniciais foram submetidas a interação com o corante Eosina Y, onde 1 g da amostra foram dispersas em 100 mL de uma solução de Eosina Y a 0,6 g L⁻¹. A suspensão argila/solução do corante foi mantida sob agitação por 24 h a temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados

em pH natural do corante (~10) e pH ~5. As amostras foram então centrifugadas, lavadas com água destilada e secas a 60 °C por 48 h, seguindo a metodologia adaptada descrita anteriormente (GOSWAMI; DAS, 2019; TRIGUEIRO *et al.*, 2018).

3.3 CARACTERIZAÇÕES

3.3.1 Composição química

A composição química das bentonitas AçoAP e Argentina foram via análise química no Laboratório de análises químicas Puriquímica, seguindo o método de absorção atômica-FAAS. A abertura da amostra foi realizada por via úmida, onde o sólido passou por um processo de digestão em uma mistura de ácidos minerais (HF-HCl). Os teores de silício e de alumínio foram determinados por gravimetria após fusão com sódio.

3.3.2 Analise de Carbono e Nitrogênio (CHN)

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados usando um analisador microelementar da Perkin-Elmer, modelo PE 2400. Esta análise foi determinante para obtenção da quantidade do fármaco presente nos sólidos

3.3.3 Difratometria de raios X

Os difratogramas de raios X foram obtidos utilizando um difratômetro da marca SHIMADZU, modelo Lab X/XRD-6000, com potência de 2 kVA, voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA e utilizando a radiação $K\alpha$ ($\lambda = 0,15406$ nm) do cobre como fonte de radiação monocromática. A varredura foi realizada no intervalo 2θ entre 3 e 80°, com um passo de 0,02° e velocidade de 2° min⁻¹.

3.3.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

As análises das amostras foram realizadas em um equipamento IR PRESTIGE – 21, da marca SHIMADZU. O método utilizado foi o da pastilha de KBr, mantendo a proporção de 1

mg da amostra/100 mg de KBr. A varredura foi realizada no intervalo de 4000-400 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e número de acumulações de 30 scans.

3.3.5 Análise termogravimétrica (TG)

As curvas termogravimétricas (TG) dos materiais foram obtidas em um analisador termogravimétrico, modelo DTG-60H/ SHIMADZU de modo a avaliar o comportamento térmico das amostras. Foram utilizados, aproximadamente, 8 mg de cada sólido. As análises foram realizadas em cadinhos de alumina sob fluxo de 50 $\text{cm}^3\text{min}^{-1}$ no intervalo de temperatura de 27 a 900 $^{\circ}\text{C}$, com razão de aquecimento de 10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$, em atmosfera de nitrogênio.

3.3.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas sob um microscópio JEOL 2010 operando em 200 kV LaB6. Para preparar a amostra, a amostra foi incorporada em uma cápsula Beem contendo resina Agar 100. Após a polimerização a 60 $^{\circ}\text{C}$ por 24 h, os blocos foram cortados usando um micrótomo equipado com uma faca de diamante. As fatias ultrafinas de cerca de 50 nm, foram recuperadas em grades de cobre e examinadas. As micrografias foram tratadas com o software Imagem J.

3.3.7 Potencial Zeta (PCZ)

O potencial zeta (ζ) foi monitorado usando um Zetasizer Nano Zs (Malvern Instruments) para titulação isoelétrica através de titulação de pH. Soluções de NaOH 0,100 mol L⁻¹ ou HNO₃ 0,500 mol L⁻¹ foram usadas para ajustar o pH.

3.3.8 Espectrocolorimetria e reflectância difusa UV-Vis

O efeito da degradação foi analisado ao longo do tempo por meio de medidas de espectrocolorimétricas realizadas utilizando um colorímetro portátil Delta Vista 450G, com fonte de luz Leds de alta eficiência. As varreduras foram realizadas sob faixa de comprimento de onda de 400 nm a 700 nm com área de medição de 4 mm. As coordenadas L*, a* e b* foram obtidas para a determinação da diferença total de cores (ΔE^*), que se refere às alterações

sofridas pelo pigmento ao longo do tempo de exposição à luz. As amostras foram medidas triplicata e a ΔE^* calculada a partir da Equação 3.3:

$$\left((a_{*i+j} - a_{*i})^2 + (b_{*i+j} - b_{*i})^2 + (L_{*i+j} - L_{*i})^2 \right)^{1/2} \quad \text{Equação (3.3)}$$

em que, i e j referem-se ao número de medidas realizadas ao longo do tempo. Os espectros de refletância antes e depois do período de exposição à luz também foram registrados para as amostras dos pigmentos sob as mesmas condições descritas anteriormente.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.4.1 Composição química

As argilas naturais apresentam uma composição variável de acordo com a fonte sendo necessária inicialmente a realização de análise de composição química, a fim de determinar as quantidades percentuais de cada elemento que as constituem. Assim, a análise química foi realizada para as amostras de bentonita Argentina e AçoAP, conforme disposto na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Composição química para as amostras de bentonitas naturais

Amostra	Constituintes (%)							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
Argentina	52,98	18,35	3,96	0,18	0,01	2,47	2,56	0,22
AçoAP	59,14	16,81	10,51	1,03	1,09	3,04	4,38	0,01

Fonte: Própria autora (2021)

Em ambos os sólidos foram observados altos teores de alumínio e silício, que sugerem a predominância de aluminossilicatos. Além disso, verificou-se um alto teor de ferro na AçoAP o que sugerem a presença da fase nontronita em associação a montmorillonita. Em relação aos cátions interlamelares observou-se a presença de quantidades de sódio, cálcio e magnésio, sendo os cátions de sódios os que apresentaram maior concentração para as duas amostras. Os resultados corroboram com o previsto em literatura para amostras de bentonitas rica no argilomineral montmorillonita (BRITO *et al.*, 2018; CAVALCANTI, G. R.S. *et al.*, 2019; DE QUEIROGA, L. N. F. *et al.*, 2019).

3.4.2 Análise de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN)

A quantidade do organossilano imobilizada nas matrizes foi calculada por análise CHN e expressa em mmol por grama de sólido silanizado a partir do % de N e C presentes na amostra, Tabela 3.3. Os resultados demonstraram a incorporação do silano nas três amostras, com maior quantidade de incorporação para a saponita, as demais amostras apresentaram baixo teor de imobilização quando comparados com a saponita e concordam com resultados obtidos em trabalhos anteriores (BRITO *et al.*, 2018; QUEIROGA *et al.*, 2019).

Tabela 3. 2 Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

Amostra	C		H		N	
	%	mmolg ⁻¹	%	mmolg ⁻¹	%	mmolg ⁻¹
AçoAP-N	2,81	2,34	1,72	17,1	0,91	0,76
Arg-N	3,35	2,79	1,85	18,4	1,25	0,89
Sap-N	9,73	8,10	3,17	31,5	3,22	2,30

Fonte: Própria autora (2021)

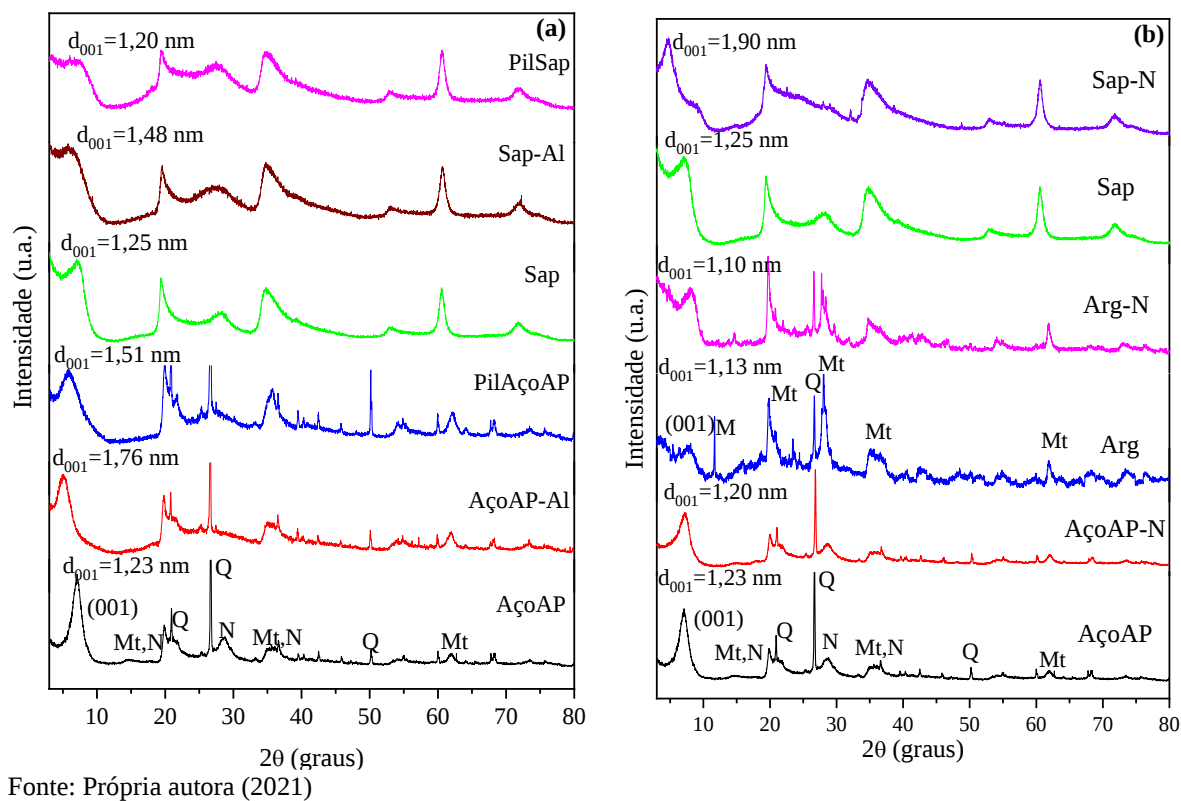
3.4.3 Difractometria de raios X

Os difratogramas de raios X para as amostras apresentaram perfil característicos das esmectitas, exibindo o plano de reflexão característico para montmorillonita em 2θ igual a $7,28^\circ$ para a argentina e $7,10^\circ$ para a AçoAP, equivalente a uma distância basal de 1,13 nm e 1,23 nm (d_{001}), respectivamente (Gráfico 3.1).

Os resultados obtidos estão de acordo com o observado em literatura para o argilomineral (BERGAYA; LAGALY, 2013; CAVALCANTI *et al.*, 2019; SANTOS *et al.*, 2020). Além disso, outras reflexões características da fase montmorillonita foram observadas em cerca de 2θ igual a $19,8^\circ$, $28,5^\circ$, $34,9^\circ$ e $61,8^\circ$, de acordo com a ficha ICDD:00-060-0318. Os picos em 2θ igual a $11,7^\circ$ e $26,5^\circ$ na argentina sugerem a presença de impurezas na amostra bruta sendo referente a muscovita, conforme a ficha ICDD: 00.058.2036, e ao quartzo, conforme a ficha ICDD: 01-070-8055, respectivamente. Por outro lado, a AçoAP apresentou, além da impureza do quartzo, a presença da fase nontronita. Esse resultado corrobora com o teor de ferro obtido na análise química para a mesma amostra e com os dados descritos na

literatura (SANTOS *et al.*, 2020). Os perfis de difração de raios X para as amostras iniciais de saponita foram discutidos anteriormente no item 2.4.1.

Gráfico 3. 1 Difratogramas de raios X para os derivados modificados por (a) pilarização e (b) silanização



Após as modificações, os difratogramas apresentados no Gráfico 3.2 também foram avaliados. Observou-se que todos os materiais mantiveram o padrão de reflexões característicos das amostras de partida. No entanto, foram observadas variações significativas referente ao d_{001} , sugerindo que tanto as reações de pilarização como de silanização ocorrem preferencialmente na região interlamelar. Os materiais pilarizados apresentam inicialmente um aumento no espaçamento basal de 1,76 nm e 1,48 nm para a AçoAP e Saponita, respectivamente. Seguido de uma diminuição para 1,51 nm e 1,20 nm, respectivamente, após a calcinação devido a formação dos pilares (GIL, *et al.*, 2011; NAJAFI *et al.*, 2021).

Por outro lado, as bentonitas silanizadas apresentaram valores de d_{001} próximos as amostras sem modificação, o que sugere que apenas uma pequena quantidade do APTMS foi intercalada. Esse resultado corrobora com os obtidos na análise de CHN, onde foi verificado menores teores de carbono e nitrogênio para essas amostras. Em contrapartida, a saponita apresentou aumento significativo de seu espaçamento basal que passou de 1,25 nm para 1,90

nm. Isso sugere a intercalação dos organossilanos no argilomineral. Os resultados de silanização em tolueno mostraram-se melhores que os obtidos anteriormente na literatura para reações em meio aquoso com aminopropiltrietoxissilano (TAO *et al.*, 2016).

Os pigmentos obtidos a partir da interação com a eosina e os sólidos puros e modificados apresentaram variações significativas em d_{001} . Esse fato sugere que a incorporação do corante ocorre preferencialmente no espaçamento interlamelar, sendo a intercalação o mecanismo principal de interação. Resultados semelhantes foram observados anteriormente por Cavalcanti *et al.* (2021).

As variações do espaçamento basal em relação à matriz inicial estão apresentadas na Tabela 3.3.

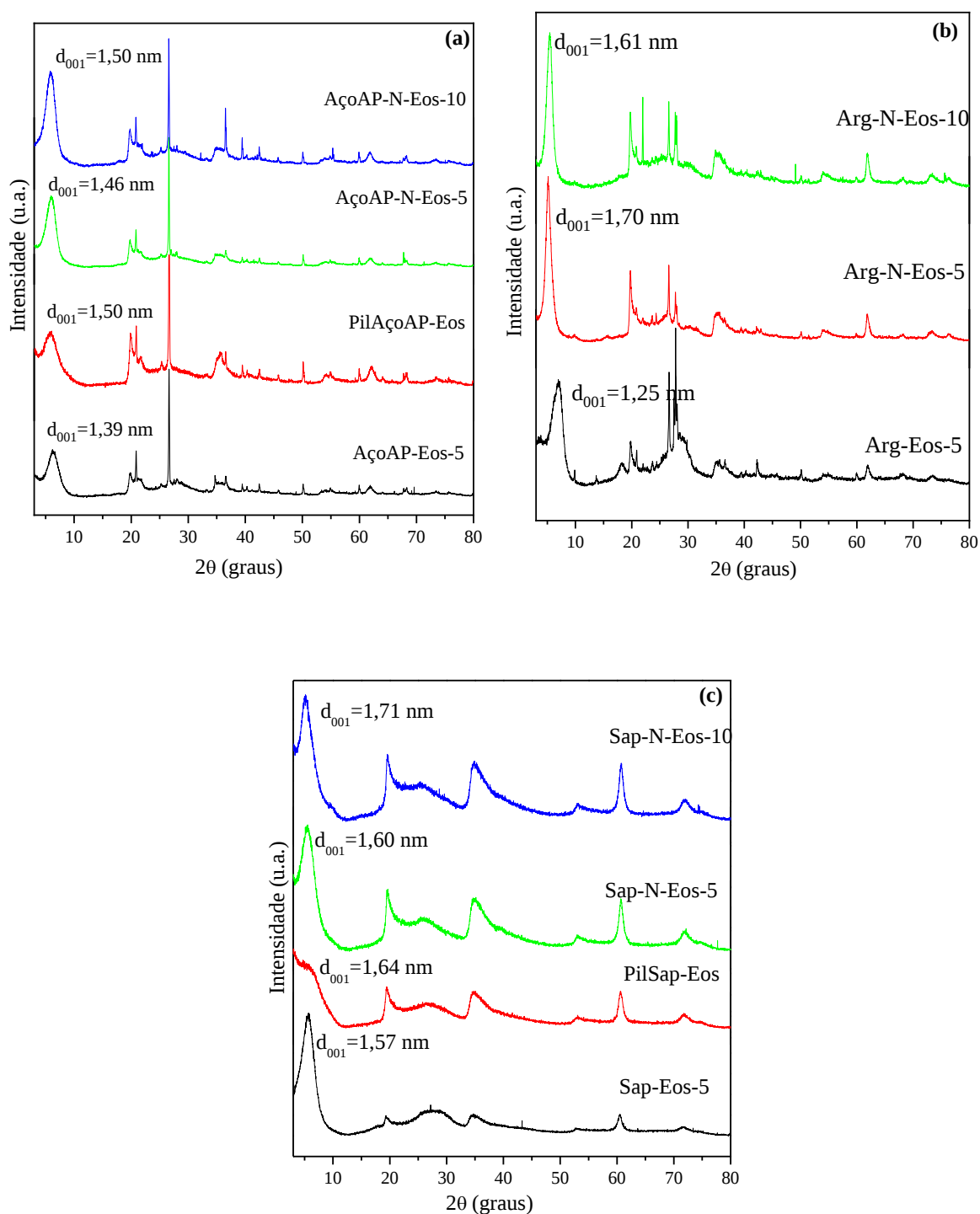
Tabela 3.3 Variações de espaçamento basal para os pigmentos a base de eosina Y

Amostra	$d_{001}(\text{nm})$	$\Delta d_{001}(\text{nm})$
AçoAP-Eos-5	1,39	0,16
PilAçoAP-Eos	1,50	-0,01
AçoAP-N-Eos-5	1,46	0,26
AçoAP-N-Eos-10	1,50	0,3
Arg-Eos-5	1,25	0,12
Arg-N-Eos-5	1,70	0,60
Arg-N-Eos-10	1,61	0,51
Sap-Eos-5	1,57	0,32
PilSap-Eos	1,64	0,44
Sap-N-Eos-5	1,60	-0,3
Sap-N-Eos-10	1,71	-0,19

Fonte: Própria autora (2021)

Verificou-se o maior valor de Δd_{001} para a Arg-N-Eos-5. Além disso, os pigmentos derivados da saponita silanizada mostraram diminuição do espaçamento basal após a incorporação no sólido, isso indica uma reorganização estrutural das moléculas do corante provavelmente devido a interações do corante com os grupos silanois e hidroxilas presentes na superfície externa do argilomineral (DE CASTRO SILVA *et al.*, 2020; DE QUEIROGA *et al.*, 2019).

Gráfico 3. 2 Difratoogramas de raios X para os pigmentos derivados da eosina (a) AçoAP, (b) Argentina e (c) Saponita



Fonte: Própria autora (2021)

3.4.4 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros na região do infravermelho para as amostras iniciais e modificadas são apresentados no Gráfico 3.3i-ii.

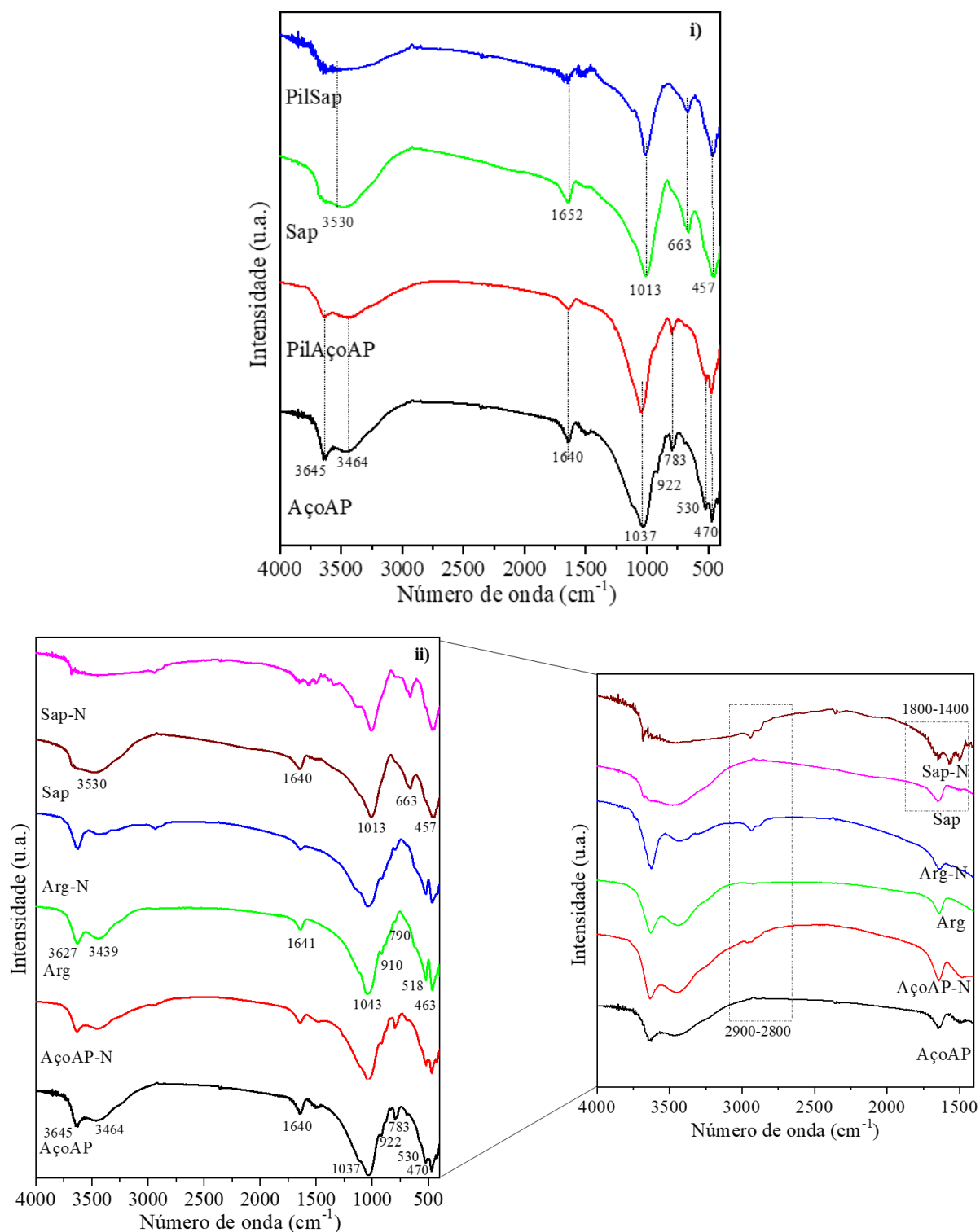
As vibrações características do argilomineral montmorillonita foram verificadas em 3645 e 3627 cm^{-1} relacionadas ao estiramento dos grupos OH estruturais para as bentonitas AçoAP e Argentina, respectivamente (SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019). Enquanto as bandas de deformação Al-OH e Mg-OH foram observadas em 922 e 783 cm^{-1} para a AçoAP e em 910 e 790 cm^{-1} para a Arg, respectivamente. A banda em $\sim 1640 \text{ cm}^{-1}$ para ambas amostras foi atribuída a deformação das moléculas de água (DE QUEIROGA *et al.*, 2019; S. PETIT AND J. MADEJOVA, 2013; SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019).

Ademais uma banda intensa em 1037 cm^{-1} para AçoAP e 1043 cm^{-1} para Arg foi relacionada às vibrações de estiramento assimétrico Si-O-Si e Si-O-Al das camadas tetraédricas (MADEJOVÁ, 2003; SANTOS *et al.*, 2015; SLANÝ; JANKOVIČ; MADEJOVÁ, 2019). Os espectros para as amostras iniciais de saponita não modificada e pilarizada foram discutidos anteriormente no item 2.4.1. A amostra pilarizada derivada da AçoAp apresentou perfil semelhante ao observado para a amostra de partida.

Após a silanização, foram observadas mudanças nos espectros relacionadas a inserção do APTMS. Na região de 2900-2800 cm^{-1} verificou-se a presença de vibrações atribuída ao estiramento da ligação C-H em todas as amostras, com maior intensidade para a Sap-N (BERTUOLI *et al.*, 2014; DE QUEIROGA *et al.*, 2019; SILVA *et al.*, 2014). Além disso, esta amostra apresentou ainda outras bandas em 1645 e 1567 cm^{-1} que foram atribuídas a deformação da ligação N-H característico das aminas primárias (HE *et al.*, 2013; TAO *et al.*, 2016).

Modificações importantes também foram notadas na região associadas as bandas de deformação OH que apresentou-se como menor intensidade do que as amostras de partida, isso pode estar relacionado a hidrofobicidade do material e também a condensação incompleta do silano (TAO *et al.*, 2016).

Gráfico 3. 3 FTIR para os derivados modificados por i) pilarização e ii) silanização

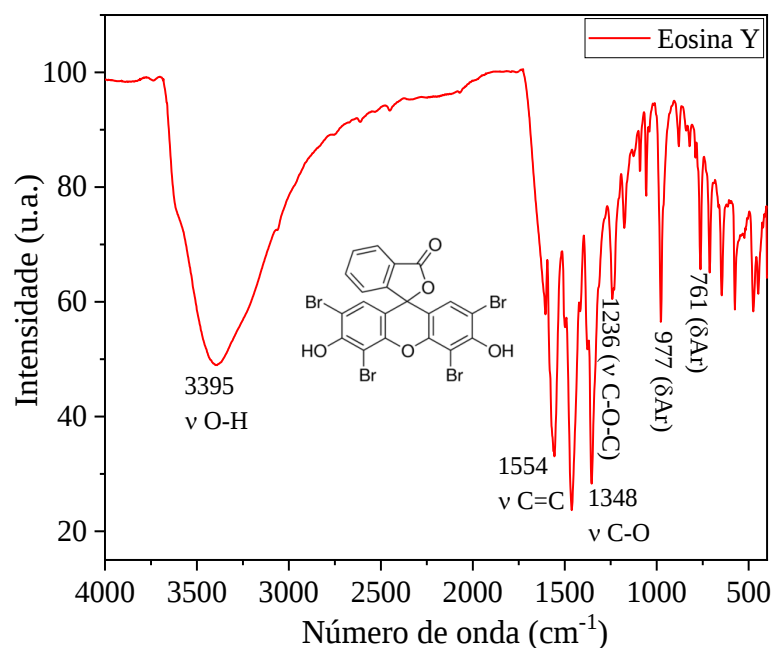


Fonte: Própria autora (2021)

O espectro de FTIR da eosina está apresentado no Gráfico 3.4. Os principais modos vibracionais característicos do corante foram observados em: 3395 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação de hidrogênio intramolecular; 1554 cm^{-1} relacionado ao estiramento da

ligação C=C; 1348 cm^{-1} atribuído ao estiramento da ligação C-O e a vibração característica da porção xanteno em 1236 cm^{-1} . Outros sinais na região de $1000\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ foram relacionados aos anéis aromáticos (ALVAREZ-MARTIN; JANSSENS, 2018; ANSELMINI *et al.*, 2017; SABATINI *et al.*, 2020a).

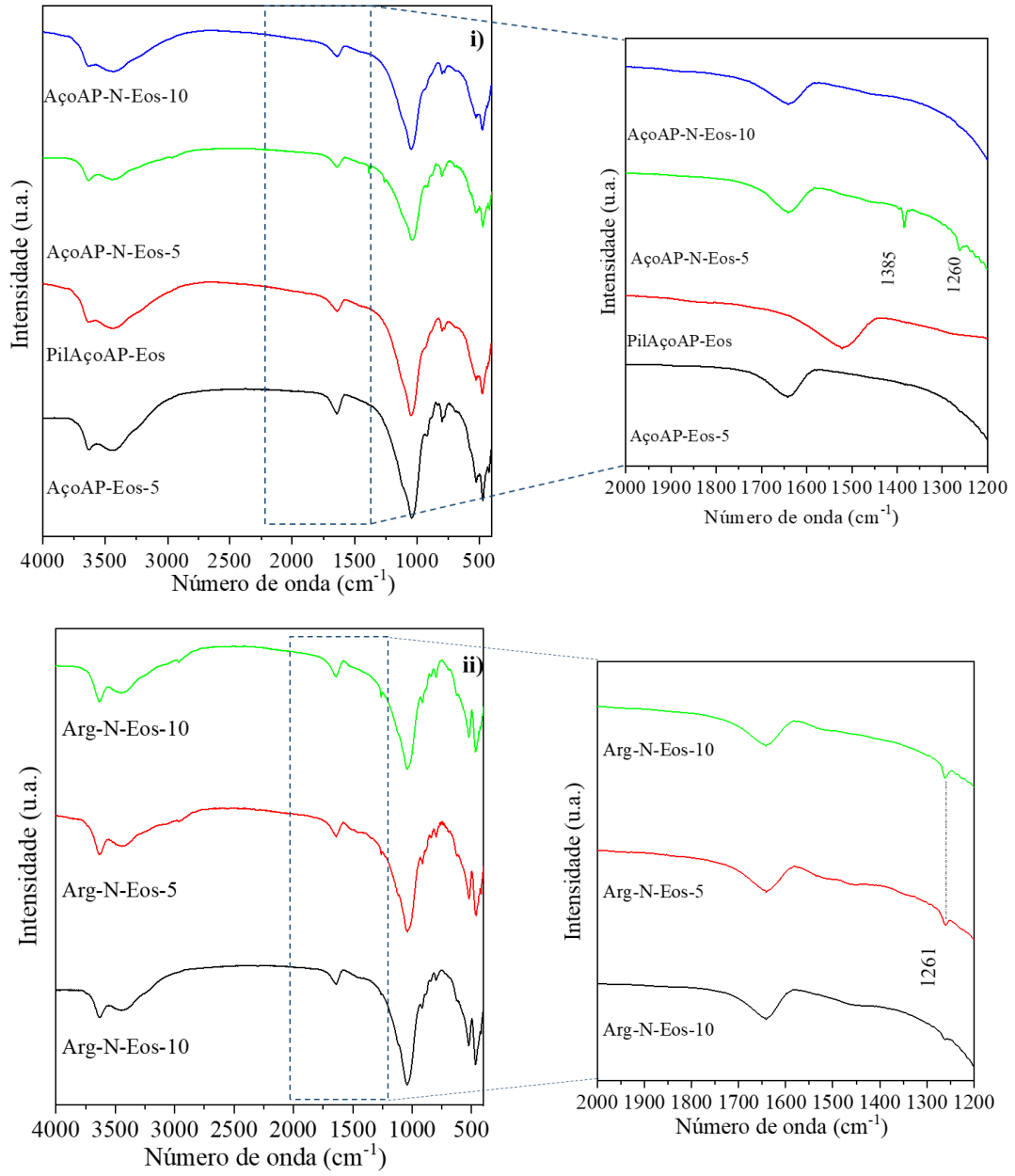
Gráfico 3.4 Espectro FTIR para Eosina Y

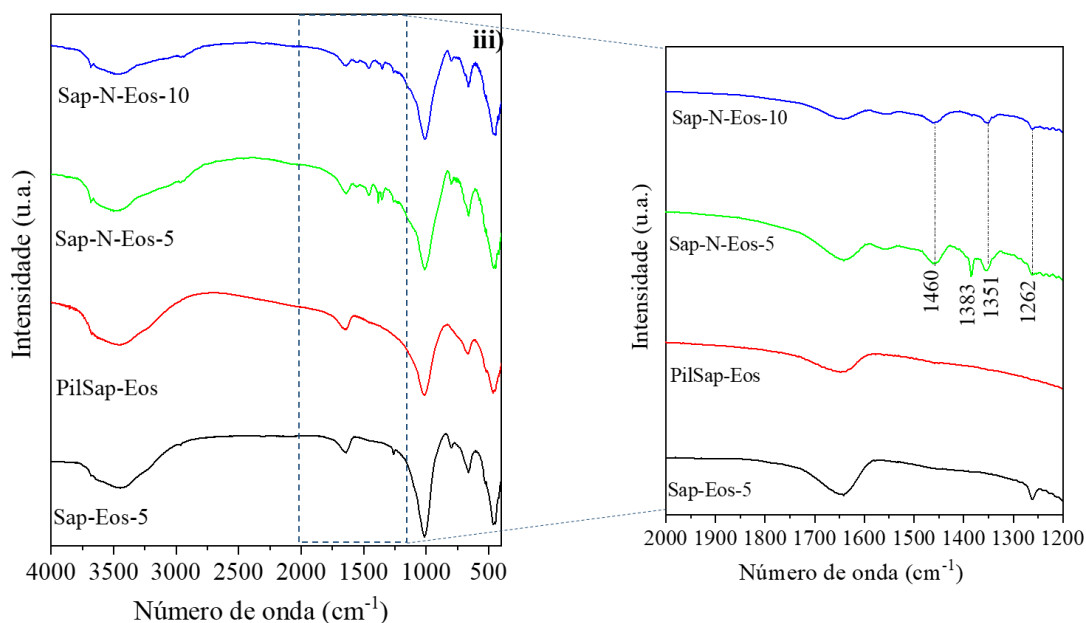


Fonte: Própria autora (2021)

A interação entre o corante e a matriz inorgânica com e sem modificações também foi avaliada pela espectroscopia FTIR, cujos espectros estão apresentados no Gráfico 3.5. Os pigmentos exibiram os mesmos sinais vistos anteriormente para as matrizes iniciais e modificadas, além disso verificou-se a presença de novas bandas características da eosina em 1385 cm^{-1} ($\nu\text{ C-O}$) e 1260 cm^{-1} ($\nu\text{ C-O-C}$) para AçoAP-N-Eos-5; 1261 cm^{-1} ($\nu\text{ C-O-C}$) para Arg-N-Eos-5; 1386 e 1351 cm^{-1} ($\nu\text{ C-O}$), 1262 cm^{-1} ($\nu\text{ C-O-C}$) para Sap-N-Eos-5 e Sap-N-Eos-10, ocorrendo com maior intensidade na Sap-N-Eos-5. Os resultados obtidos demonstraram que todas as amostras silanizadas que interagiram com o corante em pH próximo a 5 exibiram as bandas da eosina, isso pode indicar que uma maior quantidade de corante foi incorporada nestes sólidos.

Gráfico 3. 5 Espectros FTIR para os pigmentos de i) bentonita AçoAP, ii) bentonita Argentina e iii) saponita





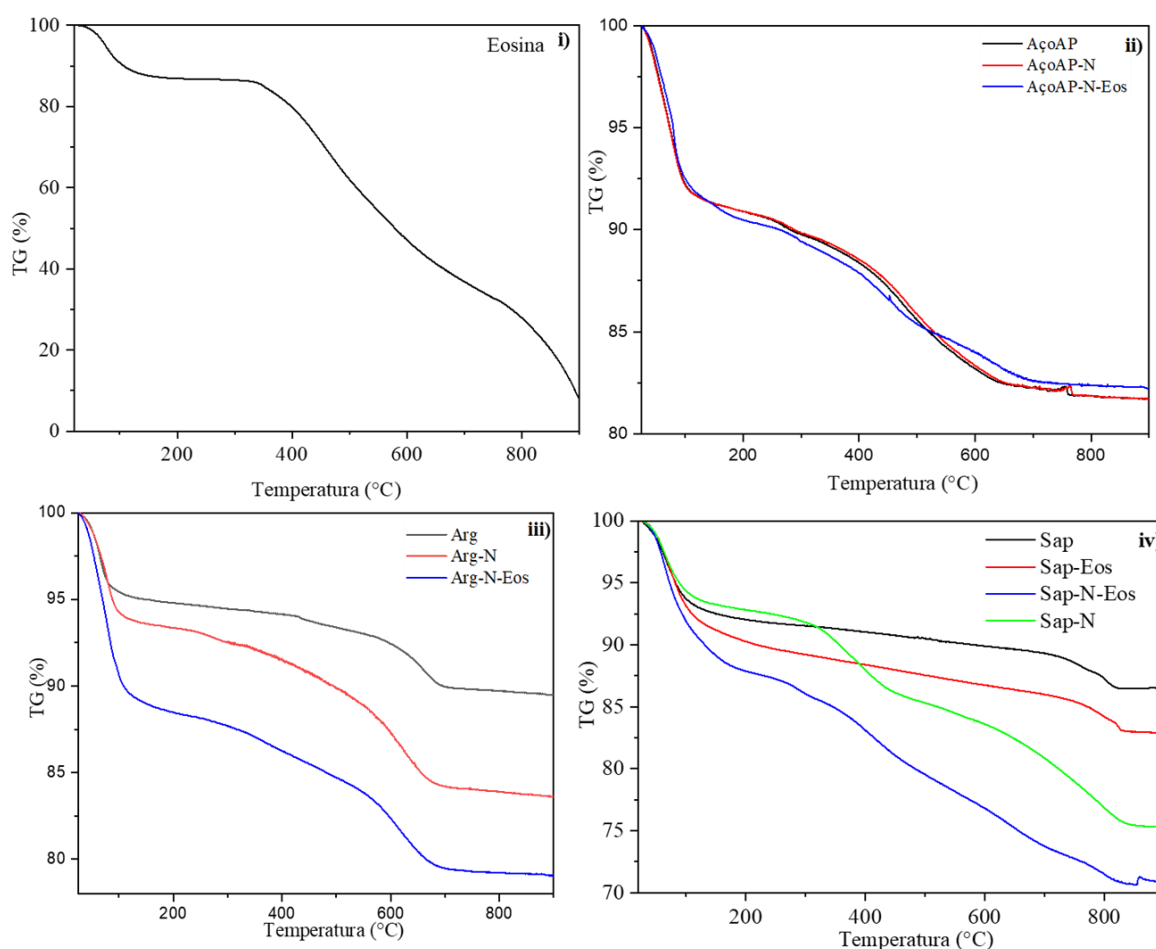
Fonte Própria autora (2021)

3.4.5 Termogravimetria (TG)

A eosina e o pigmentos obtidos pela interação com o corante nos diferentes sólidos inorgânicos com e sem modificação foram avaliados usando a termogravimetria, a fim de investigar a estabilidade térmica das amostras, as curvas TG para as amostras estão apresentadas na Gráfico 3.6.

As curvas TG para a bentonita AçoAp e seus derivados apresentaram perfis semelhantes, contendo três eventos de perda de massa. O primeiro entre 27 e 170 °C, correspondendo à saída de água fisissorvida no argilomineral. A segunda perda de massa de 170-500 °C foi atribuída a eliminação de água da região interlamelar e a terceira em 500-732 °C está associada à condensação de grupos hidroxila estruturais (IANNUCCELLI *et al.*, 2018; SANTOS, S. S G *et al.*, 2020). Embora os valores totais de perda de massa, Tabela 3.4, para a AçoAP e AçoAP-N tenham sido próximos - o que corrobora com o resultado de CHN -, esses dados demonstram que houve uma baixa incorporação do silano. Observou-se ainda um aumento de 1% na perda de massa para a amostra de AçoAP-Eos relacionado ao primeiro evento que corresponde a água fisissorvida, não podendo ser atribuído totalmente a adição do corante.

Gráfico 3. 6 Curvas TG para as amostras iniciais e principais pigmentos derivados da eosina Y em i) eosina, ii) bentonita AçoAP , iii) bentonita argentina e iv) saponita



Fonte Própria autora (2021)

A bentonita Argentina e seus derivados apresentaram dois eventos de perda de massa: o primeiro ocorrendo de 27-150 °C está relacionado à perda de água fisicamente adsorvida e intercambiada, e o segundo de 150-735 °C é o resultado da desidroxilação e da perda da água coordenada (BRITO *et al.*, 2018; CAVALCANTI *et al.*, 2019). As curvas TG dos sólidos silanizados e contendo a eosina apresentaram perda de massa superior à da bentonita inicial, sendo o maior percentual total de 20,67% observado para a Arg-N-Eos, o que está associado a organofuncionalização (DE QUEIROGA *et al.*, 2019). O comportamento semelhante observado para AçoAP com aumento no percentual atribuído ao primeiro evento de perda de massa, está relacionado com o grau de hidratação dos sólidos quando o corante é incorporado.

Os eventos de perda de massa observados para a saponita inicial foram descritos anteriormente no item 2.2.3. As amostras Sap-Eos, Sap-N e Sap-N-Eos apresentaram um aumento significativo no percentual de perda de massa total que passou de 13,3% na amostra

inicial para 16,3 %, 28,8 % e 23,8 %, respectivamente. A curva TG para Sap-N-Eos mostrou três etapas de perda de massa: a primeira etapa atribuída a desidratação e decomposição da matéria orgânica que ocorreram simultaneamente; o segundo relacionado a saída da água interlamelar e a terceira etapa referente a desidroxilação do argilomineral (AVILA *et al.*, 2010; KENNE DEDZO *et al.*, 2021; TAO *et al.*, 2016).

Tabela 3. 4 Eventos e percentuais de perda de massa para as amostras iniciais e principais pigmentos derivados da eosina Y

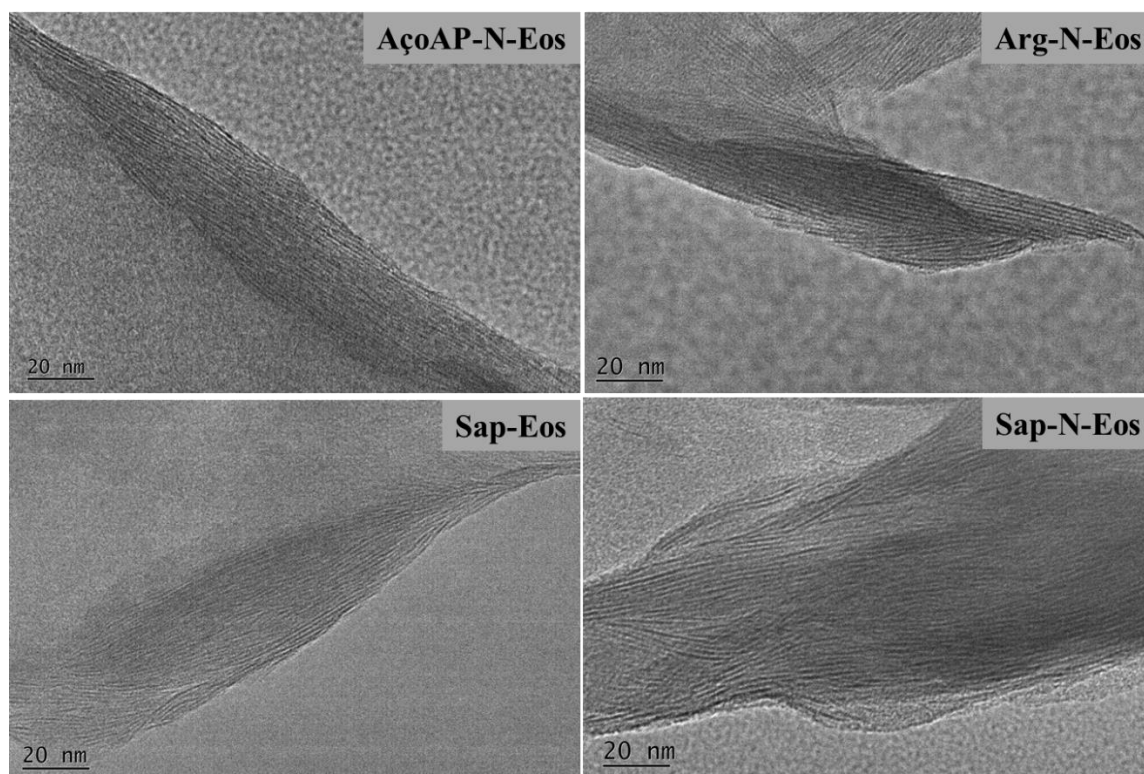
Amostra	Evento	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa total (%)
AçoAP	I	27-170	8,9	17,8
	II	170-500	5,5	
	III	500-732	3,4	
AçoAP-N	I	27-170	8,9	17,9
	II	170-500	5,2	
	III	500-732	3,8	
AçoAP-N-Eos	I	27-170	9,9	18,2
	II	170-500	5,5	
	III	500-732	2,8	
Arg	I	27-150	5,0	10 %
	II	150-735	5,0	
Arg-N	I	27-150	6,4	15,9
	II	150-735	9,5	
Arg-N-Eos	I	27-150	11,0	20,7
	II	150-735	9,7	
Sap	I	32-160	7,3	13,3
	II	160-820	6,0	
Sap-Eos	I	32-160	8,9	16,3
	II	160-820	7,4	
Sap-N	I	32-160	6,7	23,8
	II	160-431	6,5	
	III	431-820	10,6	
Sap-N-Eos	I	32-160	11,0	28,8
	III	160-820	17,8	

Fonte: Própria autora (2021)

3.4.6 Microscopia eletrônica de transmissão (MET)

As micrografias MET para os principais os pigmentos formados a partir dos sólidos silanizados e da saponita sem modificação mostraram a estrutura lamelar características do argilomineral em todos os sólidos analisados (CHEN *et al.*, 2021; DE QUEIROGA *et al.*, 2019; TAO *et al.*, 2016). O resultado observado demonstra que mesmo após a organofuncionalização com o APTMS e a interação com a eosina a morfologia de placas empilhadas foi mantido para todas as amostras como apresentado na Figura 3.2. A formação de fases exfoliadas ou delaminadas não foram observadas após a interação do corante com as matrizes dos silicatos.

Figura 3. 2 Micrografias eletrônicas de transmissão para os pigmentos derivados da eosina Y com as matrizes inorgânicas



Fonte: Própria autora (2021)

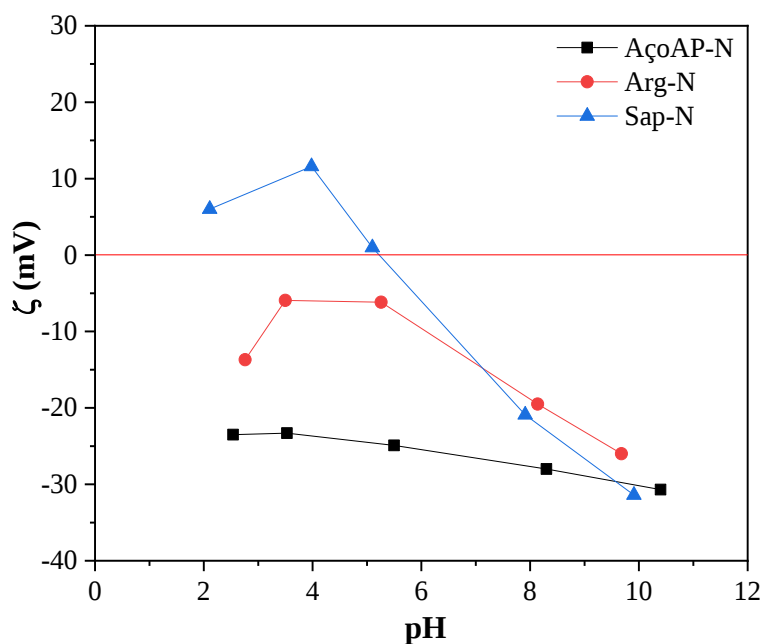
3.4.7 Medidas de potencial zeta (PCZ)

A carga superficial esperada para as esmectitas sem modificação em meio aquoso é sempre negativa (DE QUEIROGA *et al.*, 2019; FRANÇA *et al.*, 2020). Isso está de acordo com o previsto para a estrutura destes argilominerais que apresentam cargas superficiais negativas

resultantes da substituições isomórficas de Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{3+} na camada octaédrica ou Fe^{2+} e do Si^{4+} na camada tetraédrica por Fe^{3+} ou Al^{3+} (TOURNASSAT *et al.*, 2015)

Após a silanização, era esperada uma mudança na carga superficial dos sólidos modificados para parcial ou totalmente positiva (BRITO *et al.*, 2018). No entanto, observou-se que apenas a Sap-N apresentou valores de pH mais elevados. O ponto de carga zero ocorreu em pH aproximadamente 5,0, como pode ser visto no Gráfico 3.7. Os valores de potencial negativo para AçoAP-N e Arg-N corroboraram com os resultados de CHN e FTIR e sugerem baixa incorporação do organossilano nas matrizes.

Gráfico 3. 7 Medidas de potencial zeta (ζ) para as amostras silanizadas



Fonte: Própria autora (2021)

3.4.8 Incorporação da eosina e influência do pH

As condições do meio exercem um papel fundamental para a interação da eosina nas matrizes inorgânicas. O corante eosina apresenta quatro espécies quando em solução aquosa mencionadas anteriormente no item 1.2.3.1. Nos valores de pH (5,0 e 10) utilizados para preparação dos pigmentos mostrados na Figura 3.4, o corante encontra-se em maior proporção

em sua forma aniônica, favorecendo a interação com matrizes que apresentem carga neutra ou positiva.

As quantidades de eosina incorporadas nas matrizes estão apresentadas no Gráfico 3.8 e foram obtidas por espectroscopia de absorção molecular na região do UV-Vis com comprimento de onda máximo de 517 nm.

Figura 3.3 Amostras obtidas a partir da interação da Eosina com as argilas Argentina e AçoAP, e derivados de Saponita

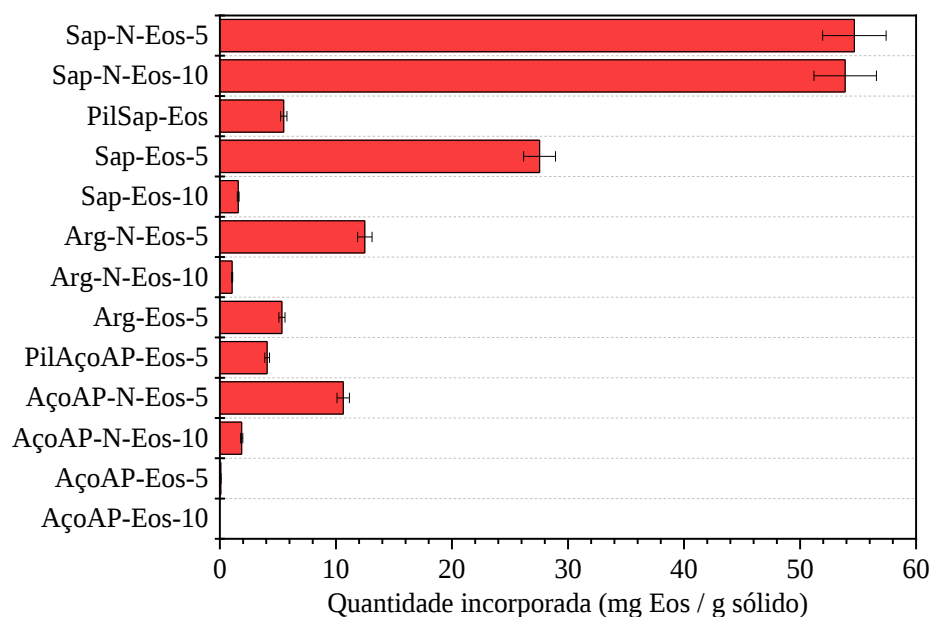


Fonte: Própria autora (2021)

Os resultados mostraram aumento significativo da quantidade de corante incorporada para as matrizes silanizadas quando comparadas com as amostras não modificadas. Além disso, observou-se uma maior quantidade incorporada para as amostras de saponita silanizadas nos dois valores de pH utilizados, correspondendo a $54,7 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 5,0 e $53,9 \text{ mg g}^{-1}$ em pH 10.

Embora os sólidos organofuncionalizados tenham apresentados melhores resultados, a pilarização da AçoAP também proporcionou um aumento na quantidade de corante incorporada. Esse fato não foi observado para a saponita. Diante dos resultados obtidos os pigmentos derivados das matrizes silanizadas obtidos em pH 5 foram selecionados para os testes de estabilidade à luz.

Gráfico 3. 8 Representação gráfica das quantidades de eosina incorporada nas matrizes

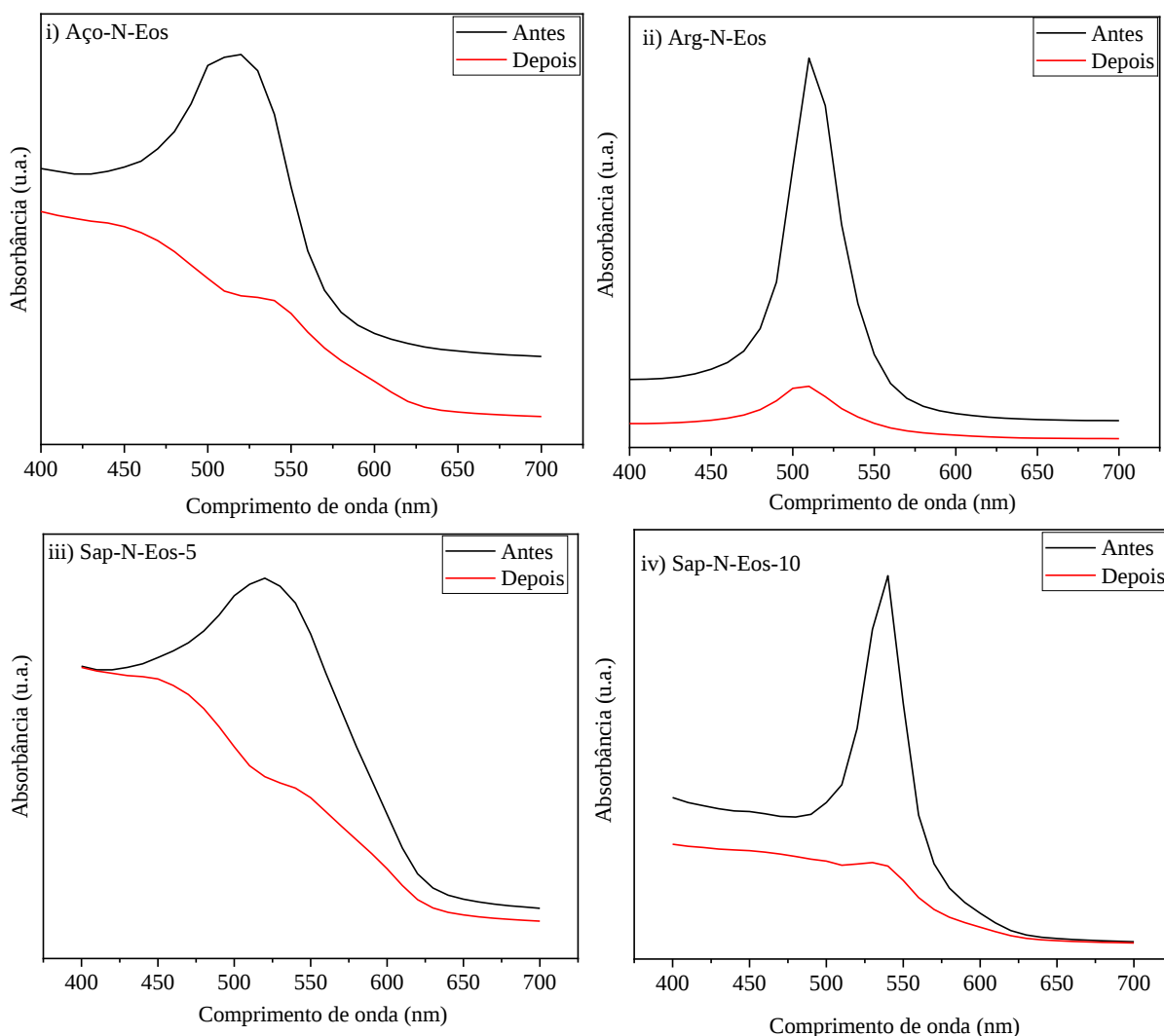


Fonte: Própria autora (2021)

3.4.9 Ensaios de fotoestabilidade

Os pigmentos selecionados foram submetidos à luz LED com capacidade de iluminância de 60 klx por 244 h. O ensaio de fotoestabilidade foi realizado conforme descrito no item 2.4.10. Ele teve como objetivo simular a exposição do pigmento, baseado na iluminação normal de pinturas em um museu. Assim, os espectros de UV-Vis para os pigmentos no estado sólido foram recolhidos no início e no final do ensaio e estão apresentados no Gráfico 3.9.

Gráfico 3. 9 Espectros de UV-Vis no estado sólido para os pigmentos antes e depois do período de exposição à luz

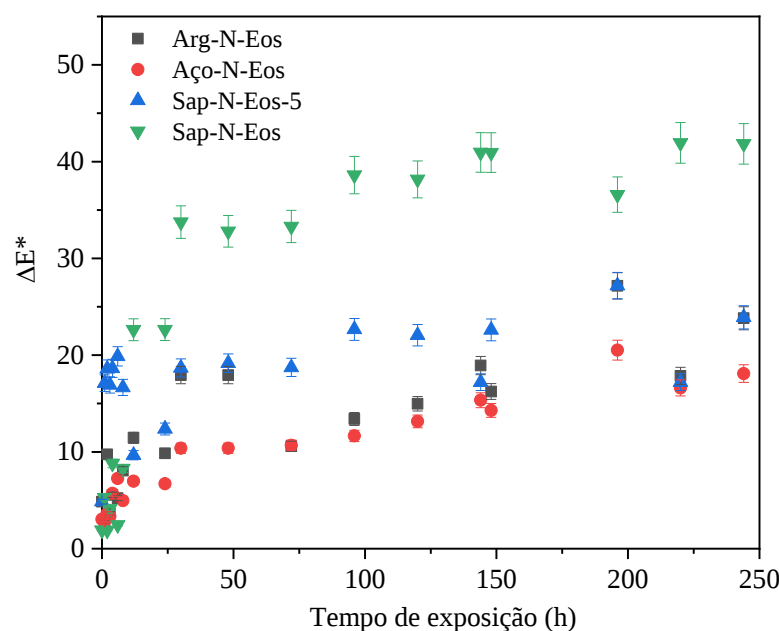


Fonte: Própria autora (2021)

Os perfis espectrais para todas amostras apresentaram uma banda larga centrada em torno de 520 nm relacionada à forma monoaniônica da eosina Y, que ocorre em valores de pH entre 5 e 6 (DE FREITAS *et al.*, 2021; SABATINI *et al.*, 2020b). Observou-se que, após o período de exposição, todas as amostras apresentaram redução significativa da banda de adsorção referente ao corante. Esse fato pode estar relacionado com a fotodegradação ao longo do tempo.

Os parâmetros na escala CIE L^* , a^* e b^* também foram analisados e permitiram observar mudanças quantitativas nos pigmentos a partir da variação de cor e intensidade (ΔE^*) (CAVALCANTI *et al.*, 2021). Os perfis de variação para os pigmentos selecionados são apresentados no Gráfico 3.10.

Gráfico 3. 10 Diferenças de cor (ΔE^*) entre as amostras antes e depois da exposição à luz por 244 h com 60 klx de intensidade de iluminação



Fonte: Própria autora (2021) Foi verificado que as amostras AçoAP-N-Eos-5 e Arg-N-Eos-5 apresentaram menores valores de ΔE^* em relação aos derivados da saponita. Tal fato pode estar relacionado à menor quantidade de eosina presentes nessas amostras.

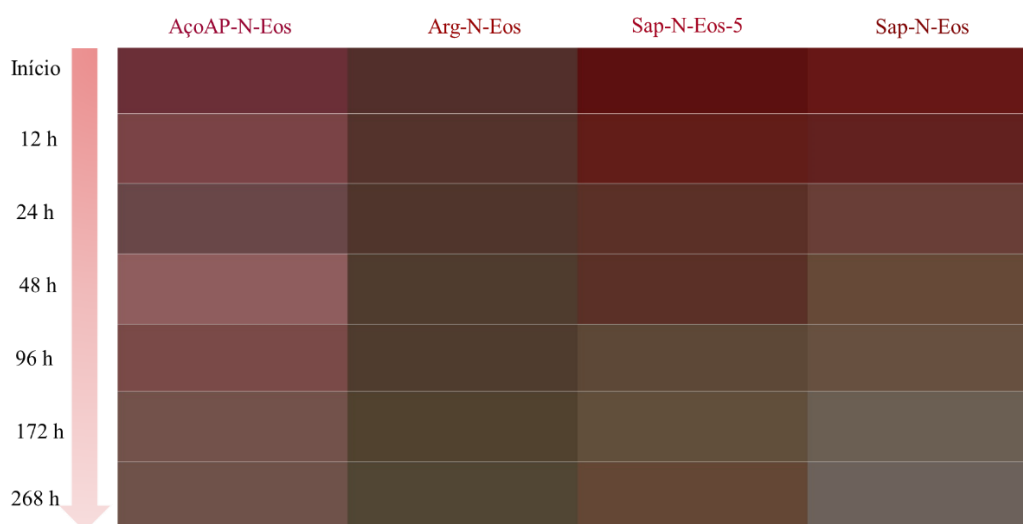
Em relação aos pigmentos preparados, a partir da Sap-N, notou-se uma maior estabilidade química para o sólido preparado em pH 5. Esse resultado pode estar relacionado à carga superficial da matriz neste pH, como descrito anteriormente na análise de PCZ. A carga neutra do argilomineral permite uma melhor interação com o corante aniônico, sendo possível formar pigmentos mais estáveis.

A diferença de cor dos pigmentos também pôde ser calculada avaliando-se os parâmetros $L^*a^*b^*$ individualmente. A fim de facilitar a visualização, as cores digitais foram calculadas via Adobe Color®, por meio dos parâmetros iniciais e finais em cada intervalo de tempo (Figura 3.4). Observou-se em todos os casos que os pigmentos finais apresentaram valores de L^* maiores que os padrões, o que indica que se tornaram mais claros após a exposição à luz. Além disso, na maioria das amostras observou-se um desvio da cor para a região do verde e azul com valores Δa^* e Δb^* negativos, como podemos observar a partir dos valores de $L^* a^* b^*$ apresentados na Tabela 3.5

Tabela 3. 5 Parâmetros L* a* b* para os pigmentos derivados da eosina Y ao longo do tempo

Tempo	AçoAP-N-Eos (L*,a*,b*)	Arg-N-Eos (L*,a*,b*)	Sap-N-Eos-5 (L*,a*,b*)	Sap-N-Eos (L*,a*,b*)
Início	28,28,7	24,16,9	19,34,22	22,35,22
12h	35,24,9	25,13,11	22,31,20	23,29,17
24h	34,15,5	25,10,11	25,18,14	31,18,13
48h	45,21,8	27,7,12	25,18,14	34,9,16
120h	39,17,10	25,5,12	40,6,12	38,4,8
172h	38,12,10	29,3,13	35,4,15	41,2,9
Final	38,10,10	30,2,12	33,10,16	42,4,5

Figura 3. 4 Cores digitais para os pigmentos derivados da eosina Y



Fonte: Própria autora (2021)

3.5 CONCLUSÃO

As modificações químicas realizadas na AçoAP, Argentina e Saponita permitiram a preparação de pigmentos híbridos com propriedades de interação melhoradas em relação as matrizes precursoras. Os resultados de CHN sugeriram uma maior incorporação do organossilano na Saponita em relação aos demais argilominerais utilizados. Consequentemente, os maiores valores de eosina adsorvidos foram observados para esta amostra. A termogravimetria mostrou ainda, para a Sap-N-Eos-5, um valor inferior de perda de massa total em relação ao seu precursor silanizado. Essa diminuição foi associada à formação de um complexo estável entre o corante e o silano. De maneira geral, os resultados de DRX sugeriram

que a incorporação do corante ocorre preferencialmente no espaçamento interlamelar, sendo a intercalação o mecanismo principal de interação para todas as amostras.

Embora os sólidos organofuncionalizados tenham apresentados melhores resultados de incorporação, a pilarização da AçoAP também proporcionou um aumento na quantidade de corante incorporada. O mesmo fato não foi observado para a Saponita. A fotoestabilidade dos sólidos também foi analisada, demonstrando que em todos os casos os pigmentos finais apresentaram valores de L^* maiores que os padrões, indicando que após a exposição à luz as cores adquiriram tons mais claros. Além disso, observou-se um desvio da cor para a região do verde e azul com valores Δa^* e Δb negativos, na maioria das amostras.



CAPÍTULO 4

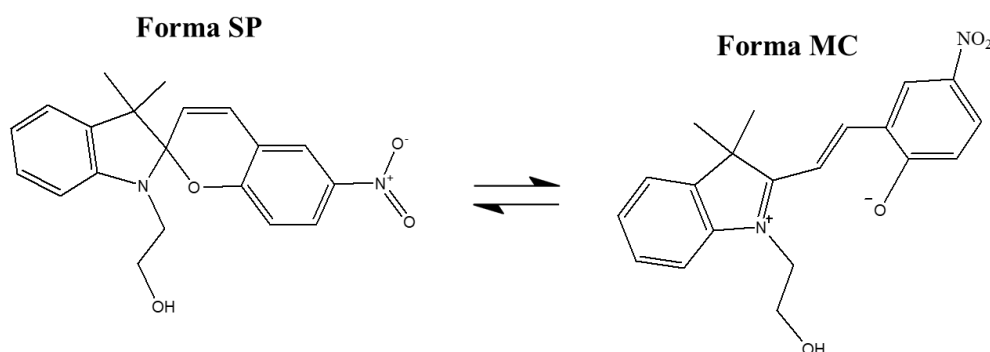
SÍNTESE DE PIGMENTOS INTELIGENTES DERIVADOS DO ESPIROPIRANO

1 INTRODUÇÃO

Os fenômenos associados à variação de cor têm sido estudados nos últimos anos, em diferentes campos. A ocorrência de diferentes tipos de transformações fotocromicas também são observadas na natureza (ERCOLE; DAVIS; EVANS, 2010). As espécies fotocromicas apresentam transformações estruturais reversíveis sobre alguns estímulos ambientais, incluindo mudança de solventes, temperatura, presença de íons metálicos ou irradiação de luz UV-Vis (FUNASAKO; OKADA; INOKUCHI, 2018; LAKMALI; HETTIARACHCHI, 2015; P. BAMFIELD, 2010). O dinamismo dos sistemas naturais permite que mudanças significativas na conformação das moléculas ocorram em resposta aos estímulos externos. Os sistemas fotocromicos têm inspirado o estudo e o desenvolvimento de novos materiais com propriedades aprimoradas em relação à sua forma isolada (IRIE *et al.*, 2014; SEEBOTH; LÖTZSCH; RUHMANN, 2013). A isomerização provocada pela irradiação de luz tem vantagens associadas à precisão e especificidade das moléculas, principalmente se utilizadas em sistemas de absorção de luz (LAKMALI; HETTIARACHCHI, 2015; P. BAMFIELD, 2010).

A realização de um estímulo específico pode gerar mudanças estruturais e eletrônicas nas moléculas o que permite utilizá-las em diversas aplicações fotossensíveis. Porém, as moléculas precisam ter algumas propriedades como estabilidade térmica dos isômeros gerados, alta sensibilidade, resposta rápida e reatividade no estado sólido que viabilizem o seu uso (KLAJN, 2014). Dentre as moléculas fotossensíveis, os espiropiranos (SPI) são uma classe de compostos utilizados no desenvolvimento de materiais multifuncionais capazes de detecção (CHENG, Y. *et al.*, 2018). As moléculas de SPI apresentam uma fotoconversão reversível entre dois estados termodinamicamente estáveis: uma forma de espiropirano (SP) e uma forma de merocianina (MC), Figura 4.1, onde ambas as formas são estruturalmente diferentes e as propriedades químicas resultantes também são distintas (LEE *et al.*, 2014; XU *et al.*, 2018).

Figura 4.1 Formas isoméricas para o espiropirano



Fonte: Própria autora (2021)

Apesar das interessantes propriedades cromáticas dos espiropiranos, eles apresentam limitações associadas à estabilidade térmica sob radiação (CHENG, Y. *et al.*, 2018). Estudos anteriores, mostraram que quando o espiropirano é suportado a uma superfície plana ocorre o aumento da resistência à "fadiga" (degradação gradual com o aumento do número de ciclos de troca) em comparação com as moléculas de espiropirano que se movem livremente em solução (RADU *et al.*, 2009). Esse aspecto está relacionado às reações colaterais que podem levar a subprodutos sem as propriedades de resposta fotocromica (KLAJN, 2014).

Embora o desenvolvimento de materiais fotossensíveis com base no SPI tenha sido relatado anteriormente, o desenvolvimento de materiais funcionais híbridos envolvendo esses compostos não tem sido tão explorado em termos de síntese (FLOREA *et al.*, 2012; KLAJN, 2014; TEEPAKAKORN, A.; YAMAGUCHI; OGAWA, 2019). A obtenção de compostos que retenham as propriedades de interconversão molecular do SPI e que tenham propriedades adicionais de estabilidade à luz e temperatura são as desejáveis para estes sistemas (CHENG, Y. *et al.*, 2018; SANCHEZ *et al.*, 2005). A preservação das propriedades de alguns SPI após adsorção em superfícies de alumínio ou óxidos de silício e aluminossilicatos foi documentada na literatura. O SPI adsorvido em superfícies de óxidos apresentou alta reversibilidade em comparação ao observado em solução (B. S. LUKYANOV AND M. B. LUKYANOVA, 2005). Duas rotas são normalmente usadas para preparar pigmentos híbridos fotocromicos: o encapsulamento do corante orgânico em materiais inorgânicos por meio de abordagem *in situ* e a adsorção do corante em uma matriz inorgânica (CAO, L. *et al.*, 2015).

O encapsulamento pode ser realizado usando várias técnicas, como montagem camada por camada (*layer-by-layer*) e método sol-gel (CAO, L. *et al.*, 2015; FU *et al.*, 2011; HAKEIM *et al.*, 2014). A sílica foi amplamente divulgada na preparação de pigmentos híbridos devido à sua transparência e estabilidade. As metodologias de sol gel são baseadas na hidrólise de TEOS em uma mistura de álcool/água sob condições ácidas ou básicas (MA *et al.*, 2015), e a preparação de filmes foi relatada sendo usada para prevenir a corrosão, e como camada de barreira em pigmentos com alumínio em sua composição (DOS SANTOS *et al.*, 2018; ŠVARA FABJAN *et al.*, 2016).

Os métodos de preparação de pigmentos por adsorção em superfícies inorgânicas são inspirados no azul maia, sendo os sólidos em camadas os mais investigados. Como exemplo destes citam-se os hidróxidos duplos lamelares, (MORIMOTO *et al.*, 2011; SAMUEI; RAD; REZVANI, 2020), as esmectitas (DE QUEIROGA *et al.*, 2019; RIBEIRO *et al.*, 2018), a paligorskita (MICÓ-VICENT *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2018b) e as sepiolitas (CHEN, Huiwen

et al., 2019; LU *et al.*, 2018). Dentre eles, as esmectitas - silicatos lamelares - se comportam como uma excelente alternativa para síntese de pigmentos devido à presença de sítios ativos em sua superfície e cátions trocáveis intelamelares que permitem a interação com os cromóforos. Os pigmentos baseados em argilominerais puros são amplamente obtidos por troca iônica entre corantes catiônicos e cátions intelamelares do argilomineral (MAHMOODI *et al.*, 2017). No entanto, a introdução de novos grupos funcionais na superfície do argilomineral através do uso de modificações orgânicas e/ou inorgânicas também são exploradas, permitindo a preparação de novos pigmentos com diferentes cromóforos derivados de espécies aniônicas a depender da aplicação desejada. (ARANDA; DETELLIER, 2016; STEGER *et al.*, 2019).

A imobilização covalente de SPI em suportes inorgânicos apresenta inúmeras vantagens, como uma menor ou até ausência de lixiviação, melhores propriedades mecânicas, maior solubilidade, biocompatibilidade (CHAN *et al.*, 2012; KLAJN, 2014; PARDO; ZAYAT; LEVY, 2011; ZHU *et al.*, 2011), e redução da fotodegradação da molécula do corante. Um outro aspecto está relacionado ao aumento da resistência à fotoisomerização, o que diminui a degradação gradual com o aumento do número de ciclos de troca (KLAJN, 2014). Assim, a preparação dos pigmentos a partir das interações do corante com matrizes inorgânicas, como por exemplo silicatos ou outros óxidos, permite a proteção das espécies fotossensíveis. Deste modo, materiais com resposta reversível apresentam possibilidades únicas para diferentes aplicações, como biossensores, sensores químicos, liberação controlada, sistemas de memória de dados, sensores térmicos e mecânicos, entre outras aplicações (FEENEY; THOMAS, 2018; LI, Meng *et al.*, 2018). Dentre as inúmeras possibilidades oferecidas pelos espiropiranos, a produção de pigmentos permite a criação de novos sistemas fotocromáticos (PARDO; ZAYAT; LEVY, 2011). Corantes como o nitrobenzopirano e seus análogos têm sido estudados, pois possuem propriedades fotoquímicas bem estabelecidas (FLOREA *et al.*, 2012; KINASHI *et al.*, 2017; NEUGEBAUER *et al.*, 2019).

Portanto, este trabalho teve como objetivo a síntese de pigmentos fotossensíveis utilizando 1- (2-hidroxietil) -3,3-dimetilindolino-6'-nitrobenzopirilospirano (SPI-H1042; CAS 16111-07-2) imobilizado em saponita não modificada e pilarizada com alumínio e *in situ* por hidrólise de TEOS na presença do corante.

4.2 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.2.1 Reagentes

Os reagentes utilizados foram descritos no item 2.21.

4.2.2 Obtenção de saponita sintética (Sap)

A metodologia de síntese foi descrita anteriormente no item 2.2.2.

4.2.3 Obtenção de saponita pilarizada com alumínio (PilSap)

A metodologia de síntese foi descrita anteriormente no item 2.2.3.

4.2.4 Preparação dos pigmentos fotossensíveis

A preparação dos pigmentos foi realizada por duas rotas diferentes: uma envolvendo a adsorção do SPI nas matrizes inorgânicas e outra in-situ por hidrólise de TEOS na presença do corante. Nas duas metodologias, a quantidade de SPI utilizada foi fixada em 30 mg (0,085 mmol).

4.2.4.1 Preparação dos pigmentos por adsorção

A adsorção do espiropirano em saponita não modificada e pilarizada foi realizada tanto em meio ácido (pH 2) quanto em meio básico (pH 13), com quantidades predefinidas de sólidos, conforme resumido na Tabela 4.1. Inicialmente o corante foi solubilizado em 2,5 mL de etanol. Em seguida, o sólido foi disperso na solução do corante e 2,5 mL de água destilada foram adicionadas. O pH do meio foi então ajustado pela adição de soluções de HCl 0,1 mol L⁻¹ e/ou NaOH 0,1 mol L⁻¹. Os sistemas foram mantidos sob agitação durante 4 h. Após esse tempo, os sólidos foram separados por centrifugação, lavados com etanol e secos a 50 °C por 24 h.

Para os pigmentos obtidos a partir da saponita duas massas diferentes foram utilizadas. Assim, a denominação da amostra foi realizada considerando a massa (sufixo 1 para 250 mg e sufixo 2 para 1000 mg).

Em relação as amostras obtidas a partir da saponita pilarizada, a quantidade de sólido foi fixada em 250 mg. Em ambos os casos, os pigmentos foram preparados em dois valores de pH e igualmente denominados considerando esse critério: A (para o meio ácido) e B (para o meio básico).

Tabela 4.1 Quantidades de argilominerais utilizadas na preparação dos pigmentos híbridos em condições ácidas e básicas

Amostra	Massa (mmol)	pH
Sap-SPI-A1	0,71	2
Sap-SPI-A2	2,83	2
PilSap-SPI-A	0,71	2
Sap-SPI-B1	0,71	13
Sap-SPI-B2	2,83	13
PilSap-SPI-B	0,71	13

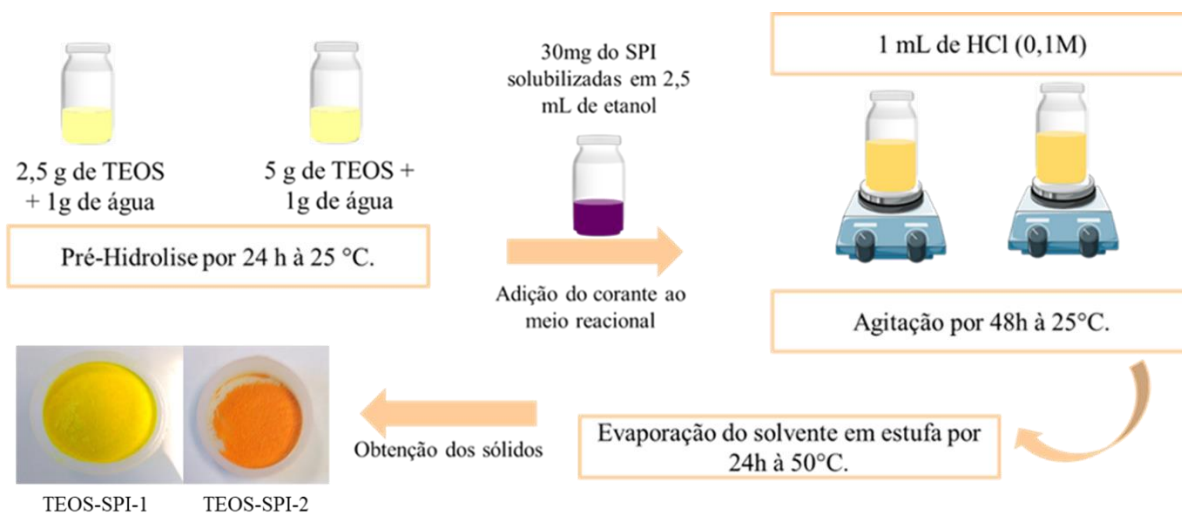
Fonte: Própria autora (2021)

4.2.4.2- Preparação dos pigmentos por hidrólise do TEOS

Uma etapa inicial de pré-hidrólise do TEOS foi realizada em 2,5 mL de água com quantidades específicas do silano de 12 e 24 mmol, para os pigmentos TEOS-SPI-1 e TEOS-SPI-2, respectivamente. A mistura foi mantida sob agitação durante 24 h a 25 °C. Posteriormente, uma solução contendo 0,085 mmol de SPI e 3,2 mL de etanol foram adicionados ao meio reacional e o pH ajustado para 2, utilizando uma solução de HCl 0,1 mol L⁻¹. O sistema permaneceu sob as mesmas condições por mais 24 h e, finalmente, seco a 50 °C, sem separação adicional entre o sólido e o solvente, o esquema da metodologia utilizada está apresentado na Figura 4.2.

Além disso, amostras de referência foram preparadas sob as mesmas condições, porém sem o uso dos espiropiranos. Estas foram denominadas de TEOS-1 (12 mmol TEOS) e TEOS-2 (24 mmol TEOS).

Figura 4.2 Esquema metodologia de preparação dos pigmentos via hidrólise do TEOS



Fonte: Própria autora (2021)

4.3 CARACTERIZAÇÕES

4.3.1 Difractometria de raios X (DRX)

As condições utilizadas foram descritas anteriormente no item 2.3.1.

4.3.2 Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR)

As condições utilizadas foram descritas anteriormente no item 2.3.2.

4.3.3 Termogravimetria (TG)

As condições utilizadas foram descritas anteriormente no item 2.3.3.

4.3.4 Ressonância magnética nuclear em estado sólido (RMN)

As condições utilizadas foram descritas anteriormente no item 2.3.4.

4.3.5 Espectrocolorimetria e reflectância difusa UV-Vis

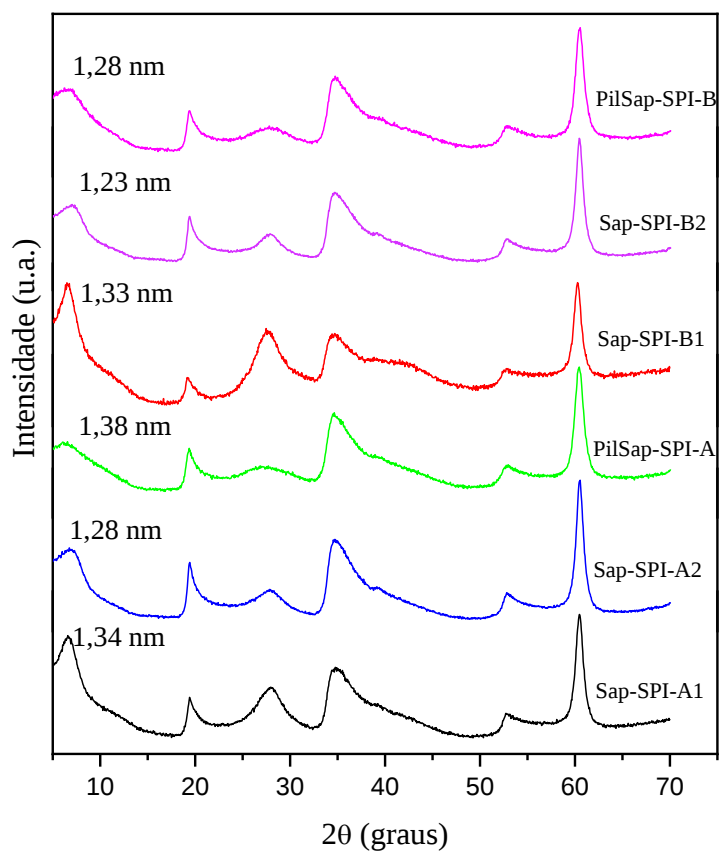
O teste de fotoreversibilidade foi realizado expondo os pigmentos em forma de pastilhas diluído a 50% em CaCO_3 (25 mg pressionado a 1,5 T) sob uma fonte de luz branca por 2 h, utilizando uma lâmpada LED de intensidade 66 Klx. Os pigmentos foram caracterizados, antes e após a exposição à luz, por espectrocolorimetria de refletância difusa realizada em espectrofotômetro modular Ocean Optics equipado com fonte de luz halógena HL2000 FHSA (360-2400 nm) e um detector de chama (200-850nm). A esfera integradora foi usada para as análises. As aquisições, com a fonte HL 2000, foram realizadas com 40 acumulações em um tempo de integração de 1500 ms e entre os comprimentos de onda de 200 a 850 nm.

4.4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.4.1 Difratometria de raios X

Os perfis de difração de raios X para as amostras iniciais de saponita não modificada e pilarizada foram discutidos anteriormente no item 2.4.1. Para os pigmentos resultantes obtidos em condições ácidas ou básicas, os espaçamentos basais foram de 1,34 nm para Sap-SPI-A1 e 1,33 nm para Sap-SPI-B, os perfis de difração são apresentados no Gráfico 4.1. Diferentes valores de espaçamento basal foram observados para as amostras preparadas com 1000 mg de sólido e demonstraram a influência da dosagem do adsorvente no processo de adsorção (BRITO *et al.*, 2018). Os pigmentos derivados da PilSap não apresentaram variação em d_{001} o que pode sugerir que a interação ocorre preferencialmente nas bordas e na superfície do sólido. Além disso em meio básico pode estar relacionado à presença da espécie fenolato provocando repulsão entre o corante e a superfície externa da matriz.

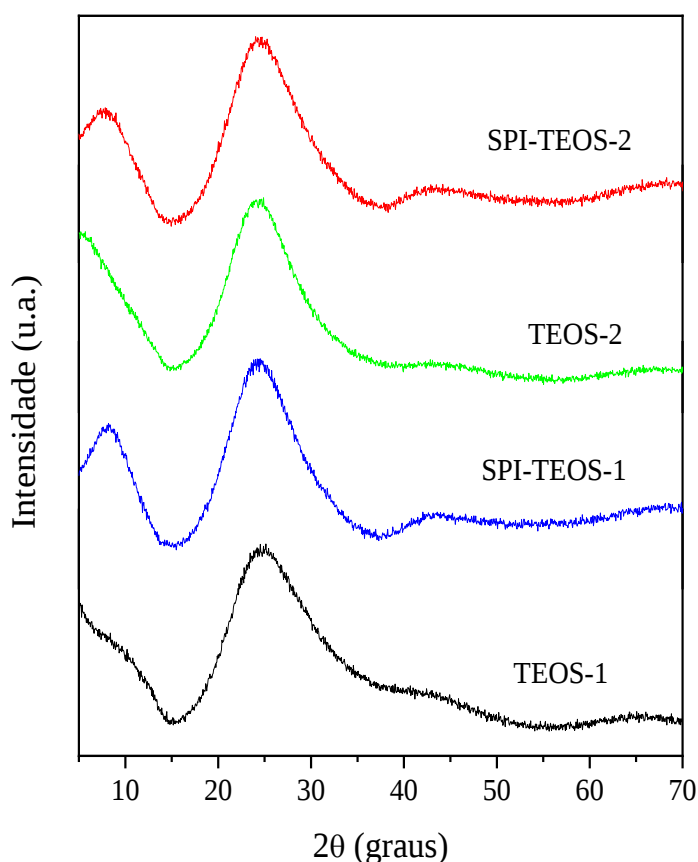
Gráfico 4. 1 Difratogramas de raios X para amostras derivadas da saponita



Fonte: Própria autora (2021)

Os resultados de DRX para os pigmentos obtidos via reações de hidrólise de TEOS são apresentados no Gráfico 4.2 e demonstraram a formação de sólidos com baixa cristalinidade (FERREIRA-NETO *et al.*, 2015). Foram observadas reflexões amplas em $2\theta = 24,3^\circ$, características de silicatos amorfos com certo grau de organização a curto e médio alcance (RIOS *et al.*, 2013; ŠURCA VUK *et al.*, 2008). As amostras contendo SPI também apresentaram perfis amorfos, com dois picos de difração amplos, ocorridos em 2θ igual a $8,02^\circ$, com valores de espaçamento de 1,10 nm e semelhantes em $2\theta = 24,3^\circ$.

Gráfico 4. 2 Difratomogramas de raios X para amostras derivadas da hidrólise de TEOS



Fonte: Própria autora (2021)

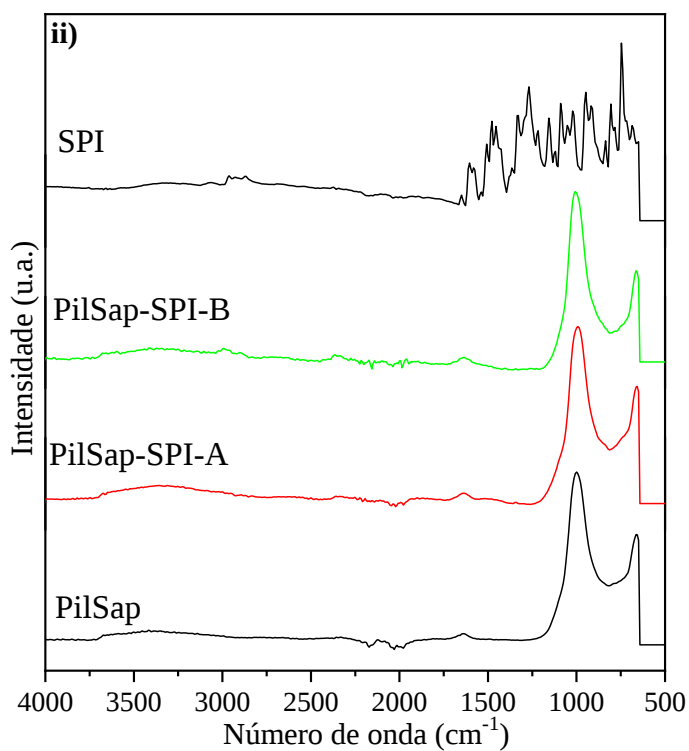
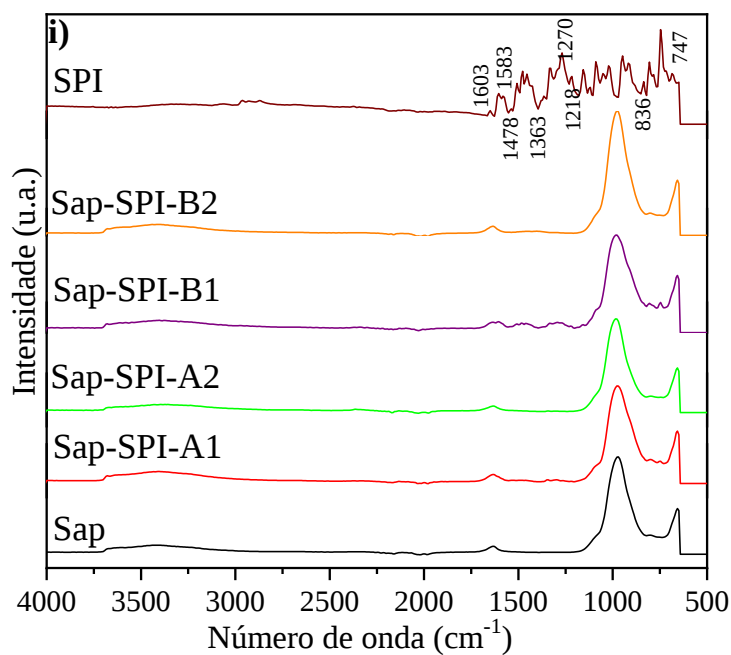
4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR)

A espectroscopia ATR-FTIR é útil à identificação do corante orgânico nos diferentes sólidos, bem como nos informar sobre as possíveis interações corante/argilomineral. O espectro de FTIR do SPI (Gráfico 4.3) apresentou bandas em 1583 e 1363 cm^{-1} , que foram atribuídas ao alongamento assimétrico e simétrico do grupo nitro, respectivamente. As absorções em 1603 e 1478 cm^{-1} foram atribuídas ao alongamento endocíclico C=C do anel aromático. A banda característica do grupo carbonila foi observada em 1651 cm^{-1} , enquanto o alongamento C-O-C do éter cíclico foi observado em 1270 e 1218 cm^{-1} . Deformações características do grupo metileno no plano e fora do plano foram verificadas em 836 e 747 cm^{-1} (BAO et al., 2020; JIANG et al., 2016; KEUM et al., 2001; KEUM et al., 2010).

Os espectros para as amostras iniciais derivadas da saponita foram descritos anteriormente no item 2.4.2. Os pigmentos resultantes da interação com o espiropirano exibiram

espectros semelhantes aos dos materiais precursores (Gráfico 4.3). As absorções características do SPI não foram observadas, possivelmente devido à baixa quantidade do SPI-H1042 adsorvido.

Gráfico 4. 3 Espectros na região do infravermelho para as amostras derivadas de i) saponita e ii) saponita pilarizada

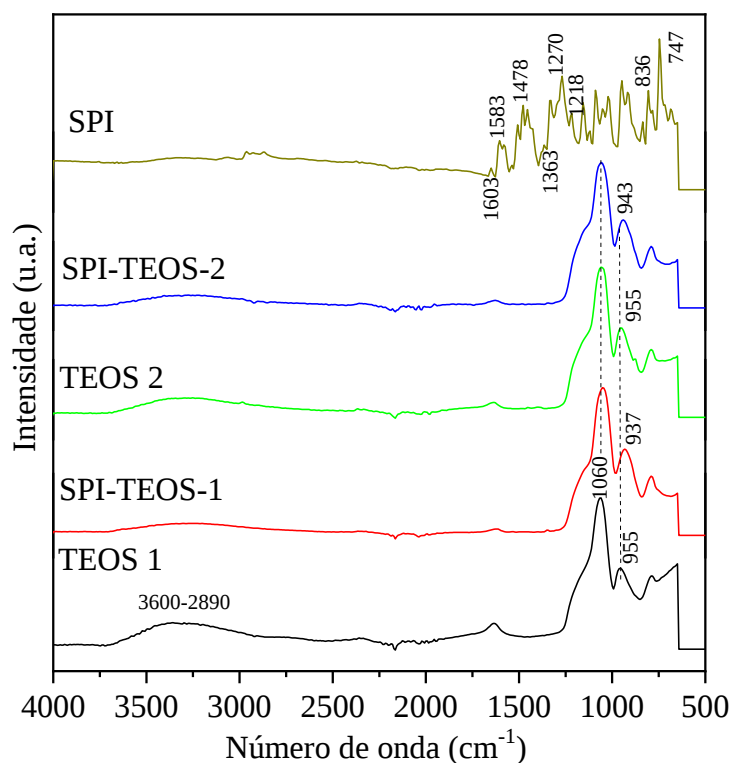


Fonte: Própria autora (2021)

Os espectros na região do infravermelho para os sólidos obtidos pelo processo sol-gel mostraram bandas características dos silicatos (Gráfico 4.4). Em geral, todos os pigmentos apresentaram o mesmo perfil espectral. No entanto, algumas bandas sofreram deslocamento quando na presença do corante. A banda larga entre 3660 e 2890 cm^{-1} foi atribuída ao alongamento O-H em grupos silanol (Si-OH) e água adsorvida (BARRENA *et al.*, 2011). O alongamento O-Si-O foi observado em 1060 cm^{-1} para as quatro amostras (BARBERENA-FERNÁNDEZ; CARMONA-QUIROGA; BLANCO-VARELA, 2015; RIOS *et al.*, 2013).

O principal deslocamento de bandas foi observado na vibração relacionada ao grupo silanol, indicando a hidrólise completa do silano precursor. Assim, o estiramento Si-OH foi observado a 955 cm^{-1} para a amostra de TEOS-1, 937 cm^{-1} para a de SPI-TEOS-1, 955 cm^{-1} para a de TEOS-2 e 943 cm^{-1} para a de SPI-TEOS-2 (RIOS *et al.*, 2013; ŠURCA VUK *et al.*, 2008). O deslocamento para menores valores de número de onda, indicam que a interação do corante ocorre com os grupos Si-OH presentes na superfície do silicato (BARRENA *et al.*, 2011). As absorções características do SPI na região de 1200-1500 cm^{-1} não foram observadas para as amostras.

Gráfico 4. 4 Espectros na região do infravermelho para as amostras preparadas via hidrólise do TEOS



Fonte: Própria autora (2021)

4.4.3 Termogravimetria (TG/DTG)

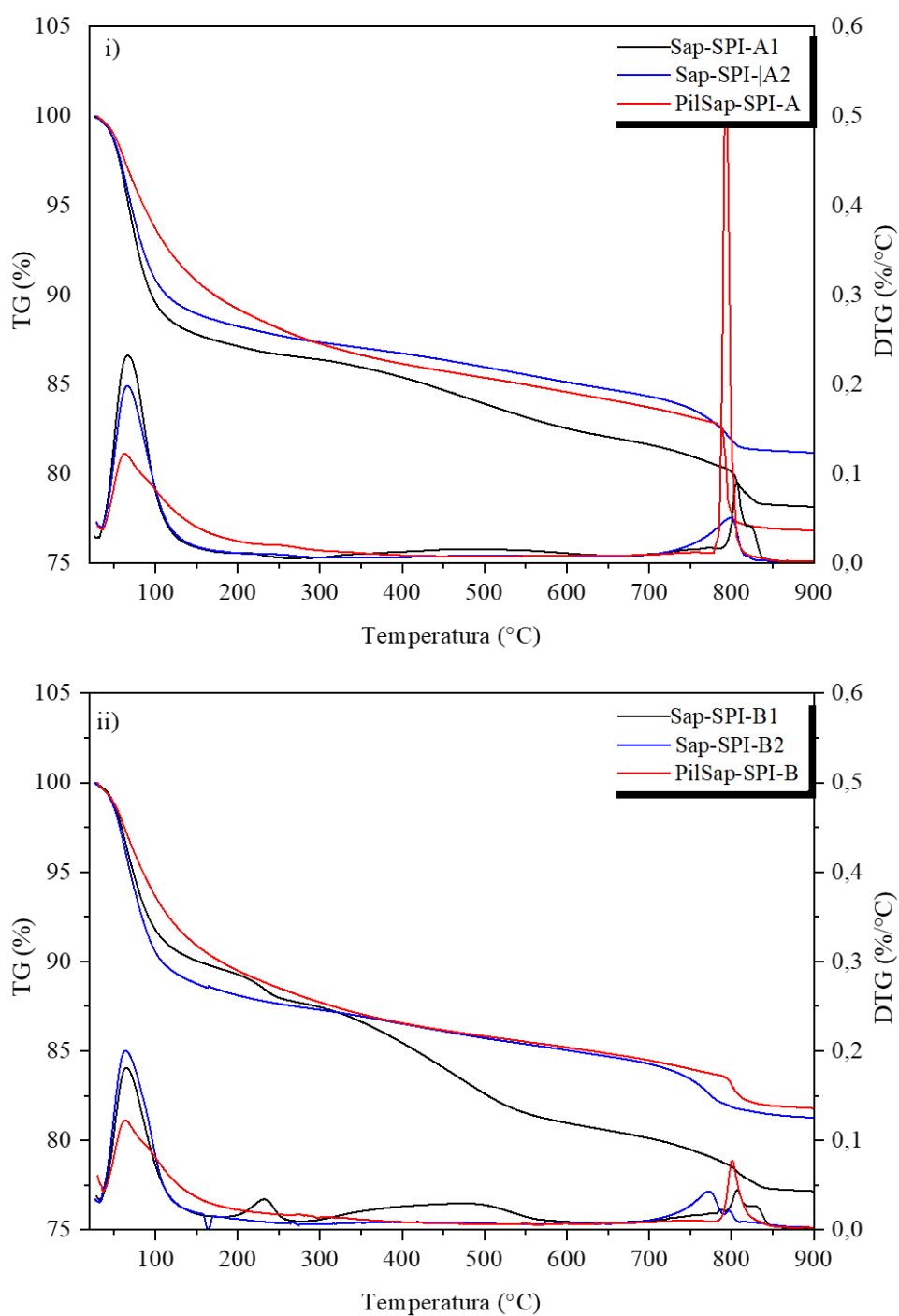
O comportamento térmico das amostras sintetizadas foi investigado usando a termogravimetria. Os eventos de perda de massa observados para a saponita inicial e pilarizada foram descritos anteriormente no item 2.2.3. As amostras contendo espiropirano (Gráfico 4.5) apresentaram dois eventos de perda de massa, exceto a amostra Sap-SPI-B1 em que foram observados três eventos. Um aumento significativo na perda de massa foi observado para todos os híbridos em relação sólidos precursores. Este resultado foi associado a incorporação do corante nas matrizes. Em estudos anteriores resultados semelhantes foram encontrados em que o espiropirano mantém-se estável até 180 °C, sofrendo decomposição em torno de 250 °C, correspondendo a uma perda de massa de 5 % (DA COSTA *et al.*, 2020; GERKMAN *et al.*, 2019). Neste caso observa-se que a decomposição da matéria orgânica e a desidratação ocorrem simultaneamente.

Os resultados termogravimétricos sugerem uma maior incorporação do corante em meio ácido em relação ao meio básico. Além disso, a saponita pilarizada apresentou uma maior adsorção do corante que a saponita inicial sob as mesmas condições de síntese, o que foi atribuído a uma melhor interação entre o corante e o alumínio presente nos pilares.

As amostras obtidas pela hidrólise do TEOS apresentaram um único evento de perda de massa em TEOS-1, enquanto dois eventos foram observados em TEOS-2, como apresentado no Gráfico 4.6. O primeiro evento foi atribuído à desidratação dos grupos silanóis residuais e à eliminação da água adsorvida nas partículas de sílica. A massa diminuiu rapidamente em 40,0% a 110 °C para TEOS-1 e 32,0% a 123 °C para TEOS-2. O segundo evento em TEOS-2 foi relacionado à degradação dos grupos orgânicos residuais que ocorre até 200 °C. Posteriormente, em ambas as amostras, foi observado um decaimento lento com perda de massa total de 54,4% para TEOS-1 e 57,7% para TEOS-2 a 800 °C (BARRENA *et al.*, 2011; ZHENG *et al.*, 2010).

Para as amostras TEOS-SPI-1 e TEOS-SPI-2, as curvas TG/DTG mostraram dois estágios de perda de massa, o primeiro estágio relacionado à desidratação e perdas de massa de 7,7% com $T_{\max}$ a 88 °C e 8,2% $T_{\max}$ a 84 °C, respectivamente. O segundo evento entre 150 °C e 200 °C referiu-se à água de oclusão e correspondeu a 2,4% para TEOS-SPI-1 e 3,0% para TEOS-SPI-2. Foi observada perda de massa similares até 800 °C.

Gráfico 4. 5 Curvas TG/DTG para as amostras derivadas da saponita i) em meio ácido e ii) meio básico



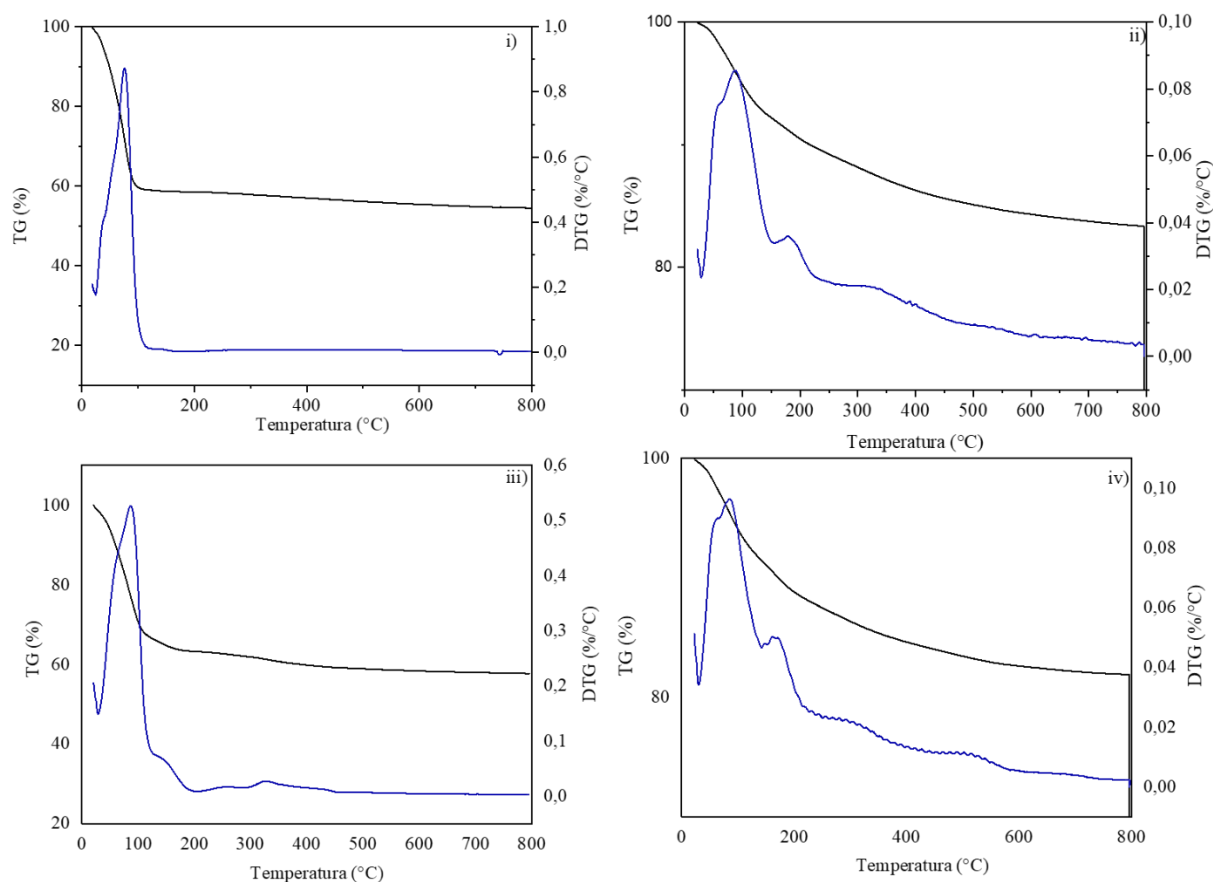
Fonte: Própria autora (2021)

Tabela 4.2 Eventos de perda de massa para os pigmentos derivados de saponita

Amostra	Evento	Temperatura (°C)	Perda de massa (%)	Perda de massa total (%)
Sap	I	37-200	8,8	12,6
	II	673-847	3,8	
Sap-SPI-A1	I	37-200	12,5	16,1
	II	673-847	3,6	
Sap-SPI-A2	I	37-200	11,6	14,9
	II	673-847	3,3	
Sap-SPI-B1	I	37-163	10,1	14,5
	II	163-280	1,8	
	III	766-877	2,6	
Sap-SPI-B2	I	37-163	11,2	14,0
	II	766-877	2,8	
PilSap	I	36-200	5,4	7,14
	II	777-847	1,7	
PilSap-SPI-A	I	36-200	10,5	16,5
	II	777-847	6,0	
PilSap-SPI-B	I	37-225	10,8	12,7
	II	766-870	1,9	

Fonte: Própria autora (2021)

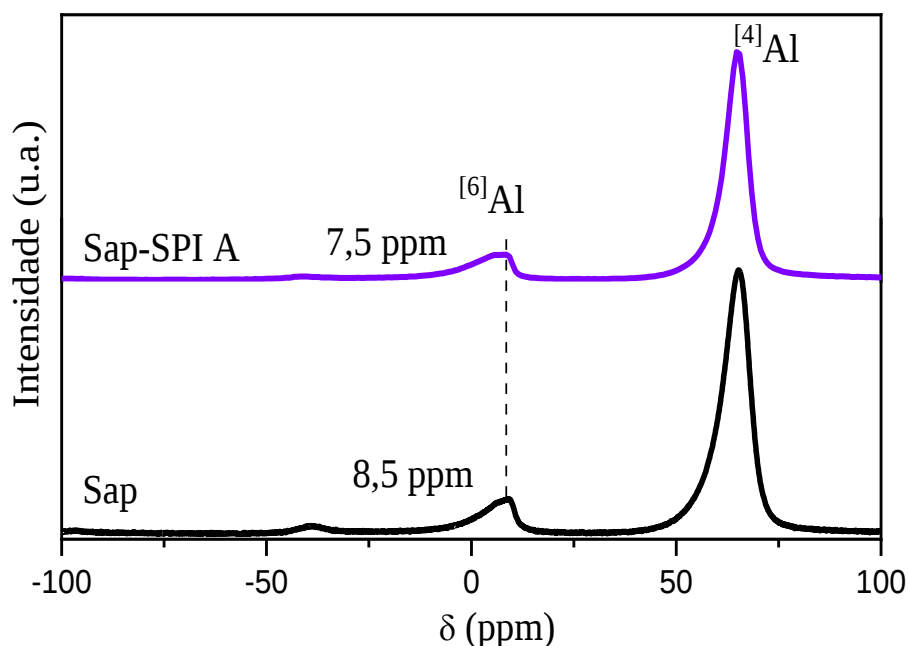
Gráfico 4. 6 Curvas TG/DTG para as amostras obtidas via hidrólise do TEOS i) TEOS-1; ii) TEOS-2; iii) TEOS-SPI-1 e iv) TEOS-SPI-2



Fonte: Própria autora (2021)

4.4.4-Ressonância magnética nuclear em estado sólido de ^{13}C e ^{27}Al

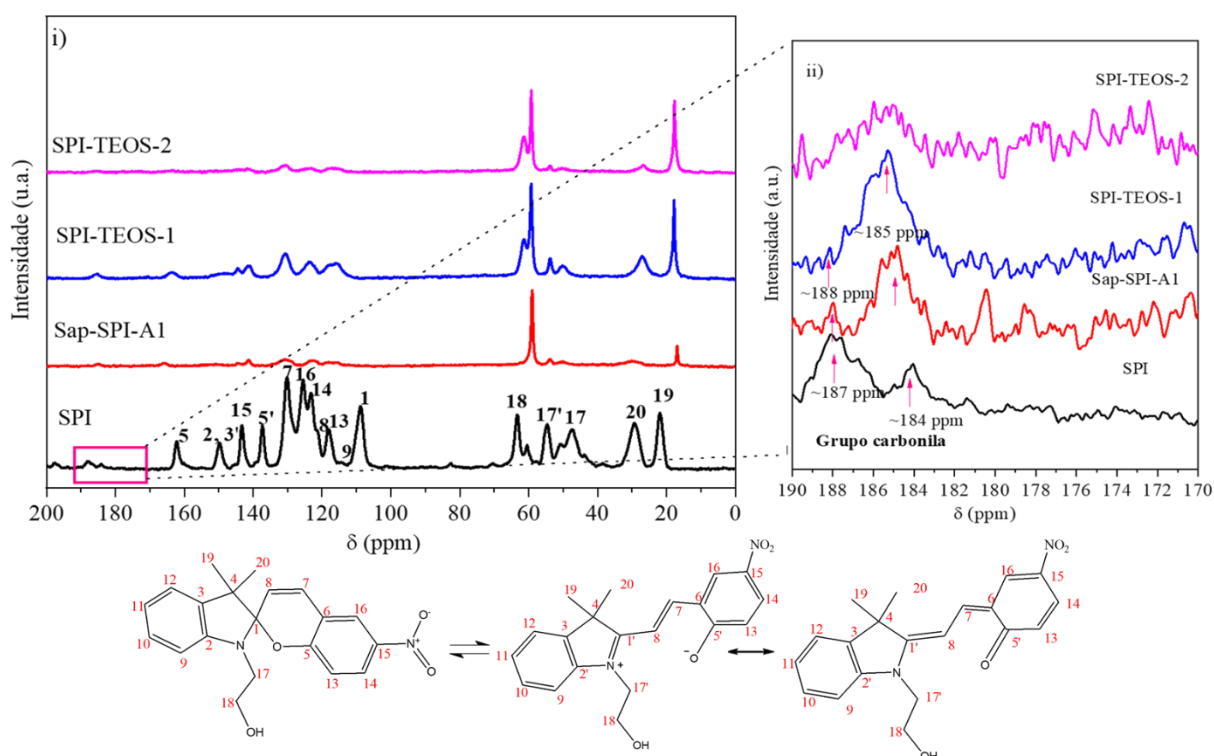
O espectro de ^{27}Al NMR para amostra Sap-SPI-A (Gráfico 4.7) apresentou um deslocamento do sinal atribuído ao ^{61}Al de 8,41 para 7,02 ppm, sugerindo interação do corante e Si-OH e Grupos Al-OH presentes na saponita. Interações semelhantes foram relatadas para outros corantes quando adsorvidos a esmectitas (CAVALCANTI, Graycyellê R.S. *et al.*, 2021; TRIGUEIRO *et al.*, 2018).

Gráfico 4. 7 Espectros de RMN ^{27}Al para a saponita e o pigmento híbrido derivado

Fonte: Própria autora (2021)

Os resultados de RMN CP/MAS de ^{13}C apresentados no Gráfico 4.8 foram úteis para confirmar a presença do corante nos pigmentos e na atribuição das interações entre o corante e os sólidos. A análise do espectro SPI considerou a presença das estruturas isoméricas SP e MC na molécula do corante antes e depois da adsorção e as atribuições foram baseadas em estudos do corante livre (GERKMAN *et al.*, 2019; KEUM *et al.*, 2005). Sinais referente aos grupos metil geminais foram observados em 21,7 e 29,5 ppm para C19 e C20, respectivamente, além disso, a menor frequência de C19 em relação a C20 está de acordo com o previsto em literatura (KEUM *et al.*, 2005). Sinais referentes aos carbonos aromáticos foram observados na região de 170-100 ppm, bem como a 121 e 130 ppm relacionados aos carbonos insaturados C8 e C7, respectivamente (GERKMAN *et al.*, 2019; KEUM *et al.*, 2005).

Gráfico 4. 8 Espectros de RMN CP/MAS de ^{13}C para o espiropirano e pigmentos híbridos i) na região de 0-200 ppm e ii) ampliação na região de 170-190 ppm



Fonte: Própria autora (2021)

Além disso, sinais característicos do grupo carbonila também foram observados na região entre 190-170 ppm. Estes indicam a presença da forma isomérica MC carbonilada e sugerem que parte da molécula SPI se encontra na forma neutra (VIESSER *et al.*, 2018). A influência da eletronegatividade dos átomos que diminuem a blindagem do carbono também foi observada nos espectros de RMN. Este efeito apareceu, de maneira mais pronunciada, nos deslocamentos de 162,3 ppm para C5, de 149,8 ppm para C2 e C3', de 143 ppm para C15 e de 137,3 ppm para C5' (KEUM *et al.*, 2010). Outros sinais também foram observados para C1 em 108,7 ppm, C17 em 47,5 ppm, C17' em 54,5 ppm e C18 em 63,3 ppm (BALMOND *et al.*, 2016; KEUM *et al.*, 2005; VENTURA *et al.*, 2014).

Os pigmentos derivados da saponita apresentaram os sinais relacionados ao corante, principalmente um sinal intenso atribuído ao C18, que passou de 63,3 ppm no SPI para 59 ppm no Sap-SPI-A1. Esses deslocamentos sugerem que a interação entre o corante e a saponita ocorre via interação do hidrogênio dos grupos OH no SPI e OH estrutural da argila mineral. Ao mesmo tempo, esse resultado pode estar relacionado à maior proteção desse ambiente de carbono após interação com a matriz.

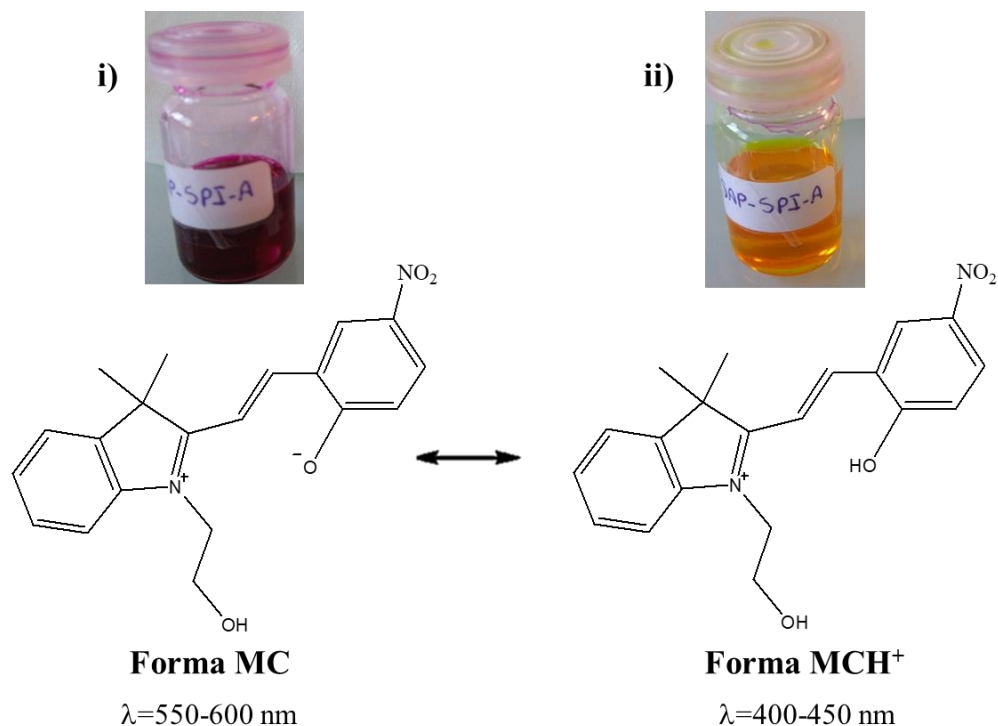
Para as amostras de SPI-TEOS, o espectro de RMN CP/MAS do ^{13}C apresentou sinal mais definido na região de 170 a 100 ppm, característico dos carbonos insaturados e do anel aromático, além dos sinais do grupo carbonila entre 190-170 ppm para SPI-TEOS-1 (BAO *et al.*, 2020; KEUM *et al.*, 2005). Foram observados ainda deslocamentos químicos de 63 para 59 ppm e 29,5 para 26,8 ppm referente aos sinais do C18 e C20 no SPI, respectivamente. As variações observadas se devem a uma maior proteção dos carbonos, sugerindo que a interação do corante com o gel polimérico também ocorre via grupos hidroxila. Os outros sinais verificados para os dois sólidos foram atribuídos ao etóxi residual a 17,8 ppm (O-CH₂-CH₃) e 61,5 ppm (O-CH₂-CH₃) devido ao etanol utilizado como solvente e ao etanol formado durante a hidrólise do TEOS (BOROVIN *et al.*, 2014; HASEGAWA; TAKAYAMA; NAITO, 1999).

4.4.5 Influência do pH e formas isoméricas

As diferenças na interação observada entre as matrizes de silicatos e o SPI podem ser explicadas em função do pH. Sabe-se que alguns compostos da espiropirano possuem acidocromismo, e a variação isomérica depende de um meio favorável para a planarização molecular. Portanto, na presença de prótons, a forma de merocianina polar é estabilizada em relação à forma de SP (FLOREA *et al.*, 2012; KLAJN, 2014).

Em sua forma zwitteriônica, o oxigênio fenolato carregado negativamente pode se ligar a cátions metálicos em um processo reversível opticamente controlado (VENTURA *et al.*, 2014). Além da complexação com cátions, o ânion fenolato pode ser protonado, onde a molécula apresenta a forma MCH que é detectada no espectro de absorção: MCH geralmente absorve entre 400-450 nm, enquanto o isômero MC entre 500-600 nm (KLAJN, 2014; TEEPAKAKORN, Aranee; YAMAGUCHI; OGAWA, 2019; VENTURA *et al.*, 2014; WHELAN *et al.*, 2010). O processo também pode ser seguido qualitativamente, por meio da variação de cor de roxo (MC) para amarelo após a protonação (MCH) como observado na Figura 4.3 (XIE; MISTLBERGER; BAKKER, 2012).

Figura 4. 3 Ilustração das formas isoméricas SPI i) MC e ii) MCH⁺ em solução ácida



Portanto,

as espécies MCH são predominantes em relação às demais formas isoméricas em solução ácida, sugerindo que a interação entre os cromóforos e a matriz hospedeira em um ambiente ácido pode ocorrer preferencialmente por meio de ligações de hidrogênio. Da mesma forma, nos pigmentos formados a partir da hidrólise do TEOS em meio ácido, a predominância da forma MC protonada e a presença de ligação de hidrogênio é o principal mecanismo de interação corante/sílica.

Em meio básico, a presença da espécie fenolato pode gerar certa repulsão entre o corante e as camadas da matriz, resultando em pigmentos menos estáveis do que os obtidos em meio ácido. Além disso, os espaçamentos basais permaneceram inalterados em comparação com a saponita pilarizada precursora, o que sugere uma interação fraca entre o SPI e a amostra pilarizada. A estabilidade dos pilares de alumínio em um meio extremamente básico é questionável, uma vez que sua dissolução foi relatada e isso afetaria a adsorção do corante (BERGAOUI *et al.*, 2002; MRAD *et al.*, 1997).

4.4.6 Teste de fotocromismo e reflectância UV-Vis

O fotocromismo dos pigmentos selecionados e os espectros de refletância difusa UV-VIS foram avaliados antes e após o período de exposição, bem como após período de repouso no escuro. Do ponto de vista qualitativo, variações significativas de cor foram observadas para as amostras (Figura 4.4). Observou-se que, após teste no escuro, Sap-SPI-B não apresentou cor

variável e/ou reversível como ocorreu para as demais amostras, o que provavelmente indica que em pH básico as espécies apresentam menor potencial de reversibilidade do que aqueles formados em meio ácido. Por outro lado, os pigmentos formados por hidrólise apresentaram cores mais intensas do que os sólidos iniciais.

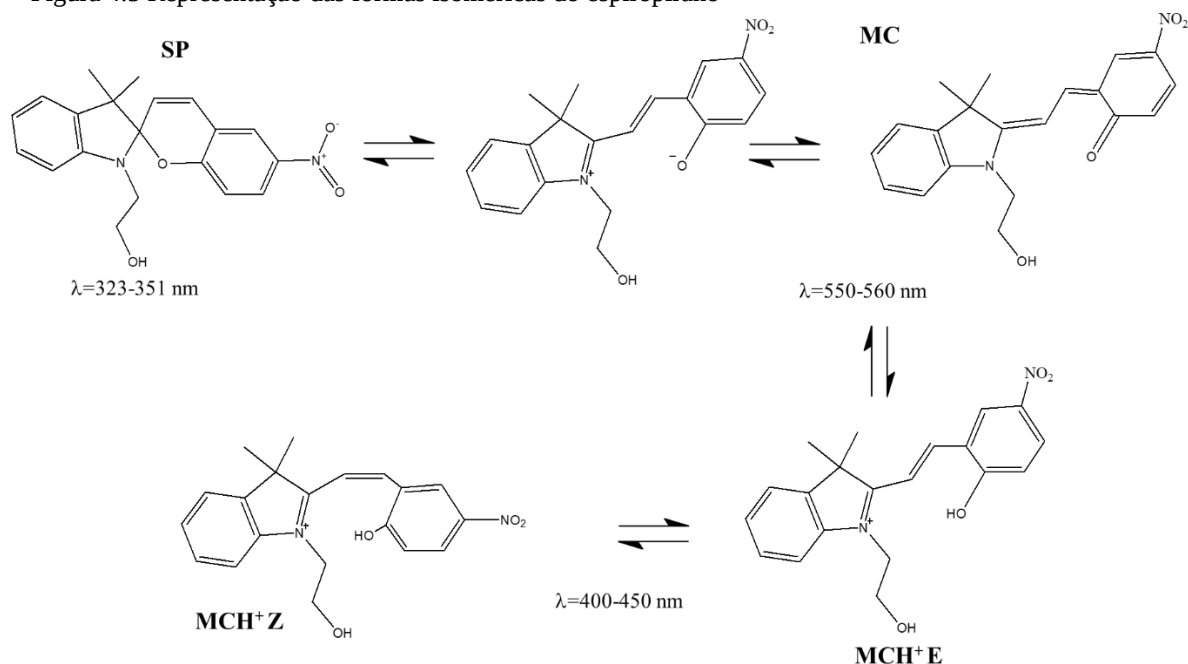
Figura 4.4 Amostras obtidas antes e depois da exposição a uma fonte de luz LED branca por 2 h, e após serem deixadas em repouso por 24 h no escuro



Fonte: Própria autora (2021)

Os espectros de refletância difusa UV-VIS apresentaram características diferentes em relação a cada amostra. Este fato está relacionado à variação da cor do espiropirano, devido à mudança na ionização induzida pela carga do meio. Resultados semelhantes foram descritos anteriormente (ATABEKYAN; CHIBISOV, 1985; KORTEKAAS; BROWNE, 2019; SILVI *et al.*, 2009). O espectro SPI mostrou duas bandas na região de 500-600 nm, demonstrando que a forma zwitteriônica é preponderante, a representação das formas isoméricas estão apresentadas na Figura 4.5 (KLAJN, 2014).

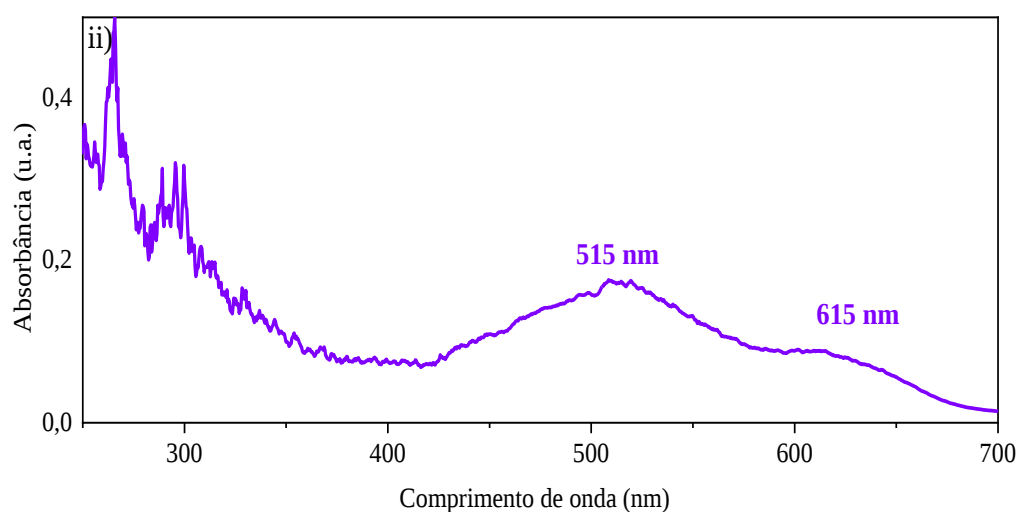
Figura 4.5 Representação das formas isoméricas do espiropirano



Fonte: Própria autora (2021)

O perfil espectral para o SPI está apresentado no Gráfico 4.9, observou-se em outros estudos para compostos do tipo espiropirano quando em soluções não polares (KORTEKAAS; BROWNE, 2019). A estrutura plana com uma conjugação π prolongada entre as porções indolina e cromeno na forma merocianina, apresenta uma transição deslocalizada que muda para a região do visível em relação a forma isomérica de anel fechado (SP). Por outro lado, a forma SP mostra duas transições localizadas, uma banda em 272-296 nm, atribuída à transição eletrônica π - π^* na região indolina e uma banda em 323-351 nm, correspondente à porção cromeno (BAO *et al.*, 2020; JOZWIAKOWSKI; CONNORS, 1988; KORTEKAAS; BROWNE, 2019). As características mencionadas permitem diferenciar as formas isoméricas presentes nos sistemas a partir da análise espectral, sendo possível sugerir as possíveis interações entre corante e matrizes.

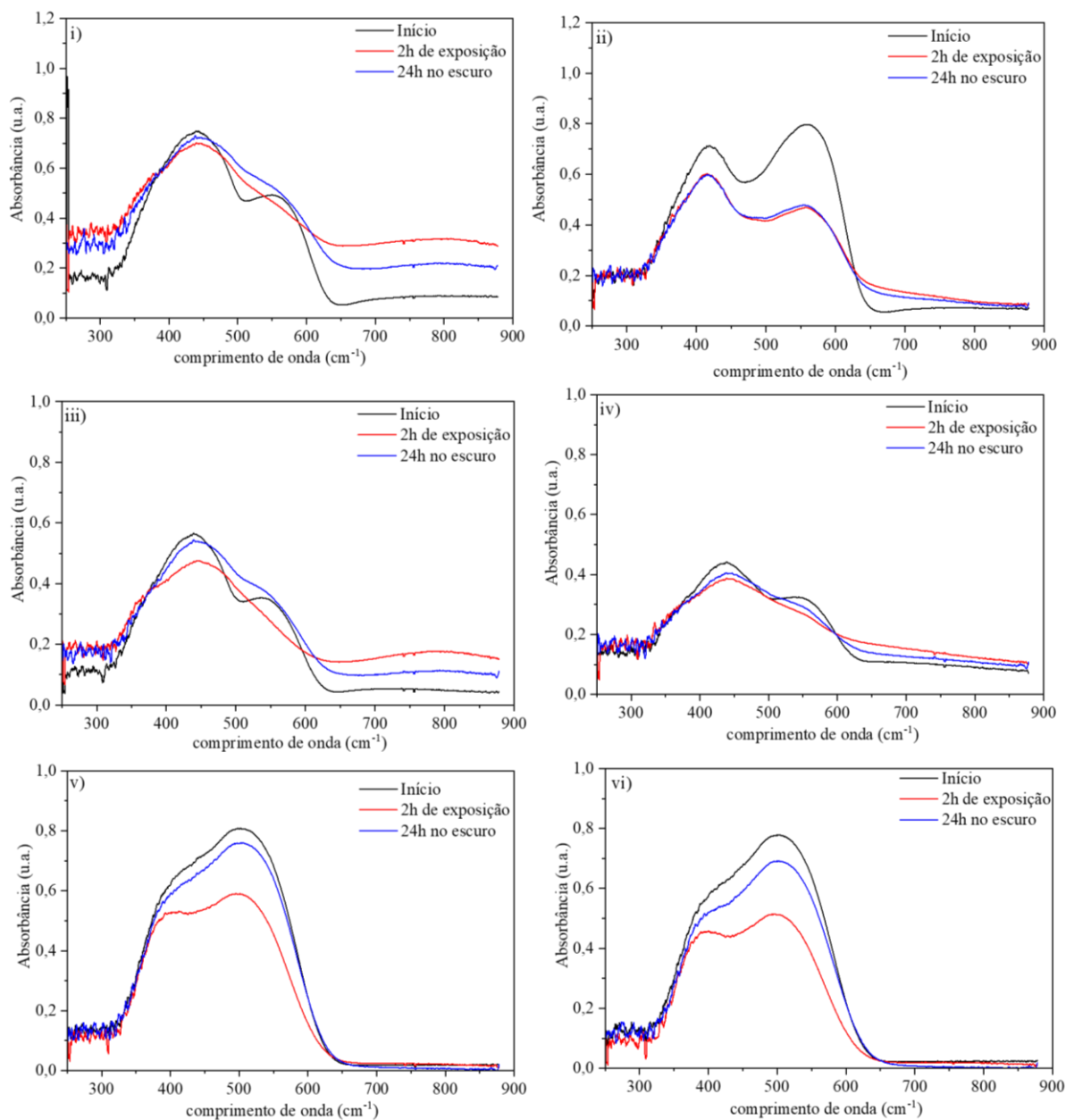
Gráfico 4. 9 Espectro de reflectância no UV-Vis para o espiropirano



Fonte: Própria autora (2021)

Os pigmentos híbridos derivados de saponita e saponita pilarizada apresentarem duas bandas de absorção características do SPI, perfis espectrais distintos foram observados de acordo com o sistema aplicado (Gráfico 4.10). A primeira banda de absorção centrada em torno de 440 nm foi atribuída à forma MC (KORTEKAAS; BROWNE, 2019). Além disso, uma segunda banda de absorção a 560 nm foi observada para as quatro amostras está relacionada à forma zwitteriônica (VENTURA *et al.*, 2014). Os resultados sugerem a coexistência de duas formas isoméricas diferentes para as amostras. Observa-se ainda que após a realização do ensaio de reversibilidade as amostras obtidas em meio ácido apresentaram uma banda larga centrada por volta de 450 nm sugerindo que houve conversão das formas isoméricas predominando a forma MC (TEEPAKAKORN; BUREEKAEW; OGAWA, 2018; VENTURA *et al.*, 2014; WHELAN *et al.*, 2010) . Em contraste para as amostras preparadas em meio básico não foi verificado reversibilidade de cor após serem deixadas no escuro. As amostras obtidas por hidrólise exibiram uma banda larga centrada em 500 nm que pode ser atribuída a presença da forma zwitteriônica assim como observado para o corante livre (KLAJN, 2014). Nos dois casos a reversibilidade também foi observada demonstrando que os procedimentos realizados em meio ácido levam a sistemas fotoreversíveis.

Gráfico 4. 10 Espectros de UV-Vis para os pigmentos antes e depois dos testes de fotocromismo: i) Sap-SPI-A2; ii) Sap-SPI-B2; iii) PilSap-SPI-A; iv) PilSap-SPI-B; v) SPI-TEOS-1 e vi) SPI-TEOS-2



Fonte: Própria autora (2021)

4.5 CONCLUSÃO

Pigmentos fotocromicos híbridos foram preparados por imobilização do SPI em saponita não modificada e pilarizada com alumínio e *in situ* por hidrólise de TEOS na presença do corante. Os resultados sugeriram a intercalação e incorporação do corante, sendo as ligações

de hidrogênio o principal mecanismo de interação para os pigmentos à base de saponita. Além disso verificou-se uma maior incorporação do corante na saponita pilarizada e em valores de pH 2,0. Por sua vez, nos pigmentos obtidos por hidrólise do TEOS, notou-se um perfil de perda de massa semelhante às matrizes precursoras com uma pequena diminuição nesse percentual em relação a matriz de partida, que pode estar relacionado à interação entre o SPI e a sílica amorfa formada. De forma geral, os pigmentos preparados apresentaram uma paleta de cores variando entre o violeta e o amarelo com relativa estabilidade após a irradiação à luz e capacidade fotoreversível. Assim, os materiais preparados mostraram-se promissores para serem aplicados em sistemas fotocrômicos como pigmentos inteligentes.



CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPECTIVAS FUTURAS

5.1 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os sistemas estudados ao longo deste trabalho demonstraram que a preparação de pigmentos híbridos permite a sinergia das propriedades observadas nas matrizes inorgânicas com as características espectroscópicas dos corantes. Em relação aos sistemas desenvolvidos observou-se que a pilarização com alumínio proporcionou uma maior incorporação e estabilidade química ao ácido carmínico na matriz inorgânica da saponita quando comparado com a saponita não modificada. Em contraste, os sistemas envolvendo a AçoAP e saponita pilarizada não se mostraram tão eficazes frente a interação com a eosina Y.

Neste sentido, podemos afirmar que de maneira geral as modificações orgânicas realizadas proporcionaram resultados mais satisfatórios para os dois corantes. O recobrimento com o TEOS/HDTMS proporcionou uma maior proteção aos pigmentos formados, superando o processo de dessorção para as amostras derivadas do processo sol-gel. Além disso, a silanização proporcionou um aumento significativo na quantidade de eosina Y incorporada em relação aos sólidos precursores. Notou-se ainda que nas condições utilizadas a saponita sintética apresentou melhores resultados que as argilas naturais, demonstrando que em alguns casos a utilização de matrizes sintéticas proporciona melhores resultados e um maior controle sob os sistemas formados. Em contrapartida, a preparação *in situ* do pigmento híbrido de ácido carmínico pelo método sol gel não apresentou os resultados desejados, não sendo observada a formação das fases dos argilominerais, bem como a estabilização do corante.

As múltiplas possibilidades de aplicação dos sistemas híbridos nos permitiram analisar embora de forma preliminar o fotocromismo do espiropirano, a interação com as matrizes em diferentes valores de pH mostrou a possibilidade de síntese de uma ampla paleta de cores com propriedade de reversibilidade a luz. Neste caso, observou-se que a hidrólise do corante com TEOS proporcionou sistemas mais estáveis que os obtidos por interação com a saponita, demonstrando mais uma vez que a metodologia e matrizes de partida utilizadas dependerão da aplicação desejada.

5.2 PERSPECTIVAS FUTURAS

- Aperfeiçoar a caracterização dos pigmentos derivados da eosina Y por ressonância magnética nuclear de ^{13}C .
- Estudar a dessorção dos pigmentos derivados da eosina Y
- Caracterizar os pigmentos derivados do espiropirano por microscopia eletrônica de transmissão.
- Realizar ensaios de fotocromismo aumentando o número de ciclos de exposição a luz e repouso.
- Obter novos pigmentos à base dos corantes utilizados nesse trabalho em outras matrizes de argilominerais

An abstract background featuring vibrant, swirling ink splashes in shades of orange, yellow, teal, blue, and magenta against a light cream-colored backdrop. The splashes are dynamic and fluid, creating a sense of movement and energy.

REFERÊNCIAS

ABD EL-KADER, F. H.; GAA FAR, S. A.; MAHMOUD, K. H.; BANNAN, S. I.; ABD EL-KADER, M. F.H. γ -Irradiation effects on the thermal and optical properties of undoped and eosin doped 70/30 (wt/wt%) PVA/glycogen films. *Current Applied Physics*, vol. 8, no. 1, p. 78–87, 2008. Disponíbel em: <https://doi.org/10.1016/j.cap.2007.05.004>.

ABEL, A. The history of dyes and pigments: From natural dyes to high performance pigments In: **Colour Design: Theories and Applications**. Woodhead Publishing Series in Textiles. Second Edition. p. 557–587, 2012. DOI 10.1016/B978-0-08-10270-3.00024-2. Disponíbel em: <http://dx.doi.org/10.1533/9780857095534.3.433>.

ADEYEMO, A. A.; ADEOYE, I. O.; BELLO, O. S. Adsorption of dyes using different types of clay: a review. *Applied Water Science*, vol. 7, no. 2, p. 543–568, 2017. Disponíbel em: <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0322-y>.

AKKARI, M.; ARANDA, P.; BEN RHAÏEM, H.; BEN HAJ AMARA, A.; RUIZ-HITZKY, E. ZnO/clay nanoarchitectures: Synthesis, characterization and evaluation as photocatalysts. *Applied Clay Science*, vol. 131, p. 131–139, 2016. Disponíbel em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.12.013>.

AKYUZ, S.; AKYUZ, T. FT-IR and FT-Raman spectroscopic studies of adsorption of isoniazid by montmorillonite and saponite. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 48, no. 2, p. 229–232, 2008. Disponíbel em: <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2008.02.019>.

ALVAREZ-MARTIN, A.; JANSSENS, K. Protecting and stimulating effect on the degradation of eosin lakes. Part 1: Lead white and cobalt blue. *Microchemical Journal*, vol. 141, p. 51–63, 2018. Disponíbel em: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.05.005>.

AN, N.; ZHOU, C. H.; ZHUANG, X. Y.; TONG, D. S.; YU, Wei Hua. Immobilization of enzymes on clay minerals for biocatalysts and biosensors. *Applied Clay Science*, vol. 114, p. 283–296, 2015. Disponíbel em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.029>.

ANDRES, V.; ESPAÑA, A.; SARKAR, B.; BISWAS, B.; RUSMIN, R.; NAIDU, R. Environmental Technology & Innovation Environmental applications of thermally modified and acid activated clay minerals : Current status of the art. *Environmental Technology & Innovation*, vol. 13, p. 383–397, 2019. Disponíbel em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eti.2016.11.005>.

ANSELMINI, C.; CAPITANI, D.; TINTARU, A.; DOHERTY, B.; SGAMELLOTTI, A.; MILIANI, C. Beyond the color: A structural insight to eosin-based lakes. *Dyes and Pigments*, vol. 140, p. 297–311, 2017. DOI 10.1016/j.dyepig.2017.01.046. Disponíbel em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.046>.

ARANDA, P.; DETELLIER, C. Beyond smectite-based nanocomposites. *Applied Clay Science*, vol. 130, p. 18–19, 2016. Disponíbel em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.06.021>.

ARFAOUI, J.; BOUDALI, L. K.; GHORBEL, A.; DELAHAY, G. Vanadium supported on sulfated Ti-pillared clay catalysts: Effect of the amount of vanadium on SCR-NO by NH₃ activity. *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 174, p. 1263–1266, 2008. Disponíbel em: [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)80118-8](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)80118-8).

ARORA, S. Textile Dyes: It's Impact on Environment and its Treatment. *Journal of Bioremediation & Biodegradation*, vol. 05, no. 03, p. 6199, 2014. Disponíbel em: <https://doi.org/10.4172/2155-6199.1000e146>.

- ATABEKYAN, L S; CHIBISOV, A K. Acid effect on photochromism of spiropyran: a study by microsecond and nanosecond flash photolysis. **Journal of Photochemistry**. vol. 31, p. 123–130, 1985. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0047-2670\(85\)85080-2](https://doi.org/10.1016/0047-2670(85)85080-2)
- AVILA, L. R.; DE FARIA, E. H.; CIUFFI, K. J.; NASSAR, E. J.; CALEFI, P. S.; VICENTE, M. A.; TRUJILLANO, R. New synthesis strategies for effective functionalization of kaolinite and saponite with silylating agents. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 341, no. 1, p. 186–193, 2010. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2009.08.041>.
- LUKYANOV, B. S. AND LUKYANOV, M. B. SPIROPYRANS: SYNTHESIS, PROPERTIES, AND APPLICATION. (REVIEW). **Chemistry of Heterocyclic Compounds**, vol. 41, no. 3, p. 1–31, 2005. Disponível em: <papers2://publication/uuid/7F50BBB0-B61E-4EDA-85BE-C7BDA46F1405>.
- BALMOND, E. I; TAUTGES, B. K; FAULKNER, A. L; OR, V. W; HODUR, B. M; SHAW, J. T; LOUIE, A. Y. Comparative Evaluation of Substituent Effect on the Photochromic Properties of Spiropyran and Spirooxazines. **The Journal of Organic Chemistry**, vol.81, no. 19,p. 8744–8758, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b01193>.
- BAO, B.; FAN, Ji; WANG, Wei; YU, D.. Photochromic Cotton Fabric Prepared by Spiropyran-terminated Water Polyurethane Coating. **Fibers and Polymers**, vol. 21, no. 4, p. 733–742, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s12221-020-9749-3>.
- BARBERENA-FERNÁNDEZ, A. M.; CARMONA-QUIROGA, P. M.; BLANCO-VARELA, M. T. Interaction of TEOS with cementitious materials: Chemical and physical effects. **Cement and Concrete Composites**, vol. 55, p. 145–152, 2015. Available at:<https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2014.09.010>.
- BARNETT, J. R.; MILLER, S.; PEARCE, E. Colour and art: A brief history of pigments. **Optics and Laser Technology**, vol. 38, no. 4–6, p. 445–453, 2006. Available at:<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2005.06.005>.
- BARRENA, M. I.; DE SALAZAR, J. M.G.; SORIA, A.; MATESANZ, L. Pre-hydrolysed ethyl silicate as an alternative precursor for SiO₂-coated carbon nanofibers. **Applied Surface Science**, vol. 258, no. 3, p. 1212–1216, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.09.073>.
- BERGAOUI, L.; LAMBERT, J. F.; SUQUET, H.; CHE, M. CuII on Al₁₃-pillared saponites: Macroscopic adsorption measurements and EPR spectra. **Journal of Physical Chemistry**, vol. 99, no. 7, p. 2155–2161, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/j100007a054>.
- BERGAOUI, L.; MRAD, I.; LAMBERT, J.-F.; GHORBEL, A. A Comparative Study of the Acidity toward the Aqueous Phase and Adsorptive Properties of Al₁₃-Pillared Montmorillonite and Al₁₃-Pillared Saponite. **The Journal of Physical Chemistry B**, vol. 103, no. 15, p. 2897–2902, 2002. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp984011e>.
- BERGAYA, F., LAGALY, G. General introduction: Clays, clay minerals, and clay science. Em: BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G., eds.; **Handbook of Clay Science**. Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science, vol 5, p. 1-19, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00012-2>.
- BERGAYA, F; THENG, B K G; LAGALY, G. Pillared Clays and Clay Minerals. Em: BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G., eds.; **Handbook of Clay Science**. Elsevier, Amsterdam. Developments in Clay Science, vol 5, p. 1-19, 2013. Disponível em:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572435205010202>.

BERNARDINO, N. D.; BROWN-XU, S.; GUSTAFSON, T. L.; DE FARIA, D. L.A. Time-Resolved Spectroscopy of Indigo and of a Maya Blue Simulant. **Journal of Physical Chemistry C**, vol. 120, no. 38, p. 21905–21914, 2016. Available at: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04681>.

BERTELLA, F.; PERGHER, S. B.C. Pillaring of bentonite clay with Al and Co. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 201, no. C, p. 116–123, 2015. Available at: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2014.09.013>.

BERTUOLI, P. T.; PIAZZA, D.; SCIENZA, L. C.; ZATTERA, A. J. Preparation and characterization of montmorillonite modified with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Applied Clay Science**, vol. 87, p. 46–51, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2013.11.020>.

BISIO, C.; GATTI, G.; BOCCALERI, E.; MARCHESE, L.; SUPERTI, G. B.; PASTORE, H. O.; THOMMES, M. Understanding physico-chemical properties of saponite synthetic clays. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 107, no. 1–2, p. 90–101, 2008. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.05.038>.

BISWAS, S.; FATEMA, J.; DEBNATH, T.; RASHID, T.U. Chitosan–Clay Composites for Wastewater Treatment: A State-of-the-Art Review. **ACS ES&T Water**, vol. 1, no. 5, p. 1055–1085, 14 May 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsestwater.0c00207>.

BORGES, M.E.; TEJERA, R.L.; IBÁÑEZ, E.; ESPARZA, P.; DÍAZ, L. Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods. **Food Chemistry**, vol. 132, no. 4, p. 1855–1860, 2012. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.12.018>.

BOROVIN, E.; CALLONE, E.; CECCATO, R.; QUARANTA, A.; DIRÈ, S.. Adsorptive properties of sol-gel derived hybrid organic/inorganic coatings. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 147, no. 3, p. 954–962, 2014. Available at: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.06.042>.

BRANDÃO LIMA, L. C.; CASTRO-SILVA, F.; SILVA-FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Saponite-anthocyanin pigments: Slipping between the sheets. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 300, p. 110148, 2020. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181120301517>.

B BRIGATTI, M. F.; GALÁN, E.; THENG, B. K. G. Structure and Mineralogy of Clay Minerals. Em: BERGAYA, F., THENG, B. K. G., LAGALY, G., eds.; **Handbook of Clay Science**. Elsevier, Amsterdam. *Developments in Clay Science*, vol 5, p. 21-81, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00002-X>.

BRITO, D. F.; DA SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Organophilic bentonites obtained by microwave heating as adsorbents for anionic dyes. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 6, no. 6, p. 7080–7090, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.11.006>.

BUJDÁK, J. Hybrid systems based on organic dyes and clay minerals: Fundamentals and potential applications. **Clay Minerals**, vol. 50, no. 5, p. 549–571, 2015. <https://doi.org/10.1180/claymin.2015.050.5.01>.

- CAO, L.; FEI, X.; ZHAO, H.; GU, Y. Dyes and Pigments Inorganic e organic hybrid pigment fabricated in the preparation process of organic pigment: Preparation and characterization. **Dyes and Pigments**, vol. 119, p. 75–83, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.03.020>.
- CAO, X.; WANG, H.; ZHANG, S.; NISHIMURA, O.; LI, X. Azo dye degradation pathway and bacterial community structure in biofilm electrode reactors. **Chemosphere**, vol. 208, p. 219–225, 2018. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653518310476>.
- CAVALCANTI, G. R.S.; FONSECA, M. G.; DA SILVA FILHO, E. C.; JABER, M. Thiabendazole/bentonites hybrids as controlled release systems. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 176, p. 249–255, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2018.12.030>.
- CAVALCANTI, G. R.S.; RODRIGUES, F.; ZHUANG, G.; BALME, S.; JANOT, J. M.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Inorganic-organic hybrid pigments based on carminic acid and clay minerals. **Dyes and Pigments**, vol. 190, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109306>.
- CENTENO, S. A.; HALE, C.; CARÒ, F.; CESARATTO, A.; SHIBAYAMA, N.; DELANEY, J.; DOOLEY, K.; VAN DER SNICKT, G.; JANSSENS, K.; STEIN, S. A.. Van Gogh's Irises and Roses: The contribution of chemical analyses and imaging to the assessment of color changes in the red lake pigments. **Heritage Science**, vol. 5, no. 1, p. 1–11, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40494-017-0131-8>.
- CHAN, Y. H.; GALLINA, M. E.; ZHANG, X.; WU, I. C.; JIN, Y.; SUN, W.; CHIU, D. T. Reversible photoswitching of spiropyran-conjugated semiconducting polymer dots. **Analytical Chemistry**, vol. 84, no. 21, p. 9431–9438, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ac302245t>.
- CHATRAGADDA, R.; DUFOSSÉ, L. Ecological and biotechnological aspects of pigmented microbes: A way forward in development of food and pharmaceutical grade pigments. **Microorganisms**, vol. 9, no. 3, p. 1–27, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/microorganisms9030637>.
- CHEN, C.; LIU, Haibo; CHEN, T.; CHEN, D.; FROST, R. L. An insight into the removal of Pb(II), Cu(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Ag(I), Hg(I), Cr(VI) by Na(I)-montmorillonite and Ca(II)-montmorillonite. *Applied Clay Science*, vol. 118, p. 239–247, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.004>.
- CHEN, D.; LUO, D.; ZHEN, W.; ZHAO, L. Effect of functionalized organic saponite on performance, crystallization and rheology of poly (lactic acid). **Applied Clay Science**, vol. 207, p. 106091, 2021. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169131721001150>.
- CHEN, H.; ZHANG, Z.; ZHUANG, G.; JIANG, R. A new method to prepare 'Maya red' pigment from sepiolite and Basic red 46. **Applied Clay Science**, vol. 174, p. 38–46, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.023>.
- CHENG, H.; YOON, J.; TIAN, H. Recent advances in the use of photochromic dyes for photocontrol in biomedicine. **Coordination Chemistry Reviews**, vol. 372, p. 66–84, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2018.06.003>.

CHENG, Y.; ZHANG, X.; FANG, C.; CHEN, J.; WANG, Z.. Discoloration mechanism, structures and recent applications of thermochromic materials via different methods: A review. **Journal of Materials Science and Technology**, vol. 34, no. 12, p. 2225–2234, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.05.016>.

CHINOUNE, K.; BENTALEB, K.; BOUBERKA, Z.; NADIM, A.; MASCHKE, U.. Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite. **Applied Clay Science**, vol. 123, p. 64–75, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.006>.

CICCOLA, A.; SERAFINI, I.; GUIZO, M.; RIPANTI, F.; DOMENICI, F.; SCIUBBA, F.; POSTORINO, P.; BIANCO, A. Spectroscopy for contemporary art: Discovering the effect of synthetic organic pigments on UVB degradation of acrylic binder. **Polymer Degradation and Stability**, vol. 159, p. 224–228, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2018.11.027>.

BRANDÃO, L.C.; CASTRO-SILVA, F.; SILVA-FILHO, E. C. Saponite-anthocyanin pigments: slipping between the sheets. **Microporous and Mesoporous Materials**, p. 110148, 2020. DOI 10.1016/j.micromeso.2020.110148. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2020.110148>.

COOKSEY, C. J. Quirks of dye nomenclature. 10. Eosin Y and its close relatives. **Biotechnic and Histochemistry**, vol. 93, no. 3, p. 211–219, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10520295.2017.1413207>.

DA COSTA DUARTE, R.; DA SILVEIRA SANTOS, F.; DE ARAÚJO, B. B.; CERCENA, R.; BRONDANI, D.; ZAPP, E.; GONÇALVES, P. F. B.; RODEMBUSCH, F. S.; DAL-BÓ, A. G. Synthesis of a 5-carboxy indole-based spiropyran fluorophore: Thermal, electrochemical, photophysical and bovine serum albumin interaction investigations. **Chemosensors**, vol. 8, no. 2, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/CHEMOSENSORS8020031>.

DAPSON, R. W. The history, chemistry and modes of action of carmine and related dyes. **Biotechnic and Histochemistry**, vol. 82, no. 4–5, p. 173–187, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10520290701704188>.

DAPSON, Richard W. A method for determining identity and relative purity of carmine, carminic acid and aminocarminic acid. *Biotechnic and Histochemistry*, vol. 80, no. 5–6, p. 201–205, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/10520290500485781>.

DE CASTRO, F.S.; BRANDÃO, L. C. L.; SILVA-FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Through alizarin-hectorite pigments: Influence of organofunctionalization on fading. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 587, p. 124323, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124323>.

DE FREITAS, C. F.; ESTEVÃO, B. M.; PELLOSI, D. S.; SCARMINIO, I. S.; CAETANO, W.; HIOKA, N.; BATISTELA, V. R. Chemical equilibria of Eosin Y and its synthetic ester derivatives in non-ionic and ionic micellar environments. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 327, p. 114794, 2021. DOI Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167732220370367>.

DE QUEIROGA, L. N. F.; FRANÇA, D. B.; RODRIGUES, F.; SANTOS, I. M.G.; FONSECA, M.G.; JABER, M.. Functionalized bentonites for dye adsorption: Depollution and production of new pigments. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 7, no. 5, p. 103333, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103333>.

DHASARATHAN, R.; KAVITHA, B.; ASWATHAMAN, H.; SENTHILKUMAR, N.; RANI, S. Electrochemical sensors of food colorant – Eosin Y dye on carbon nanomaterials modified glassy carbon electrode. **Materials Today: Proceedings**, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.08.150>.

DIACU, E. Colors: Properties and Determination of Synthetic Pigments. Em: **Encyclopedia of Food and Health**. Elsevier Ltd. p. 284-290, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00191-4>.

DONG, J.; WANG, Q.; ZHANG, Y.; ZHU, Z.; XU, X.; ZHANG, J.; WANG, A.. Colorful superamphiphobic coatings with low sliding angles and high durability based on natural nanorods. **ACS Applied Materials and Interfaces**, vol. 9, no. 2, p. 1941–1952, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acsami.6b13539>.

DONKIN, R A. The Insect Dyes of Western and West-Central Asia. *Anthropos*, vol. 72, no. 5/6, p. 847–880, 1977. Disponível em: <http://www.jstor.org/stable/40459185>.

DOS SANTOS, C.; BRUM, L. F. W.; VASCONCELOS, R. F.; VELHO, S. K.; DOS SANTOS, J. H. Z. Color and fastness of natural dyes encapsulated by a sol-gel process for dyeing natural and synthetic fibers. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, vol. 86, no. 2, p. 351–364, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-018-4631-0>.

DUQUE-REDONDO, E.; MANZANO, H.; EPELDE-ELEZCANO, N.; MARTÍNEZ-MARTÍNEZ, V.; LÓPEZ-ARBELOA, I. Molecular forces governing shear and tensile failure in clay-dye hybrid materials. **Chemistry of Materials**, vol. 26, no. 15, p. 4338–4345, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm500661d>.

EMMERICH, K. Full Characterization of Smectites. Em: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science*. Elsevier, Amsterdam, *Developments in Clay Science*, vol 5 p. 451–490, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-098259-5.00015-9>.

ERCOLE, F.; DAVIS, T. P.; EVANS, R. A. Photo-responsive systems and biomaterials: Photochromic polymers, light-triggered self-assembly, surface modification, fluorescence modulation and beyond. **Polymer Chemistry**, vol. 1, no. 1, p. 37–54, 2010. Available at: <https://doi.org/10.1039/b9py00300b>.

ESPANTALEÓN, A. G.; NIETO, J. A.; FERNÁNDEZ, M.; MARSAL, A. Use of activated clays in the removal of dyes and surfactants from tannery waste waters. **Applied Clay Science**, vol. 24, no. 1–2, p. 105–110, 2003. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(03\)00153-4](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(03)00153-4).

FEENEY, M. J; THOMAS, S. W. Tuning the Negative Photochromism of Water-Soluble Spiropyran Polymers. *Macromolecules*, vol. 51, p. 8027–8037, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01915>.

FERNANDES, F. M.; BARADARI, H.; SANCHEZ, C. Integrative strategies to hybrid lamellar compounds: An integration challenge. **Applied Clay Science**, vol. 100, no. C, p. 2–21, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2014.05.013>.

FERREIRA-NETO, E. P.; ULLAH, S.; DE CARVALHO, F.L.S.; DE SOUZA, A. L.; DE OLIVEIRA, M.; SCHNEIDER, J. F.; MASCARENHAS, Y. P.; JORGE, A. M.; RODRIGUES-FILHO, U.P. Preparation, characterization and photochromic behavior of phosphotungstic acid-ormosil nanocomposites. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 153, p. 410–421, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2015.01.035>.

FLOREA, L.; HENNART, A.; DIAMOND, D.; BENITO-LOPEZ, F.. Synthesis and characterisation of spiropyran-polymer brushes in micro-capillaries: Towards an integrated optical sensor for continuous flow analysis. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, vol. 175, p. 92–99, 2012. DOI 10.1016/j.snb.2011.12.055. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2011.12.055>.

FÖLDEVÁRI, M. **Handbook of the thermogravimetric system of minerals and its use in geological practice**. vol. 56, p. 76-81, 2011. Disponível em: <http://www.akademiai.com/openurl.asp?genre=article&id=doi:10.1556/CEuGeol.56.2013.4.6>.

FOURNIER, F.; DE VIGUERIE, L.; BALME, S.; JANOT, J. M.; WALTER, P.; JABER, M. Physico-chemical characterization of lake pigments based on montmorillonite and carminic acid. **Applied Clay Science**, vol. 130, p. 12–17, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.01.046>.

FRANÇA, D. B.; TRIGUEIRO, P.; SILVA FILHO, E. C.; FONSECA, M. G.; JABER, M. Monitoring diclofenac adsorption by organophilic alkylpyridinium bentonites. **Chemosphere**, vol. 242, p. 125109, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.125109>.

FU, S.; XU, C.; DU, C.; TIAN, A.; ZHANG, M.. Encapsulation of C.I. Pigment blue 15:3 using a polymerizable dispersant via emulsion polymerization. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 384, no. 1–3, p. 68–74, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2011.03.009>.

FUNASAKO, Y.; OKADA, H.; INOKUCHI, M. Photochromic Ionic Liquids Containing Cationic Spiropyran. vol. 3, no.1, p.28-30, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/cptc.201800197>.

FURRER, G.; LUDWIG, C.; SCHINDLER, P. W. On the chemistry of the Keggin Al13 polymer. I. Acid-base properties. **Journal of Colloid And Interface Science**, vol. 149, no. 1, p. 56–67, 1992. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0021-9797\(92\)90391-X](https://doi.org/10.1016/0021-9797(92)90391-X).

GALIMOV, D. I.; TUKTAROV, A. R.; SABIROV, Denis Sh.; KHUZIN, Artur A.; DZHEMILEV, Usein M. Reversible luminescence switching of a photochromic fullerene[60]-containing spiropyran. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, vol. 375, p. 64–70, 2019. Disponível em: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1010603018316228>.

GAO, K.; CHANG, Q.; WANG, B.; ZHOU, N.; QING, T. Synthetic magnesium silicate hydroxide nanoparticles coated with carbonaceous shell in subcritical water condition. **Applied Surface Science**, vol. 450, p. 312–317, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.04.139>.

GEBRETSADIK, F. B.; RUIZ-MARTINEZ, J.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y. Glycidol hydrogenolysis on a cheap mesoporous acid saponite supported Ni catalyst as alternative approach to 1,3-propanediol synthesis. **Applied Catalysis A: General**, vol. 538, p. 91–98, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2017.03.018>.

GELDOF, M.; PROAÑO GAIBOR, A.N.; LIGTERINK, F.; HENDRIKS, E.; KIRCHNER, Eric. Reconstructing Van Gogh's palette to determine the optical characteristics of his paints. **Heritage Science**, vol. 6, no. 1, p. 1–20, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s40494-018-0181-6>.

GERKMAN, M. A.; YUAN, S.; DUAN, P.; TAUFAN, J.; SCHMIDT-ROHR, K.; HAN, G. D. Phase transition of spiropyrans: Impact of isomerization dynamics at high temperatures. **Chemical Communications**, vol. 55, no. 41, p. 5813–5816, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9cc02141h>.

GIL, A.; SANTAMARÍA, L.; KORILI, S.A.; VICENTE, M.A.; BARBOSA, L.V.; DE SOUZA, S.D.; MARÇAL, L.; DE FARIA, E.H.; CIUFFI, K.J. A review of organic-inorganic hybrid clay based adsorbents for contaminants removal: synthesis, perspectives and applications. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol. 9, no. 5, p. 105808, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105808>.

GIL, A.; KORILI, S. A.; TRUJILLANO, R.; VICENTE, M. A. A review on characterization of pillared clays by specific techniques. *Applied Clay Science*, vol. 53, no. 2, p. 97–105, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.09.018>.

GIULIANI, A.; CERRETANI, L.; CICHELLI, A. Colors: Properties and Determination of Natural Pigments. Em: **Encyclopedia of Food and Health**. Elsevier Ltd. p. 273-283, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00189-6>.

GIUSTETTO, R.; WAHYUDI, O. Sorption of red dyes on palygorskite: Synthesis and stability of red/purple Mayan nanocomposites. **Microporous and Mesoporous Materials**, vol. 142, no. 1, p. 221–235, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.12.004>.

GIUSTETTO, R.; WAHYUDI, O.; CORAZZARI, I.; TURCI, F. Chemical stability and dehydration behavior of a sepiolite/indigo Maya Blue pigment. *Applied Clay Science*, vol. 52, no. 1–2, p. 41–50, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2011.01.027>.

GLATSTEIN, D. A.; FRANCISCA, F. M. Influence of pH and ionic strength on Cd, Cu and Pb removal from water by adsorption in Na-bentonite. **Applied Clay Science**, vol. 118, p. 61–67, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.09.003>.

GONÇALVES, J. L.S.; VALANDRO, S. R.; POLI, A. L.; SCHMITT, C. C. Influence of clay minerals on curcumin properties: Stability and singlet oxygen generation. **Journal of Molecular Structure**, vol. 1143, p. 1–7, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.molstruc.2017.04.073>.

GONZÁLEZ, M., MÉNDEZ, J., CARNERO, A., LOBO, M. G., & AFONSO, A. Optimizing Conditions for the Extraction of Pigments in Cochineals (*Dactylopius coccus* Costa) Using Response. **J Agric Food Chem**. vol.50, no.24, p. 6968–6974, 2002. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jf025756r>

GOSWAMI, M.; DAS, A. M.. Synthesis and characterization of a biodegradable Cellulose acetate-montmorillonite composite for effective adsorption of Eosin Y. *Carbohydrate Polymers*, vol. 206, p. 863–872, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.040>.

GUGLIELMETTI, R. Spiropyrans and Related Compounds. Em: **Photochromism**, p. 855-878; Elsevier B.V., 2003. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-044451322-9/50027-0>.

GUILLERMIN, D.; DEBROISE, T.; TRIGUEIRO, P.; DE VIGUERIE, L.; RIGAUD, B.; MORLET-SAVARY, F.; BALME, S.; JANOT, J. M.; TIELENS, F.; MICHOT, L.; LALEVEE, J.; WALTER, P.; JABER, M. New pigments based on carminic acid and

smectites: A molecular investigation. **Dyes and Pigments**, vol. 160, p. 971–982, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.07.021>.

GURSES, A.; AÇIKYILDIZ, M.; GÜNEŞ, K.; GÜRSER, M. Their Structure and Properties. Em: **Dyes and Pigments**. SpringerBriefs in Molecular Science. Springer, Cham. p.13–29, 2016. Disponível em: https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_22016. p. 13–29. https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_2.

HAKEIM, O. A.; ARAFA, A. A.; ZAHARAN, M. K.; ABDOL, L. A.W. UV-curable encapsulation of surface-Modified organic pigments for inkjet printing of textiles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 447, p. 172–182, 2014. DOI 10.1016/j.colsurfa.2014.01.075. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2014.01.075>.

HASEGAWA, I.; TAKAYAMA, T.; NAITO, S. Inorganic–Organic Hybrids Produced From tetraethoxysilane And 2-Hydroxybenzyl Alcohol As Studied by Solid-State ^{13}C And ^{29}Si Nmr Spectroscopy. **Materials Research Bulletin**, vol. 34, no. 1, p. 63–70, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.

HAZEBROUCQ, S.; LABAT, F.; LINCOT, D.; ADAMO, C. Theoretical insights on the electronic properties of eosin Y, an organic dye for photovoltaic applications. **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 112, no. 31, p. 7264–7270, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/jp8011624>.

HE, H.; TAO, Q.; ZHU, J.; YUAN, P.; SHEN, W.; YANG, S. Silylation of clay mineral surfaces. **Applied Clay Science**, vol. 71, p. 15–20, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2012.09.028>.

HELMY, S.; READ DE ALANIZ, J. Photochromic and Thermochromic Heterocycles. Em: SCRIVEN, E. F.V.; RAMSDEN, C. A. Advances in Heterocyclic Chemistry, **Academic Press**, Vol. 117, p. 131–177, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/bs.aihch.2015.05.003>.

HU, Y. H.; WEI, W. Dye-Sensitized Materials. Em: DINCER, I. **Comprehensive Energy Systems**, Elsevier, vol 5, p. 150–181, 2018. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-809597-3.00216-9>.

IANNUCCELLI, V.; MARETTI, E.; BELLINI, A.; MAFERRARI, D.; ORI, G.; MONTORSI, M.; BONDI, M.; TRUZZI, E.; LEO, E. Applied Clay Science Organo-modified bentonite for gentamicin topical application : Interlayer structure and in vivo skin permeation. **Applied Clay Science**, vol. 158, p. 158–168, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.03.029>.

IRIE, M.; FUKAMINATO, T.; MATSUDA, K.; KOBATAKE, S. Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators. **Chemical Reviews**, vol. 114, no. 24, p. 12174–12277, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cr500249p>.

JABER, M.; KOMARNENI, S.; ZHOU, C. H. Synthesis of clay minerals. Em: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), **Handbook of Clay Science**. Elsevier, Amsterdam, Developments in Clay Science, vol 5 p. 223–241, 2013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00009-2>.

JABER, M.; MIÉHÉ-BRENDLÉ, Jocelyne. Influence du milieu de synthèse sur la

cristallisation de saponite: Proposition de mécanisme réactionnel en milieux acide et basique. **Comptes Rendus Chimie**, vol. 8, no. 2, p. 229–234, 2005. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2004.10.025>.

JIANG, F.; CHEN, S.; CAO, Z.; WANG, G. Reversible luminescence switching of a photochromic fullerene[60]-containing spiropyran. **Polymer**, vol. 83, p. 85–91, 2016. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2015.12.027>.

JOSE, S.; JOSHY, D.; NARENDRANATH, S. B.; PERIYAT, P. Recent advances in infrared reflective inorganic pigments. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, vol. 194, p. 7–27, 2019. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2019.01.037>.

JOZWIAKOWSKI, M.J.; CONNORS, K. A. Studies on Adsorptiochromism II: Diffuse Reflectance Spectroscopy of Adsorptiochromic Spiropyrans Adsorbed to Some Pharmaceutically Useful Solids. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, vol. 77, no. 3, p. 241–246, 1988. Disponible em: <https://doi.org/10.3390/ma14112943>.

KAREWICZ, A.; MACHOWSKA, A.; KASPRZYK, M.; LEDWÓJCIK, G. Application of halloysite nanotubes in cancer therapy—A review. **Materials**, vol. 14, no. 11, 2021. Disponible em: <https://doi.org/10.3390/ma14112943>.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z.H.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, vol. 256, p. 395–407, 2018. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.02.034>.

KENNE DEDZO, G.; RIGOLET, S.; JOSIEN, L.; NGAMENI, E.; DZENE, L. Functionalization of synthetic saponite: Identification of grafting sites and application for anions sequestration. **Applied Surface Science**, vol. 567, p. 150911, 2021. Disponible em: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150911>.

KEUM, S.; CHOI, Y.; LEE, M.; KIM, S. Synthesis and properties of thermo- and photochromic bisindolinobenzospiropyrans linked by thio- and carbonyl groups. vol. 50, p. 171–176, 2001. Available at:

KEUM, S. R.; AHN, S. M.; ROH, S.J.; MA, S. Y. The synthesis and spectroscopic properties of novel, photochromic indolinobenzospiropyran-based homopolymers prepared via ring-opening metathesis polymerization. **Dyes and Pigments**, vol. 86, no. 1, p. 74–80, 2010. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2009.12.002>.

KEUM, S.R.; ROH, H. J.; CHOI, Y. K.; LIM, S. S.; KIM, S. H.; KOH, K. Complete ¹H and ¹³C NMR spectral assignment of symmetric and asymmetric bis-spiropyran derivatives. **Magnetic Resonance in Chemistry**, vol. 43, no. 10, p. 873–876, 2005. Disponible em: <https://doi.org/10.1002/mrc.1640>.

KHANSILI, N.; MURALI KRISHNA, P. Sensitive Metal Oxide-Clay Nanocomposite Colorimetric Sensor Development for Aflatoxin Detection in Foods: Corn and Almond. **ACS Omega**, vol. 6, no. 23, p. 14911–14925, 2021. DOI 10.1021/acsomega.1c00750. Disponible em: <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00750>.

KINASHI, K.; SUZUKI, T.; YASUNAGA, H.; TSUCHIDA, H.; SAKAI, W.; TSUTSUMI, N.; YAMANE, H. Carrier-assisted dyeing of poly(L-lactic acid) fibers with dispersed photochromic spiropyran dyes. **Dyes and Pigments**, vol. 145, p. 444–450, 2017. Disponible em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.06.040>.

- KIRCHNER, E.; VAN DER LANS, I.; LIGTERINK, F.; GELDOF, M.; MEGENS, L.; MEEDENDORP, T.; PILZ, K.; HENDRIKS, E. Digitally reconstructing Van Gogh's Field with Irises near Arles part 3: Determining the original colors. **Color Research and Application**, vol. 43, no. 3, p. 311–327, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/col.22197>.
- KLAJN, R. Spiropyran-based dynamic materials. *Chem. Soc. Rev*, vol. 43, no. 1, p. 148–184, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3cs60181a>.
- KLOPROGGE, J. T.; KOMARNENI, S.; AMONETTE, J. E. Synthesis of smectite clay minerals: A critical review. **Clays and Clay Minerals**, vol. 47, no. 5, p. 529–554, 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/CCMN.1999.0470501>.
- KOKALJ, D.; ZLATIĆ, E.; CIGIĆ, B.; VIDRIH, R. Postharvest light-emitting diode irradiation of sweet cherries (*Prunus avium* L.) promotes accumulation of anthocyanins. **Postharvest Biology and Technology**, vol. 148, no. July 2018, p. 192–199, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.postharvbio.2018.11.011>.
- KOOLI, F.; JONES, W. Systematic Comparison of a Saponite Clay Pillared with Al and Zr Metal Oxides. **Chemistry of Materials**, vol. 9, no. 12, p. 2913–2920, 1997. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/cm970254s>.
- KOOLI, F.; LIU, Y.; ABOUDI, M.; RAKASS, S.; HASSANI, H. O.; IBRAHIM, S. M.; AL-FAZE, R. Application of organo-magadiites for the removal of eosin dye from aqueous solutions: Thermal treatment and regeneration. **Molecules**, vol. 23, no. 9, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/molecules23092280>.
- KORTEKAAS, L.; BROWNE, W. R. The evolution of spiropyran: Fundamentals and progress of an extraordinarily versatile photochrome. **Chemical Society Reviews**, vol. 48, no. 12, p. 3406–3424, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c9cs00203k>.
- KULČAR, R.; FRIŠKOVEC, M.; HAUPTMAN, N.; VESEL, A.; GUNDE, M. K. Colorimetric properties of reversible thermochromic printing inks. **Dyes and Pigments**, vol. 86, no. 3, p. 271–277, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2010.01.014>.
- KUNKELY, H.; VOGLER, A. Absorption and luminescence spectra of cochineal. **Inorganic Chemistry Communications**, vol. 14, no. 7, p. 1153–1155, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.inoche.2011.04.011>.
- LAGALY, G.; OGAWA, M.; DÉKÁNY, I. Clay mineral-organic interactions. Em: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), Handbook of Clay Science. Elsevier, Amsterdam, **Developments in Clay Science**, vol 5 p. 435-505, 2013 <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-098258-8.00015-8>.
- LAKMALI, U G R.; HETTIARACHCHI, C. V. Pseudo crystalline state thermochromic and reverse-photochromic reactivity of spiroidolinobenzopyran upon encapsulation into Zn-MOF-74. **Cryst.Eng.Comm**, vol. 17, no. 45, p. 8607–8611, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5CE01639H>.
- LATTHE, S. S.; HIRASHIMA, H.; RAO, A. V. TEOS based water repellent silica films obtained by a co-precursor sol-gel method. **Smart Materials and Structures**, vol. 18, no. 9, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1088/0964-1726/18/9/095017>.
- LEE, C. Y.; HU, C. H.; CHENG, S. L.; CHU, C. C.; HSIAO, V. K.S. Reversible photoluminescence in spiropyran-modified porous silicon. *Journal of Luminescence*, vol. 159,

p. 246–250, 2014. DOI 10.1016/j.jlumin.2014.11.021. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.11.021>.

LEITCH, C. S.; LEITCH, A. E.; TIDMAN, M. J. Quantitative evaluation of dermatological antiseptics. *Clinical and Experimental Dermatology*, vol. 40, no. 8, p. 912–915, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/ced.12745>.

LENCIONE, D.; GEHLEN, M. H.; TRUJILLO, L. N.; LEITAO, R. C.F.; ALBUQUERQUE, R. Q. The spatial distribution of the photostability of thionine in zeolite L nanochannels investigated by Photobleaching Lifetime Imaging Microscopy. *Photochemical and Photobiological Sciences*, vol. 15, no. 3, p. 398–404, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5pp00418g>.

LEWIS, D M. The chemistry of reactive dyes and their application processes. Em: CLARK, M B T - **Handbook of Textile and Industrial Dyeing** . Woodhead Publishing Series in Textiles. Woodhead Publishing, vol. 1, p. 303–364, 2011. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978184569695550009X>.

LI, M.; ZHANG, Q.; ZHOU, Y. N.; ZHU, Shiping. Let spiropyran help polymers feel force! **Progress in Polymer Science**, vol. 79, p. 26–39, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.11.001>.

LI, S.; DING, J.; MU, B.; WANG, X.; KANG, Y.; WANG, A. Acid/base reversible allochroic anthocyanin/palygorskite hybrid pigments: Preparation, stability and potential applications. **Dyes and Pigments**, vol. 171, p. 107738, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107738>.

LI, S.; MU, B.; WANG, X.; WANG, A. Recent researches on natural pigments stabilized by clay minerals: A review. **Dyes and Pigments**, vol. 190, p. 109322, 2021. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109322>.

LIU, J.; YIN, S.; WANG, H.; LI, H.; NI, G. A visible light promoted O-glycosylation with glycosyl trichloroacetimidates using eosin Y as an organo photoacid. **Carbohydrate Research**, vol. 490, p. 107963, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carres.2020.107963>.

LU, Y.; DONG, W.; WANG, W.; DING, J.; WANG, Q.; HUI, A.; WANG, A. Optimal Synthesis of Environment-Friendly Iron Red Pigment from Natural Nanostructured Clay Minerals. **Nanomaterials**, vol. 8, no. 11, p. 925, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/nano8110925>.

MA, Z. L.; WEI, H. M.; LI, C. C.; YANG, P. F. Silica sol-gel anchoring on aluminum pigments surface for corrosion protection based on aluminum oxidized by copper ammonia complex ion. *Dyes and Pigments*, vol. 113, p. 730–736, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.10.012>.

MADEJOVÁ, J. FTIR techniques in clay mineral studies. *Vibrational Spectroscopy*, vol. 31, no. 1, p. 1–10, 2003. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(02\)00065-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(02)00065-6).

MAHMOODI, A.; EBRAHIMI, M.; KHOSRAVI, A.; EIVAZ MOHAMMADLOO, H. A hybrid dye-clay nano-pigment: Synthesis, characterization and application in organic coatings. **Dyes and Pigments**, vol. 147, p. 234–240, 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.08.009>.

MANSOUR, R. Natural dyes and pigments: Extraction and applications. **Handbook of Renewable Materials for Coloration and Finishing**, p. 75–102, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781119407850.ch5>.

MARZEC, A.; SZADKOWSKI, B.; ROGOWSKI, J.; MANIUKIEWICZ, W.; KOZANECKI, M.; MOSZYŃSKI, D.; ZABORSKI, M. Characterization and properties of new color-tunable hybrid pigments based on layered double hydroxides (LDH) and 1,2-dihydroxyanthraquinone dye. **Journal of industrial and Engineering Chemistry**, vol. 70, p. 427–438, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.11.005>.

MICÓ-VICENT, B.; JORDÁN, J.; PERALES, E.; MARTÍNEZ-VERDÚ, F. M.; CASES, F. Finding the additives incorporation moment in hybrid natural pigments synthesis to improve bioresin properties. **Coatings**, vol. 9, no. 1, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/coatings9010034>.

MICÓ-VICENT, B.; MARTÍNEZ-VERDÚ, F. M.; NOVIKOV, A.; STAVITSKAYA, A.; VINOKUROV, V.; ROZHINA, E.; FAKHRULLIN, R.; YENDLURI, R.; LVOV, Y. Stabilized Dye–Pigment Formulations with Platy and Tubular Nanoclays. **Advanced Functional Materials**, vol. 28, no. 27, p. 1–9, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/adfm.201703553>.

MODABBERI, S.; NAMAYANDEH, A.; LÓPEZ-GALINDO, A.; VISERAS, C.; SETTI, M.; RANJBARAN, Mohsen. **Applied Clay Science**. Characterization of Iranian bentonites to be used as pharmaceutical materials. *Applied Clay Science*, vol. 116–117, p. 193–201, 2015. DOI 10.1016/j.clay.2015.03.013. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.03.013>.

MOMMA, K.; IZUMI, F. {it VESTA3} for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. **Journal of Applied Crystallography**, vol. 44, no. 6, p. 1272–1276, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/S0021889811038970>.

MONDRAGÓN, M. A.; HERNÁNDEZ-PADRÓN, G.; SOLÍS, C.; DEL REAL, A.; TRESPALACIOS-QUIJANO, R.; JIMÉNEZ-MU, C.; VIRAMONTES-ANZURES, C. Multianalytical characterization of pigments from rock paintings in Guanajuato, Central México. **Journal of Archaeological Science: Reports**, vol. 26, p. 101912, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jasrep.2019.101912>.

MORIMOTO, K.; TAMURA, K.; IYI, N.; YE, J.; YAMADA, H. Adsorption and photodegradation properties of anionic dyes by layered double hydroxides. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, vol. 72, no. 9, p. 1037–1045, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpcs.2011.05.018>.

MOUJAHID, El M.; LAHKALE, R.; OUASSIF, H.; BOURAGBA, F. Z.; ELHATIMI, W. New organic dye/anionic clay hybrid pigments: Preparation, optical properties and structural stability. **Dyes and Pigments**, vol. 162, p. 998–1004, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.11.021>.

MRAD, I.; GHORBEL, A.; TICHIT, D.; LAMBERT, Jean François. Optimisation of the preparation of an Al-pillared clay: Thermal stability and surface acidity. **Applied Clay Science**, vol. 12, no. 4, p. 349–364, 1997. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(97\)00018-5](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(97)00018-5).

MUNIR, S.; SHAH, S. M.; HUSSAIN, H.; SIDDIQ, M. Adsorption of porphyrin and carminic acid on TiO₂ nanoparticles: A photo-active nano-hybrid material for hybrid bulk heterojunction solar cells. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, vol.

153, p. 397–404, 2015. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2015.10.029>.

NAJAFI, H.; FARAJFAED, S.; ZOLGHARNIAN, S.; MOSAVI MIRAK, Seyed Heydar; ASASIAN-KOLUR, N.; SHARIFIAN, S. A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. **Process Safety and Environmental Protection**, vol. 147, p. 8–36, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.028>.

NAJAFI, H.; FARAJFAED, S.; ZOLGHARNIAN, S.; et al. A comprehensive study on modified-pillared clays as an adsorbent in wastewater treatment processes. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 147, p. 8–36, 2021. Institution of Chemical Engineers. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.028>.

NANAN, S.; KHUMCHOO, N.; INTACHAI, S.; KHAORAPAPONG, N. A hybrid of hexakis(hexyloxy) triphenylene and synthetic saponite. **Applied Clay Science**, v. 114, p. 407–411, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.05.033>.

NEUGEBAUER, W.; SESSA, C.; STEUER, C.; ALLSCHER, T.; STEGE, H. Naphthol Green – a forgotten artists' pigment of the early 20th century. History, chemistry and analytical identification. **Journal of Cultural Heritage**, v. 36, p. 153–165, 2019. Elsevier Masson SAS. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.culher.2018.08.008>.

NGULUBE, T.; GUMBO, J. R.; MASINDI, V.; MAITY, A. An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review. **Journal of Environmental Management**, v. 191, p. 35–57, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.031>.

NIKFAR, S.; JABERIDOOST, M. **Dyes and Colorants**. Third Edit ed. Elsevier, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00602-3>.

NONES, JANAÍNA; NONES, JADER; POLI, A.; et al. Organophilic treatments of bentonite increase the adsorption of aflatoxin B1 and protect stem cells against cellular damage. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 145, p. 555–561, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfb.2016.05.061>.

OGAWA, M.; TAKEE, R.; OKABE, Y.; SEKI, Y. Bio-geo hybrid pigment; clay-anthocyanin complex which changes color depending on the atmosphere. **Dyes and Pigments**, v. 139, p. 561–565, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.12.054>.

ORDOUDI, S. A.; STAIKIDOU, C.; KYRIAKOUDI, A.; TSIMIDOU, M. Z. A stepwise approach for the detection of carminic acid in saffron with regard to religious food certification. **Food Chemistry**, v. 267, n. 75470, p. 410–419, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.04.096>.

P. BAMFIELD. *Chromic Phenomena : Technological Applications of Colour Chemistry* Royal Society of Chemistry. **Royal Society of Chemistry**, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3ra43922d>.

PARDO, R.; ZAYAT, M.; LEVY, D. Hybrid materials themed issue Photochromic organic – inorganic hybrid materials, **Chem. Soc. Rev** n. 40, p. 672–687, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c0cs00065e>.

PATEL, B. H. **Natural dyes**. Woodhead Publishing Limited, 2011. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1533/9780857093974.2.395>.

- PEREIRA, F. A. R.; SOUSA, K. S.; CAVALCANTI, G. R. S.; et al. Green biosorbents based on chitosan-montmorillonite beads for anionic dye removal. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, vol.5, mo. 4, p. 3309-3318, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.06.032>
- PÉREZ-RAMÍREZ, E.; LIMA, E.; GUZMÁN, A. Natural betalains supported on γ -alumina: A wide family of stable pigments. **Dyes and Pigments**, v. 120, p. 161–168, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.03.040>.
- PÉREZ, E.; IBARRA, I. A.; GUZMÁN, A.; LIMA, E. Hybrid pigments resulting from several guest dyes onto γ -alumina host: A spectroscopic analysis. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 172, p. 174–181, 2017a. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2016.04.017>.
- PÉREZ, E.; IBARRA, I. A.; GUZMÁN, A.; LIMA, E. Hybrid pigments resulting from several guest dyes onto γ -alumina host: A spectroscopic analysis. **Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 172, p. 174–181, 2017b. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2016.04.017>.
- PINNAVAIA, T. J. Pillared Clays. **Pillared Clays. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering**, p.1–3, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1346/ccmn.1990.0380217>.
- PIROK, B. W. J.; KNIP, J.; VAN BOMMEL, M. R.; SCHOENMAKERS, P. J. Characterization of synthetic dyes by comprehensive two-dimensional liquid chromatography combining ion-exchange chromatography and fast ion-pair reversed-phase chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1436, p. 141–146, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.070>.
- PRIETO, O.; VICENTE, M. A.; ANGEL BAÑARES-MUÑOZ, M. **Study of the Porous Solids Obtained by Acid Treatment of a High Surface Area Saponite**. 1999. Disponível em: <https://doi.org/10.1023/A:1009657312123>
- DE QUEIROGA, L. N. F.; FRANÇA, D. B.; RODRIGUES, F.; et al. Functionalized bentonites for dye adsorption: Depollution and production of new pigments. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 7, n. 5, p. 103333, 2019. Elsevier. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103333>.
- QUEIROGA, L. N. F.; PEREIRA, M. B. B.; SILVA, L. S.; et al. Microwave bentonite silylation for dye removal: Influence of the solvent. **Applied Clay Science**, v. 168, n. November 2018, p. 478–487, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.027>
- RADER BOWERS, L. M.; SCHMIDTKE SOBECK, S. J. Impact of medium and ambient environment on the photodegradation of carmine in solution and paints. **Dyes and Pigments**, v. 127, p. 18–24, 2016. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.12.012>.
- RADU, A.; BYRNE, R.; ALHASHIMY, N.; et al. Spiropyran-based reversible, light-modulated sensing with reduced photofatigue. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 206, n. 2–3, p. 109–115, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2009.05.022>
- RAHMAN, H. Utilization of Eosin Dye As an Ion Pairing Agent for Determination of Pharmaceuticals: a Brief Review. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical**

Sciences, v. 9, n. 12, p. 1, 2017. Disponível em:
<https://doi.org/10.22159/ijpps.2017v9i12.21220>.

RASIMAS, J. P.; BLANCHARD, G. J. A study of the fluorescence and reorientation dynamics of carminic acid in primary alcohols. **Journal of Physical Chemistry**, v. 99, n. 29, p. 11333–11338, 1995. Disponível em : <https://doi.org/10.1021/j100029a006>.

RASMUSSEN, S. A.; KONGSTAD, K. T.; KHORSAND-JAMAL, P.; et al. On the biosynthetic origin of carminic acid. **Insect Biochemistry and Molecular Biology**, v. 96, n. July 2017, p. 51–61, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ibmb.2018.03.002>.

RIBEIRO, H. L.; OLIVEIRA, A. V. DE; BRITO, E. S. D.; et al. Stabilizing effect of montmorillonite on acerola juice anthocyanins. **Food Chemistry**, v. 245, n. July 2017, p. 966–973, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.11.076>.

RIOS, X.; MORIONES, P.; ECHEVERRÍA, J. C.; et al. Ethyl group as matrix modifier and inducer of ordered domains in hybrid xerogels synthesised in acidic media using ethyltriethoxysilane (ETEOS) and tetraethoxysilane (TEOS) as precursors. **Materials Chemistry and Physics**, v. 141, n. 1, p. 166–174, 2013. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.04.042>.

S. PETIT AND J. MADEJOVA. **Fourier Transform Infrared Spectroscopy**. 2^o ed. Elsevier Ltd., 2013. Disponível em: http://www.springerlink.com/index/10.1007/978-3-642-74065-7_7.

SABATINI, F.; EIS, E.; DEGANI, I.; et al. The issue of eosin fading: A combined spectroscopic and mass spectrometric approach applied to historical lakes. **Dyes and Pigments**, v. 180, n. April, p. 108436, 2020a. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108436>.

SABATINI, F.; EIS, E.; DEGANI, I.; et al. The issue of eosin fading: A combined spectroscopic and mass spectrometric approach applied to historical lakes. **Dyes and Pigments**, v. 180, p. 108436, 2020b. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720820300607>.

SAMUEI, S.; RAD, F. A.; REZVANI, Z. The influence of intercalated dye molecules shape and features on photostability and thermal stability between LDH layers. **Applied Clay Science**, v. 184, n. September 2019, p. 105388, 2020. Elsevier. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105388>.

SANCHEZ, C.; JULIÁN, B.; BELLEVILLE, P.; POPALL, M. Applications of hybrid organic-inorganic nanocomposites. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, n. 35–36, p. 3559–3592, 2005. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b509097k>.

SÁNCHEZ DEL RÍO, M.; MARTINETTO, P.; REYES-VALERIO, C.; DOORYHÉE, E.; SUÁREZ, M. Synthesis and acid resistance of Maya blue pigment. **Archaeometry**, v. 48, n. 1, p. 115–130, 2006. Disponível em : <https://doi.org/10.1111/j.1475-4754.2006.00246.x>.

DOS SANTOS, C.; BRUM, L. F. W.; DE FÁTIMA VASCONCELOS, R.; VELHO, S. K.; DOS SANTOS, J. H. Z. Color and fastness of natural dyes encapsulated by a sol-gel process for dyeing natural and synthetic fibers. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 86, n. 2, p. 351–364, 2018. Springer US. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/s10971-018-4631-0>.

- SANTOS, S. S. G.; FRANÇA, D. B.; CASTELLANO, L. R. C.; et al. Novel modified bentonites applied to the removal of an anionic azo-dye from aqueous solution. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 585, p. 124152, 2020. Disponível em: <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2019.124152>.
- SANTOS, S. S. G.; SILVA, H. R. M.; DE SOUZA, A. G.; et al. Silylation of leached-vermiculites following reaction with imidazole and copper sorption behavior. **Applied Clay Science**, v. 104, p. 286–294, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.11.042>.
- SARKAR, B.; RUSMIN, R.; UGOCHUKWU, U. C.; MUKHOPADHYAY, R.; MANJIAH, K. M. **Modified clay minerals for environmental applications**. Elsevier Inc., 2019. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-814617-0.00003-7>.
- SAWAI, H.; ORGEL, L. E. IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry. Compendium of Chemical Terminology Gold Book, 2014. **IUPAC Compendium of Chemical Terminology**, v. 97, n. 12, p. 3532–3, 1975. Disponível em: <http://goldbook.iupac.org/PDF/goldbook.pdf%5Cnhttp://goldbook.iupac.org/I03352.html%5Cnhttp://goldbook.iupac.org/I03352.html%5Cnhttp://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/1141584>.
- SCHOONHEYDT, R.; JOHNSTON, C. **Surface and interface chemistry of clay minerals**. 2^o ed. Elsevier Ltd., 2013. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572435205010032%5Cnhttp://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572435205010433%5Cnhttp://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572435205010202>.
- SEEBOTH, A.; LÖTZSCH, D.; RUHMANN, R. First example of a non-toxic thermochromic polymer material-based on a novel mechanism. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 1, n. 16, p. 2811–2816, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c3tc30094c>.
- SHAHID, M.; SHAHID-UL-ISLAM; MOHAMMAD, F. Recent advancements in natural dye applications: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 53, p. 310–331, 2013. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.03.031>.
- SHARMA, B.; CHHIBBER, R.; MEHTA, R. Curing studies and mechanical properties of glass fiber reinforced composites based on silanized clay minerals. **Applied Clay Science**, v. 138, p. 89–99, 2017. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.038>.
- SIDDALL, R. Mineral Pigments in Archaeology: Their Analysis and the Range of Available Materials. **Minerals**, v. 8, n. 5, p. 201, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/min8050201>.
- SILVA, G. T. M.; SILVA, C. P.; GEHLEN, M. H.; et al. Organic/inorganic hybrid pigments from flavylum cations and palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 162, n. June, p. 478–486, 2018a. Elsevier. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.002>.
- SILVA, G. T. M.; SILVA, C. P.; GEHLEN, M. H.; et al. Organic/inorganic hybrid pigments from flavylum cations and palygorskite. **Applied Clay Science**, v. 162, n. March, p. 478–486, 2018b. Elsevier. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.002>.
- SILVA, M.; GOMES, S.; FONSECA, M.; et al. Synthesis and characterization of a silylated Brazilian clay mineral surface. **Chemical Papers**, v. 68, n. 7, p. 950–958, 2014. Disponível em: <http://www.degruyter.com/view/j/chempap.2014.68.issue-7/s11696-013-0525-3/s11696->

013-0525-3.xml.

SILVI, S.; CONSTABLE, E. C.; HOUSECROFT, C. E.; et al. Photochemical switching of luminescence and singlet oxygen generation by chemical signal communication. **Chemical Communications**, n. 12, p. 1484–1486, 2009. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b900712a>

SLANÝ, M.; JANKOVIČ, Ľ.; MADEJOVÁ, J. Structural characterization of organo-montmorillonites prepared from a series of primary alkylamines salts: Mid-IR and near-IR study. **Applied Clay Science**, v. 176, n. April, p. 11–20, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.04.016>.

STEGER, S.; STEGE, H.; BRETZ, S.; HAHN, O. A complementary spectroscopic approach for the non-invasive in-situ identification of synthetic organic pigments in modern reverse paintings on glass (1913–1946). **Journal of Cultural Heritage**, p. 1–9, 2019. Elsevier Masson SAS. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.culher.2019.01.011>.

ŠURCA VUK, A.; FIR, M.; JEŠE, R.; VILČNIK, A.; OREL, B. Structural studies of sol-gel urea/polydimethylsiloxane barrier coatings and improvement of their corrosion inhibition by addition of various alkoxysilanes. **Progress in Organic Coatings**, v. 63, n. 1, p. 123–132, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.04.018>.

ŠVARA FABJAN, E.; OTONIČAR, M.; GABERŠČEK, M.; SEVER ŠKAPIN, A. Surface protection of an organic pigment based on a modification using a mixed-micelle system. **Dyes and Pigments**, v. 127, p. 100–109, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.12.016>.

TANG, P.; FENG, Y.; LI, D. Facile synthesis of multicolor organic-inorganic hybrid pigments based on layered double hydroxides. **Dyes and Pigments**, v. 104, p. 131–136, 2014. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.12.012>.

TANGARAJ, V.; JANOT, J.-M.; JABER, M.; BECHELANY, M.; BALME, S. Adsorption and photophysical properties of fluorescent dyes over montmorillonite and saponite modified by surfactant. **Chemosphere**, v. 184, p. 1355–1361, 2017. Elsevier Ltd. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.06.126>.

TAO, Q.; FANG, Y.; LI, T.; et al. Silylation of saponite with 3-aminopropyltriethoxysilane. **Applied Clay Science**, v. 132–133, p. 133–139, 2016. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.05.026>.

TEEPAKAKORN, A. P.; BUREEKAEW, S.; OGAWA, M. Adsorption-Induced Dye Stability of Cationic Dyes on Clay Nanosheets. **Langmuir**, v. 34, n. 46, p. 14069–14075, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02978>.

TEEPAKAKORN, A.; YAMAGUCHI, T.; OGAWA, M. The improved stability of molecular guests by the confinement into nanospaces. **Chemistry Letters**, v. 48, n. 5, p. 398–409, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1246/cl.181026>.

TEIXEIRA-NETO, Â. A.; IZUMI, C. M. S.; TEMPERINI, M. L. A.; FERREIRA, A. M. D. C.; CONSTANTINO, V. R. L. Hybrid materials based on smectite clays and nutraceutical anthocyanins from the Açaí fruit. **European Journal of Inorganic Chemistry**, n. 32, p. 5411–5420, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ejic.201200702>.

THENG, B. K. G. **Polymer-clay nanocomposites**. 2º ed. Elsevier B.V., 2012. . Disponível

em: <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53354-8.00007-4>.

THIEBAULT, T.; BRENDLÉ, J.; AUGÉ, G.; LIMOUSY, L. Cleaner Synthesis of Silylated Clay Minerals for the Durable Recovery of Ions (Co^{2+} and Sr^{2+}) from Aqueous Solutions. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 59, n. 5, p. 2104–2112, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06118>.

TIAN, G.; WANG, W.; MU, B.; WANG, Q.; WANG, A. Cost-efficient, vivid and stable red hybrid pigments derived from naturally available sepiolite and halloysite. **Ceramics International**, v. 43, n. 2, p. 1862–1869, 2017. Elsevier. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.10.145>.

TIAN, H.; FENG, Y. Next step of photochromic switches? **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 14, p. 1617–1622, 2008. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b713216f>.

TKACHENKO, O. P.; KUSTOV, L. M.; KAPUSTIN, G. I.; MISHIN, I. V.; KUPERMAN, A. Synthesis and acid-base properties of Mg-saponite. **Mendeleev Communications**, v. 27, n. 4, p. 407–409, 2017. Elsevier Srl. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.mencom.2017.07.031>.

TKACZYK, A.; MITROWSKA, K.; POSYNIK, A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. **Science of the Total Environment**, v. 717, p. 137222, 2020. Elsevier B.V. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>.

TOURNASSAT, C.; BOURG, I. C.; STEEFEL, C. I.; BERGAYA, F. Surface Properties of Clay Minerals. **Developments in Clay Science**, v. 6, p. 5–31, 2015. Disponível em: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081000274000012%5Cnhttp://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/B9780081000274000012>.

TRIGUEIRO, P.; PEREIRA, F. A. R.; GUILLERMIN, D.; et al. When anthraquinone dyes meet pillared montmorillonite: Stability or fading upon exposure to light? **Dyes and Pigments**, v. 159, n. June, p. 384–394, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.046>.

TRUJILLANO, R.; RICO, E.; VICENTE, M. A.; et al. Saponites containing divalent transition metal cations in octahedral positions — Exploration of synthesis possibilities using microwave radiation and NMR characterization. **Applied Clay Science**, v. 115, p. 24–29, 2015. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.023>.

VENKATESAN, S.; LIU, I. P.; LEE, Y. L. Highly efficient dye-sensitized solar cells based on poly(Vinylidene fluoride-co-hexafluoropropylene) and montmorillonite nanofiller-based composite electrolytes. **Journal of Oleo Science**, v. 69, n. 6, p. 539–547, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.5650/jos.ess19281>.

VENTURA, C.; THORNTON, P.; GIORDANI, S.; HEISE, A. Synthesis and photochemical properties of spiropyran graft and star polymers obtained by “click” chemistry. **Polymer Chemistry**, v. 5, n. 21, p. 6318–6324, 2014. Royal Society of Chemistry. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c4py00778f>.

VICENTE, I.; SALAGRE, P.; CESTEROS, Y.; MEDINA, F.; SUEIRAS, J. E. Microwave-assisted synthesis of saponite. **Applied Clay Science**, v. 48, n. 1–2, p. 26–31, 2010. Elsevier B.V. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2009.11.020>.

VIESSER, V. R.; DUCATI, L. C.; TORMENA, C. F.; AUTSCHBACH, J. The halogen effect on the ^{13}C NMR chemical shift in substituted benzenes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 20, n. 16, p. 11247–11259, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c8cp01249k>.

WANG, W.; KANG, Y.; WANG, A. Synthesis, characterization and swelling properties of guar gum-g-poly(sodium acrylate-co-styrene)/muscovite superabsorbent composites. **Science and technology of advanced materials**, v. 11, n. 2, p. 25006, 2010. Taylor & Francis. Disponível em: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27877334>.

WANG, W.; ZHEN, W.; BIAN, S.; XI, X. Structure and properties of quaternary fulvic acid-intercalated saponite/poly(lactic acid) nanocomposites. **Applied Clay Science**, v. 109–110, p. 136–142, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.02.033>.

WANG, X.; UFER, K.; KLEEBERG, R. Routine investigation of structural parameters of dioctahedral smectites by the Rietveld method. **Applied Clay Science**, v. 163, n. July, p. 257–264, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.07.011>.

WHELAN, J.; ABDALLAH, D.; WOJTYK, J.; BUNCEL, E. Micro-environmental fine-tuning of electronic and kinetic properties of photochromic dyes. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, n. 27, p. 5727–5735, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c0jm00585a>.

XIE, X.; MISTLBERGER, G.; BAKKER, E. Reversible photodynamic chloride-selective sensor based on photochromic spiropyran. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, n. 41, p. 16929–16932, 2012. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja307037z>.

XU, Z.; LI, S.; SHEN, Y.; CHEN, M.; SHAO, X. Spiropyran-azobenzene-DBU system as solvent indicator. **Tetrahedron Letters**, v. 59, n. 43, p. 3829–3832, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2018.07.025>.

YANG, S.; LIU, J.; CAO, Z.; et al. Fluorescent photochromic donor-acceptor Stenhouse adduct controlled by visible light. **Dyes and Pigments**, v. 148, p. 341–347, 2018. Elsevier Ltd. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.09.040>.

YU, B. S.; LIU, Y. Y. Improvement in phase purity and yield of hydrothermally synthesized smectite using Taguchi method. **Applied Clay Science**, v. 161, n. October 2017, p. 103–109, 2018. Elsevier. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.001>.

ZHANG, C.; HE, H.; TAO, Q.; JI, S.; LI, S.; MA, L.; SU, X.; ZHU, J.. Metal occupancy and its influence on thermal stability of synthetic saponites. **Applied Clay Science**, vol. 135, p. 282–288, 2017. DOI 10.1016/j.clay.2016.10.006. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.10.006>.

ZHANG, Di; ZHOU, C.H.; LIN, C.-X.; TONG, D.-S.; YU, W.-H. Synthesis of clay minerals. **Applied Clay Science journal**, vol. 50, p. 1–11, 2010a. DOI 10.1016/B978-0-08-098258-8.00009-2. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2010.06.019>.

ZHANG, M.; CHANG, L.; ZHAO, Y.; YU, Z. Fabrication, characterization and adsorption behavior of montmorillonite/polypyrrole nanocomposites for Eosin Y removal. **Polymer Bulletin**, vol. 75, no. 11, p. 4881–4899, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2303-4>.

ZHANG, Y.; ZHANG, J.; WANG, A. From Maya blue to biomimetic pigments: Durable

biomimetic pigments with self-cleaning property. **Journal of Materials Chemistry A**, vol. 4, no. 3, p. 901–907, 2016. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1039/C5TA09300G>.

ZHENG, J.-Z.; ZHOU, X.-P.; XIE, X.-L.; MAI, Y.-W. Silica hybrid particles with nanometre polymer shells and their influence on the toughening of polypropylene. **Nanoscale**, vol. 2, no. 10, p. 2269–2274, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/b9nr00344d>.

ZHOU, C. H.; ZHOU, Q.; WU, Q.; PETIT, S.; JIANG, X. C.; XIA, S. T.; LI, C. S.; YU, W. H. Modification, hybridization and applications of saponite: An overview. **Applied Clay Science**, vol. 168, no. April 2018, p. 136–154, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.002>.

ZHOU, Y.; LU, J.; ZHOU, Y.; LIU, Y. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. **Environmental Pollution**, vol. 252, p. 352–365, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.05.072>.

ZHU, M. Q.; ZHANG, G. F.; LI, C.; ALDRED, M. P.; CHANG, E.; DREZEK, R. A.; LI, A.D.Q. Reversible two-photon photoswitching and two-photon imaging of immunofunctionalized nanoparticles targeted to cancer cells. **Journal of the American Chemical Society**, vol. 133, no. 2, p. 365–372, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/ja106895k>.

ZHUANG, G.; JABER, M.; RODRIGUES, F.; RIGAUD, B.; WALTER, P.; ZHANG, Z. A new durable pigment with hydrophobic surface based on natural nanotubes and indigo: Interactions and stability. **Journal of Colloid and Interface Science**, vol. 552, p. 204–217, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.04.072>.

ZHUANG, G.; RODRIGUES, F.; ZHANG, Z.; FONSECA, M. G.; WALTER, P.; JABER, M. Dressing protective clothing: stabilizing alizarin/halloysite hybrid pigment and beyond. **Dyes and Pigments**, vol. 166, p. 32–41, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.03.006>