



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS



THIAGO FERNANDES BORGES

**FILMES DE HIDROXIPROPILCELULOSE-AZOBENZENO
PARA FORMAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE RELEVO EM GRADE**

São Carlos

2024

THIAGO FERNANDES BORGES

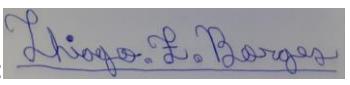
**FILMES DE HIDROXIPROPILCELULOSE-AZOBENZENO
PARA FORMAÇÃO DE SUPERFÍCIE DE RELEVO EM GRADE**

Monografia apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do título de Bacharel em Química com Habilitação: Tecnológica - Ênfase: Ambiental
Área de concentração: Química Orgânica
Orientadora: Prof^a. Dr^a. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule

São Carlos

2024

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Assinatura: 

Data: 28/10/2024

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo e à minha orientadora, Profa. Dra. Agnieszka Joanna Pawlicka Maule, pela valiosa oportunidade de desenvolvimento e pela orientação dedicada ao longo deste trabalho.

Também registro minha gratidão ao grupo de Fotônica, especialmente ao Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça, do Instituto de Física de São Carlos (IFSC), pela generosidade em me permitir utilizar o laser e as instalações de seu laboratório, o que foi fundamental para a realização deste projeto.

Estendo meus agradecimentos aos atuais e antigos membros do nosso grupo de pesquisa — João Ricardo V., Kaik S. O. Carvalho, Saddam Hussain e Willian R. Caliman — pelo suporte e pelas contribuições essenciais ao andamento do trabalho.

Por fim, sou profundamente grato à minha família e aos meus amigos por serem meu lar e fonte constante de apoio e acolhimento.

RESUMO

O presente trabalho apresenta um estudo sobre a formação de filmes a partir dos azobenzenos *acid yellow 9* (AY9), alaranjado de metila (AM), *disperse orange 3* (DO3) e *disperse red 1* (DR1), em combinação com o derivado de polímero natural hidroxipropilcelulose (HPC). Foram aplicados métodos espectroscópicos, como UV-Vis e FTIR, para realizar uma análise comparativa entre as diferentes amostras dos filmes. Durante a formação dos filmes, observou-se um deslocamento das bandas de UV-Vis em direção ao vermelho e mudanças nas bandas de hidroxila no FTIR, sugerindo interações intermoleculares e a presença de ligações de hidrogênio. A pesquisa também incluiu a avaliação da fotoindução cis-trans com refletores de LED e lasers, demonstrando alterações nas propriedades ópticas, especialmente nos filmes de HPC-DO3.

Palavras-chave: *acid yellow 9*, alaranjado de metila, azobenzeno, *disperse orange 3*, *disperse red 1*, hidroxipropilcelulose, superfície de relevo em grade.

ABSTRACT

The present work presents a study on the formation of films from the azobenzenes acid yellow 9 (AY9), methyl orange (AM), disperse orange 3 (DO3) and disperse red 1 (DR1) in combination with the natural polymer derivative hydroxypropyl cellulose (HPC). Spectroscopic methods, including UV-Vis and FTIR, were applied to perform a comparative analysis between different film samples. During film formation, a red shift in UV-Vis bands and changes in hydroxyl bands in FTIR were observed, suggesting intermolecular interactions and the presence of hydrogen bonding. The study also included an evaluation of cis-trans photoinduction using LED reflectors and lasers, demonstrating optical property changes, particularly in the HPC-DO3 films.

Keywords: acid yellow 9, methyl orange, azobenzene, disperse orange 3, disperse red 1, hydroxypropyl cellulose, surface relief grating.

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

| | |
|--------------|---|
| AFM | Microscopia de força atômica |
| AM | Alaranjado de metila |
| ATR | Refletância total atenuada |
| AY9 | <i>Acid yellow 9</i> |
| Azopolímeros | Polímeros sob interações com azobenzeno e seus derivados |
| DO3 | <i>Disperse orange 3</i> |
| DR1 | <i>Disperse red 1</i> |
| DHM | Microscopia holográfica digital |
| FTIR | Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier |
| HPC | Hidroxipropilcelulose |
| LED | Diodo emissor de luz (<i>light emitting diode</i>) |
| N=N | Ligaçāo dupla entre dois átomos de nitrogênio |
| RGB | Sistema de cores vermelho (<i>red</i>), verde (<i>green</i>) e azul (<i>blue</i>) |
| u.a | Unidades arbitrárias |
| UV | Luz ultravioleta |
| UV-Vis | Espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível |

LISTA DE SÍMBOLOS

| | |
|----------|----------------------------------|
| Δ | Interação térmica |
| E | Isomerização cis |
| $h\nu$ | Interação fotoquímica |
| n | Orbital molecular não-ligante |
| π | Orbital molecular pi ligante |
| π^* | Orbital molecular pi antiligante |
| T% | Transmitância |
| Tg | Temperatura de transição vítreia |
| Z | Isomerização trans |

SUMÁRIO

| | |
|---|-----------|
| 1. INTRODUÇÃO | 11 |
| 1.1. Azobenzeno..... | 11 |
| 1.2. Superfície de relevo em grade..... | 12 |
| 1.3. Azopolímeros..... | 13 |
| 1.4. Hidroxipropilcelulose | 15 |
| 1.5. Objetivo | 16 |
| 2. MATERIAL E MÉTODOS | 16 |
| 2.1. Materiais e reagentes..... | 16 |
| 2.2. Instrumentação | 16 |
| 2.3. Síntese dos azopolímeros..... | 17 |
| 2.4. Procedimentos instrumentais | 18 |
| 2.4.1. Concentração ideal | 18 |
| 2.4.2. FTIR-ATR | 18 |
| 2.4.3. UV-Vis..... | 19 |
| 2.4.4. Fotoindução por refletor de LED..... | 19 |
| 2.4.5. Fotoindução por laser..... | 20 |
| 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO..... | 20 |
| 3.1. Concentração ideal | 20 |
| 3.2. FTIR-ATR | 21 |
| 3.2.1. Alaranjado de metila (AM)..... | 21 |
| 3.2.2. Acid yellow 9 (AY9)..... | 22 |
| 3.2.3. Disperse orange 3 (DO3)..... | 23 |
| 3.2.4. Disperse red 1 (DR1) | 24 |
| 3.2.5. Análise comparativa dos espectros | 25 |
| 3.3. UV-Vis..... | 26 |
| 3.3.1. Alaranjado de metila (AM)..... | 26 |
| 3.3.2. Acid yellow 9 (AY9)..... | 27 |
| 3.3.3. Disperse orange 3 (DO3)..... | 28 |

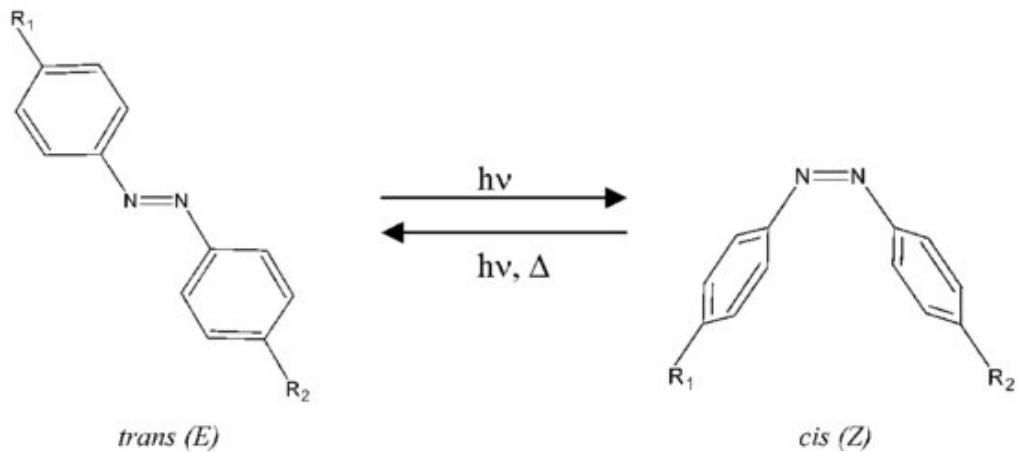
| | |
|--|----|
| 3.3.4. <i>Disperse red 1</i> (DR1) | 28 |
| 3.4. Fotoindução por refletor de LED..... | 29 |
| 3.4.1. Alaranjado de metila e <i>acid yellow 9</i> | 29 |
| 3.4.2. <i>Disperse orange 3</i> | 30 |
| 3.5. Fotoindução por laser..... | 31 |
| 3.5.1. Laser de He-Cd | 31 |
| 3.5.2. Laser Verdi-V10 | 32 |
| 3.5.2.1. HPC- <i>Disperse orange 3</i> (HPC-DO3) | 32 |
| 3.5.2.2. HPC- <i>Disperse red 1</i> (HPC-DR1)..... | 33 |
| 4. CONCLUSÃO E FUTUROS TRABALHOS..... | 34 |
| 5. REFERÊNCIAS..... | 35 |

1. INTRODUÇÃO

1.1. Azobenzeno

O azobenzeno e seus derivados são cromóforos compostos por dois anéis arila ligados por uma ligação dupla entre nitrogênios (-N=N-) [1, 2]. Desde a sua descoberta, esses compostos têm sido amplamente utilizados como corantes nas indústrias alimentícia, cosmética e têxtil, sob a nomenclatura de azocorantes, devido à variedade de cores que podem ser obtidas pela substituição de grupos nos seus anéis aromáticos [3, 4]. Contudo, anos após sua descoberta, foi identificada uma fotoisomerização reversível, da forma mais estável trans (E) para a forma cis (Z) [4]. Nos últimos anos, os derivados de azobenzenos têm sido amplamente estudados por suas propriedades fotoquímicas, que permitem movimentos fotoinduzidos por luz ultravioleta (UV), luz visível e calor (Figura 1), além de possibilitar o controle reversível das propriedades de diversos materiais [4, 5].

Figura 1 - Fotoisomerização reversível dos cromóforos baseados em azobenzeno, advindo do uso de uma interação fotoquímica ($h\nu$) e térmica (Δ)



Fonte: COJOCARIU; ROCHON, 2004 [5]

Esse processo de isomerização ocorre devido à excitação eletrônica de um elétron, promovendo-o do orbital ocupado mais alto, seja ele, não-ligante (n) ou orbital π , para um orbital π^* mais baixo desocupado [1, 5]. Além disso, um decaimento não radioativo dos estados excitados leva o sistema de volta ao estado fundamental trans, devido à sua menor energia, sendo essa a única configuração possível no relaxamento térmico [5, 6]. O relaxamento ocorre em uma escala que varia de segundos a horas, sendo mais lento que as conversões fotoquímicas que ocorrem em picosegundos [6]. Por fim, a isomerização pode ocorrer por quatro diferentes mecanismos - rotação, inversão, inversão conjugada e rotação seguida por inversão - levando a

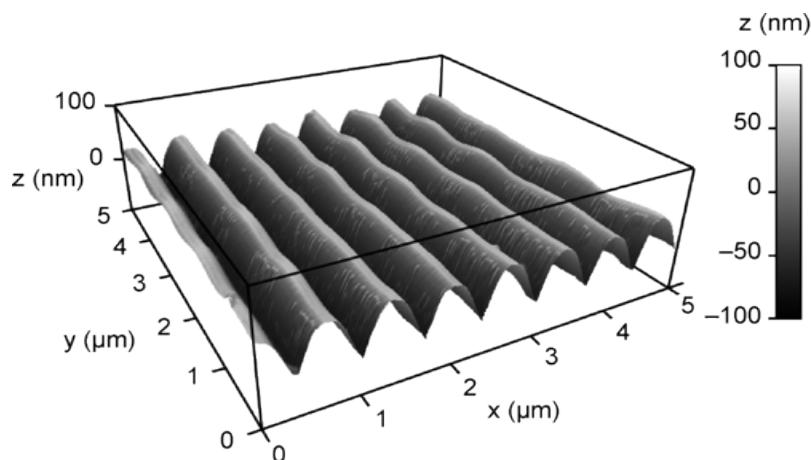
estado fotostacionário composto por ambos os isômeros, o que reflete a complexidade do processo de isomerização desses compostos [6].

Devido a essas características, as interações entre polímeros dopados com azobenzenos (azopolímeros) têm sido amplamente investigadas, principalmente pela capacidade dessas interações em induzir mudanças conformacionais reversíveis nas cadeias poliméricas, , o que, por sua vez, leva a variações macroscópicas nas propriedades físico-químicas do meio [5, 6]. Assim, essas mudanças permitem a formação de superfície de relevo em grade [7].

1.2. Superfície de relevo em grade

As superfícies de relevo em grade (SRG) são estruturas periódicas gravadas na superfície de um substrato, como apresentado na Figura 2 a partir da microscopia de força atômica (AFM). Suas dimensões são baseadas na ordem do comprimento de onda da luz na qual são fotoinduzidas, sendo descritas como ranhuras de ar retangulares simples, definidas por sua largura e profundidade, que são mutáveis para alterar as características de difração das luzes incidentes sobre elas [7, 8]. Contudo, a pesquisa sobre essa tecnologia é considerada recente, tendo seus dois primeiros estudos em 1995 relatando a formação de SRG em combinações de polímero e azobenzeno irradiados com um padrão de interferência de luz [9, 10].

Figura 2 - Microscopia de força atômica de um SRG inscrita num azopolímero por irradiação de luz senoidal



Fonte: YAGER; BARRETT, 2006, p. 9320-9326 [11]

O processo de formação de SRG é complexo e, embora seja um campo de pesquisa ativo, a compreensão da natureza fundamental da força motriz que o origina ainda é discutido [7, 11, 12]. Somente recentemente foi possível observar esse processo em tempo real, utilizando

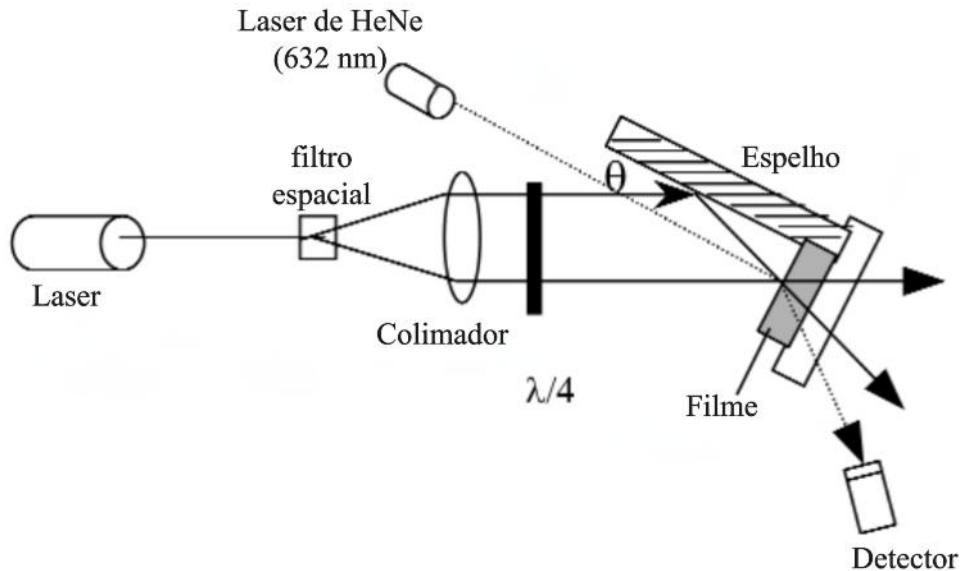
técnicas de microscopia holográfica digital (DHM) [13, 14]. Nessas observações, identificou-se um movimento de massa significativo nos polímeros dopados com azobenzeno durante a fotoindução, fenômeno que ocorre devido ao gradiente de pressão gerado pelos padrões de isomerização e pela luz interferente, o que possibilita a formação de SRG de maneira eficiente em azopolímeros [15].

1.3. Azopolímeros

A síntese de azopolímeros ocorre principalmente por três métodos distintos. O primeiro é o sistema hospedeiro-hóspede, em que o polímero (hospedeiro) e o azobenzeno (hóspede) são dissolvidos e misturados, sem interações diretas. Esse é o método mais simples e econômico, mas tende a formar filmes de qualidade inferior. O segundo método envolve a criação de uma ligação covalente entre o azobenzeno e as cadeias laterais dos polímeros, resultando em filmes mais estáveis e de alta qualidade, embora exija uma síntese orgânica específica para cada combinação, tornando-o mais complexo [16]. O terceiro método baseia-se em interações intermoleculares — incluindo interações iônicas, interação $\pi-\pi$, ligação de coordenação e especialmente as ligações de hidrogênio — que permitem a formação de sistemas supramoleculares fortes, gerando superfícies de relevo em grade mais eficientes com as mesmas vantagens do sistema hospedeiro-hóspede [16, 17].

Já a formação de SRG em azopolímeros se dá principalmente pelo método da irradiação de seus filmes, em lâminas de vidro, com padrão de interferência gerado por dois ou mais feixes de laser (normalmente com comprimentos de onda de 514 ou 488 nm) polarizados ortogonalmente (como exemplificado na Figura 3) [5, 13, 15, 16, 18]. Além disso, é possível empregar exposições consecutivas com padrões de interferência rotacionais [19] ou hologramas gerados computacionalmente [20] para a formação das grades. Cada método permite a geração de padrões distintos na topografia de superfície das grades. Na utilização de lasers, as configurações aplicadas — os ângulos de incidência, a polarização e a diferença de fase relativa entre os feixes — podem ser ajustadas de forma independente, proporcionando um controle preciso sobre a estrutura e a qualidade do SRG resultante [13]. Além disso, caso seja necessário, é possível degradar as grades, retornando à espessura original ao aquecer as amostras acima de sua temperatura de transição vítreia (T_g) e, posteriormente, repetir o processo de gravação [11].

Figura 3 - Configuração óptica para inscrição de grade



Fonte adaptada: COJOCARIU; ROCHON, 2004 [5]

Esses SRGs, advindos de azopolímeros, têm diversas aplicações experimentais que surgiram nos últimos anos, destacando-se as áreas como fotônica, microeletrônica e processamento em micro e nanoescala [21]. Devido à sua capacidade de reversibilidade, suas aplicações como armazenamento de dados têm sido cada vez mais estudadas [22, 23], já sendo brevemente aplicadas através de estudos do uso das diferenças de altura de suas grades para traduzir em cores no sistema *red, green, blue* (RGB) [13]. Além disso, outras aplicações vêm emergindo, incluindo seu uso como elementos ópticos difrativos [24], substratos para montagem de cristais orientados por molde [25] e moldes para fabricação de padrões de fios em escala submicrométrica [26], entre várias outras possibilidades.

Dessa forma, novas pesquisas têm investigado não apenas a formação de SRGs, mas também a síntese e aplicação de novos polímeros adequados para sua formação eficiente. Entre esses polímeros, destacam-se os naturais e seus derivados, devido principalmente ao interesse crescente em matérias-primas sustentáveis e sua biocompatibilidade com o corpo humano e ou com os ciclos biogeoquímicos, o que os torna ecologicamente seguros. Esses polímeros são essencialmente obtidos a partir de polissacarídeos encontrados em plantas e animais que, possivelmente, já tiveram contato com a espécie humana no passado, minimizando o risco de efeitos secundários indesejados [27].

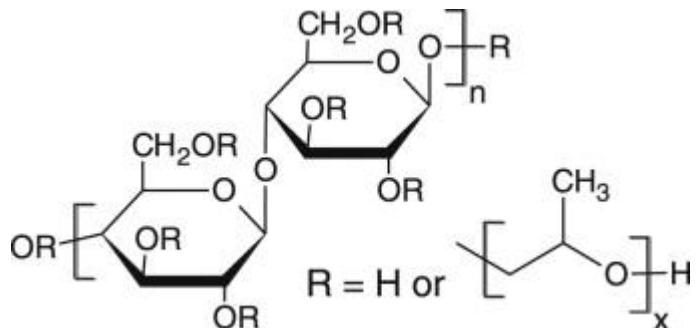
Alguns exemplos a destacar são a celulose e seus derivados, que possuem origem vegetal, são componentes essenciais das paredes celulares das plantas e constituem os polímeros naturais mais abundantes do planeta [28]. Além disso, nosso grupo já realizou

pesquisas utilizando um derivado da celulose, juntamente com o *disperse red 1*, obtendo um filme capaz de formar SRG de forma simples, quando fotoinduzido por luz verde, sendo esse polímero a hidroxipropilcelulose [29].

1.4. Hidroxipropilcelulose

A hidroxipropilcelulose (HPC - Figura 4) é um polímero derivado de éter de celulose, obtido por hidroxipropilação de grupos hidroxila da estrutura da celulose. Ele é solúvel em água e em solventes orgânicos, possui alta biocompatibilidade, biodegradabilidade e também é comestível [30, 31]. Essas propriedades possibilitam seu amplo uso em estudos voltados para as indústrias alimentícia [32], médica [33] e farmacêutica [34–36]. Embora seu uso esteja consolidado em vários setores, o desenvolvimento de aplicações fotônicas baseadas em HPC vem sendo explorado desde meados da década de 1980, devido às suas propriedades em solução, como cristal líquido [37].

Figura 4 - Fórmula química de hidroxipropilcelulose



Fonte: LEDWON, p. 227-233, 2015 [38]

Nos últimos anos, junto aos demais derivados de polímeros naturais, a HPC ganhou ainda mais destaque por ser um dos poucos desse grupo solúvel em solventes orgânicos, o que possibilita a formação de filmes em temperatura ambiente de forma ainda mais rápida devido à volatilidade de alguns desses solventes [29, 38]. A HPC se mostrou um polímero promissor para a formação de SRG, pois, além das propriedades mencionadas, apresenta uma baixa Tg de 83 °C [39, 40] e a capacidade de formar ligações de hidrogênio estáveis [31].

1.5. Objetivo

Com base nas informações discutidas, o objetivo deste trabalho foi a obtenção de filmes de azopolímeros capazes de formar SRG utilizando o método hospedeiro-hóspede para a formação de ligações de hidrogênio, conforme descrito no artigo de Pawlicka et al. (2018) [29]. As amostras foram preparadas a partir de combinações de *acid yellow 9* (AY9), alaranjado de metila (AM), *disperse orange 3* (DO3) ou *disperse red 1* (DR1) com hidroxipropilcelulose (HPC), diluídas em acetona. A combinação DR1-HPC, sintetizada conforme o estudo mencionado [29], foi utilizada como referência para comparação com as demais combinações. Por fim, métodos espectroscópicos e de fotoindução foram empregados para verificar e caracterizar as interações moleculares e as propriedades dos filmes obtidos.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1. Materiais e reagentes

Os materiais e reagentes utilizados nos experimentos foram: acetona P.A., fornecida pela Éxodo Científico (código A09737RA); *acid yellow 9*, fornecido pela Sigma-Aldrich-Merck (código 250309-25G) com pureza de 95%; alaranjado de metila, fornecido pela ACS Reagentes Químicos (código 42350) com pureza de 90%; hidroxipropilcelulose, fornecida pela Sigma-Aldrich (código 435007) com peso molecular médio de 80.000; *disperse orange 3*, fornecido pela Sigma-Aldrich-Merck (código 364797-5G) com pureza de 90%; e *disperse red 1*, fornecido pela Sigma-Aldrich-Merck (código 344206-5G) com pureza de 90%.

2.2. Instrumentação

Foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção molecular na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) com o espectrofotômetro Jasco, modelo V-770, na faixa de comprimento de onda de 300 a 800 nm, nas configurações de transmitância (para filmes em placas de Petri de vidro) e absorbância (para os demais), para análises comparativas visando identificar a homogeneidade dos filmes, as faixas de maior absorção e as mudanças obtidas por fotoindução. Além disso, foi empregada a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier com refletância total atenuada (FTIR-ATR), utilizando o espetrômetro Bruker, modelo TENSOR 27, na faixa de 4000 a 600 cm⁻¹, para a identificação de determinados grupos funcionais e de ligações de hidrogênio.

Para fotoindução, foram utilizados, primariamente, refletores de LED da Briwax, modelos verde CG-50 W e vermelho RG 50 WVM, para identificar mudanças em filmes com maior concentração de azocorante. Posteriormente, foram feitas as medidas com dois lasers no

grupo de Fotônica do Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça do IFSC, USP: o primeiro, da COHERENT, modelo Verdi-V10, na faixa de 532 nm e o segundo da Kimmon IK Series He-Cd, modelo IK3083R-DB, operando nas faixas de 325 e 415 nm. Esses lasers foram usados simultaneamente para promover a fotoindução nos demais filmes. Adicionalmente, foi utilizado medidor de potência e energia de laser da StarLite, para medir a absorção de energia pelos filmes.

2.3. Síntese dos azopolímeros

Foram utilizados 0,3 g de hidroxipropilcelulose, que foram diluídos em 25 mL de acetona sob agitação magnética durante um dia. Em seguida, as diferentes quantidades de azobenzenos, listadas na Tabela 1, foram diluídas em 5 mL de acetona. Após 2 horas sob agitação magnética, foram adicionados à solução de HPC, que permaneceu sob agitação até a formação de uma solução homogênea. Por fim, as soluções foram transferidas para uma placa de Petri de vidro, a qual foi deixada durante um dia para a evaporação de solvente e formação do filme em temperatura de 25°C [29].

Tabela 1 – Massas de azobenzenos utilizados para formação de filmes, os procedimentos de análise e os espectrofotômetros utilizados para a caracterização das amostras

| Compostos | Massa do azobenzeno (mg) | Procedimentos descritos no item | Espectrofotômetros |
|-----------|--------------------------|---------------------------------|--------------------|
| HPC-AM | 1, 2, e 3 | 2.4.1 | UV-Vis |
| | 2 | 2.4.2; 2.4.3; 2.4.5 | FTIR-ATR; UV-Vis |
| | 10 | 2.4.4 | UV-Vis |
| HPC-AY9 | 2 | 2.4.2; 2.4.3; 2.4.5 | FTIR-ATR; UV-Vis |
| | 10 | 2.4.4 | UV-Vis |
| HPC-DO3 | 2 | 2.4.2; 2.4.3; 2.4.5 | FTIR-ATR; UV-Vis |
| | 10 | 2.4.4 | UV-Vis |
| HPC-DR1 | 2 | 2.4.2; 2.4.3; 2.4.5 | FTIR-ATR; UV-Vis |
| HPC | 0 | 2.4.2; 2.4.3 | FTIR-ATR; UV-Vis |

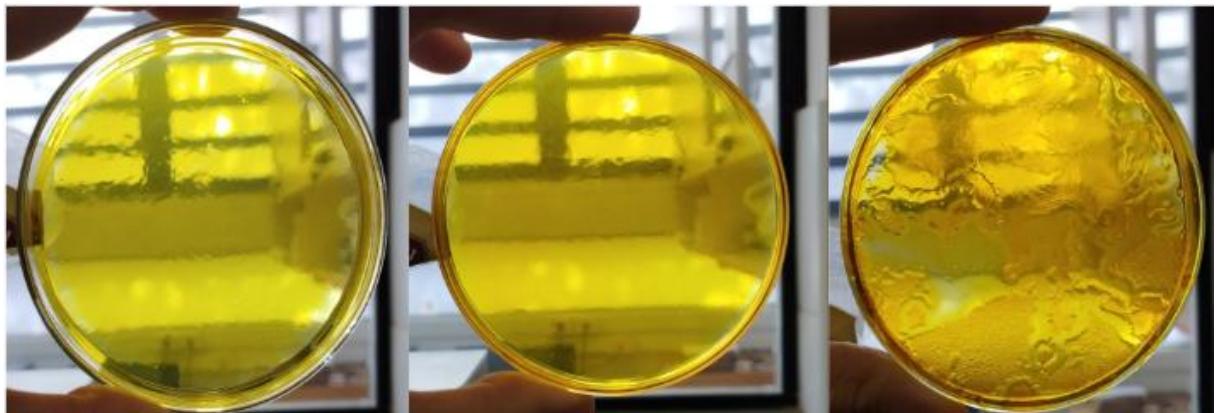
Fonte: Autoria própria

2.4. Procedimentos instrumentais

2.4.1. Concentração ideal

Para alcançar a concentração ideal para a síntese de todos os filmes, definida como aquela que proporciona maior homogeneidade do filme em seu recipiente, foram testadas três concentrações distintas de alaranjado de metila, resultando na formação de três filmes mostrados na Figura 3. Em seguida, as amostras foram analisadas por espectroscopia UV-Vis na configuração de transmitância (T%). Três posições distintas e aleatórias foram selecionadas em cada filme (p1, p2 e p3) para a análise.

Figura 5 - Filmes de HPC contendo 1, 2 e 3 mg de AM, da esquerda para a direita, respectivamente



Fonte: Autoria própria

Posteriormente, foram calculados os desvios padrão médios das medições realizadas em cada posição, como na Fórmula (1), com o objetivo de avaliar a uniformidade das amostras. Nela, o desvio padrão s é calculado a partir de x que representa as transmitâncias em determinados comprimentos de onda, $x_{médio}$, que é a média das transmitâncias e n , que é o número de pontos, sendo $n = 3$, neste caso.

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x-x_{médio})^2}{n}} \quad (1)$$

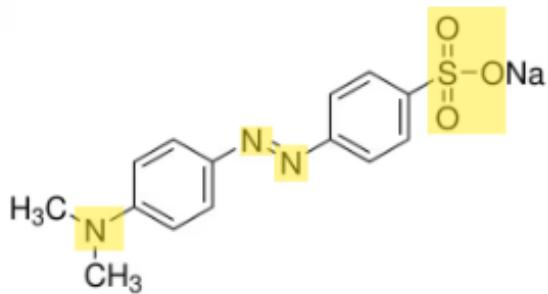
2.4.2. FTIR-ATR

As amostras dos filmes de HPC-AM, HPC-AY, HPC-DO3 e HPC-DR1 de 2 mg, do filme de HPC puro e os azocorantes puros foram analisadas individualmente por espectroscopia FTIR-ATR, com o objetivo de identificar interações por ligações de hidrogênio entre os grupos

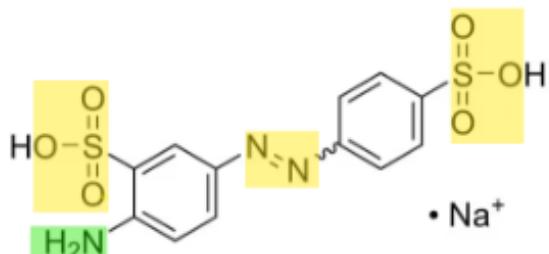
doadores, como a hidroxila (-OH), e os grupos aceptores, como o éter (R-O-R) no HPC representado na Figura 4, além dos demais grupos presentes nos azobenzenos, conforme destacado na Figura 6.

Figura 6 - Estrutura molecular dos azocorantes, com destaque para os grupos aceptores de hidrogênio (em amarelo) e doadores de hidrogênio (em verde)

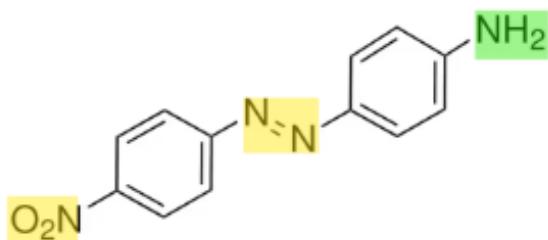
a) AM



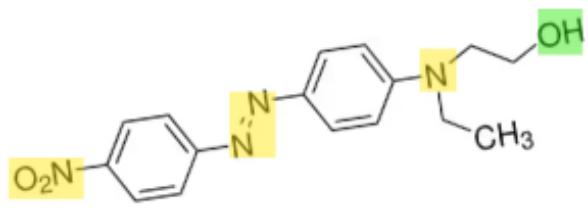
b) AY



c) DO3



d) DR1



Fonte adaptada: SIGMA ALDRICH [41]

2.4.3. UV-Vis

Os filmes foram analisados por espectroscopia UV-Vis em modo de absorbância para identificar seus picos de absorção. Também foram analisados, para comparação, o filme de HPC puro e as soluções de polímero-azocorante em acetona, com o objetivo de observar todas as mudanças decorrentes da formação dos filmes.

2.4.4. Fotoindução por refletor de LED

Inicialmente, os filmes de maior massa de AM, AY9 e DO3 (10 mg de azocorante) foram expostos à iluminação com a luz visível, utilizando refletores de LED nas cores verde e vermelha, por períodos de 10, 15 e 30 minutos em regiões específicas. As áreas iluminadas foram então analisadas por espectroscopia UV-Vis, na configuração de transmitância, antes e após a exposição à luz, com o objetivo de avaliar a capacidade de fotoindução (não sendo necessária a exposição no caso do DR1, cuja capacidade já era conhecida [29]).

2.4.5. Fotoindução por laser

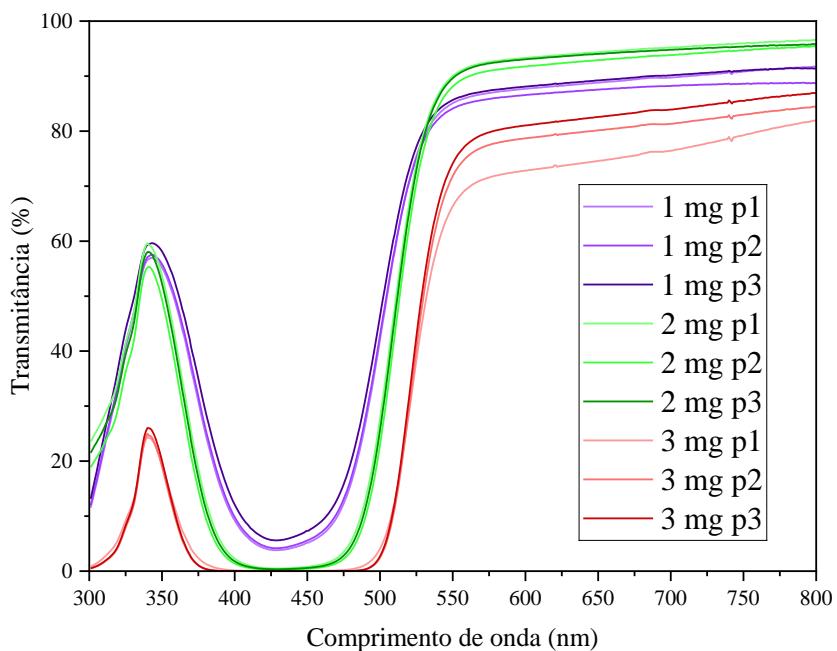
Os filmes que apresentaram absorção na faixa do verde (DO3 e DR1) foram expostos à iluminação de lasers Verdi-V10 de 532 nm, com intensidade de 500 mW/cm², a uma distância de 60 cm, por períodos de 5, 10, 15 e 20 segundos. Por sua vez, os filmes que exibiram absorção nas faixas azul a ultravioleta (DO3, AM e AY9) foram irradiados com um laser de feixe duplo He-Cd, com comprimentos de onda de 325 e 415 nm, potência de 35 mW e distância de 60 cm, por períodos de 2, 3, 4 e 6 minutos. Devido à baixa potência do laser, foi utilizado um medidor de potência para monitorar a intensidade da irradiação e a absorção pelos filmes. Essas medidas foram efetuadas no laboratório do grupo de Fotônica do Prof. Dr. Cleber Renato Mendonça do IFSC, USP. Após a iluminação, as regiões irradiadas foram novamente analisadas por espectroscopia UV-Vis para a comparação dos resultados.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Concentração ideal

O alaranjado de metila foi o primeiro azocorante a ser analisado, e a partir dos resultados obtidos, foram definidos os parâmetros para as demais aplicações. Os dados espectroscópicos de UV-Vis, apresentados na Figura 7, foram analisados para avaliar a consistência das medições. Deste modo, para quantificar a variação nas leituras, utilizou-se a Fórmula 1 para o cálculo do desvio padrão, permitindo uma análise precisa da homogeneidade dos filmes e da confiabilidade dos resultados obtidos.

Figura 7 - UV-Vis dos filmes de HPC contendo 1, 2 e 3 mg de alaranjado de metila em 3 pontos distintos (p1, p2 e p3)



Fonte: Autoria própria

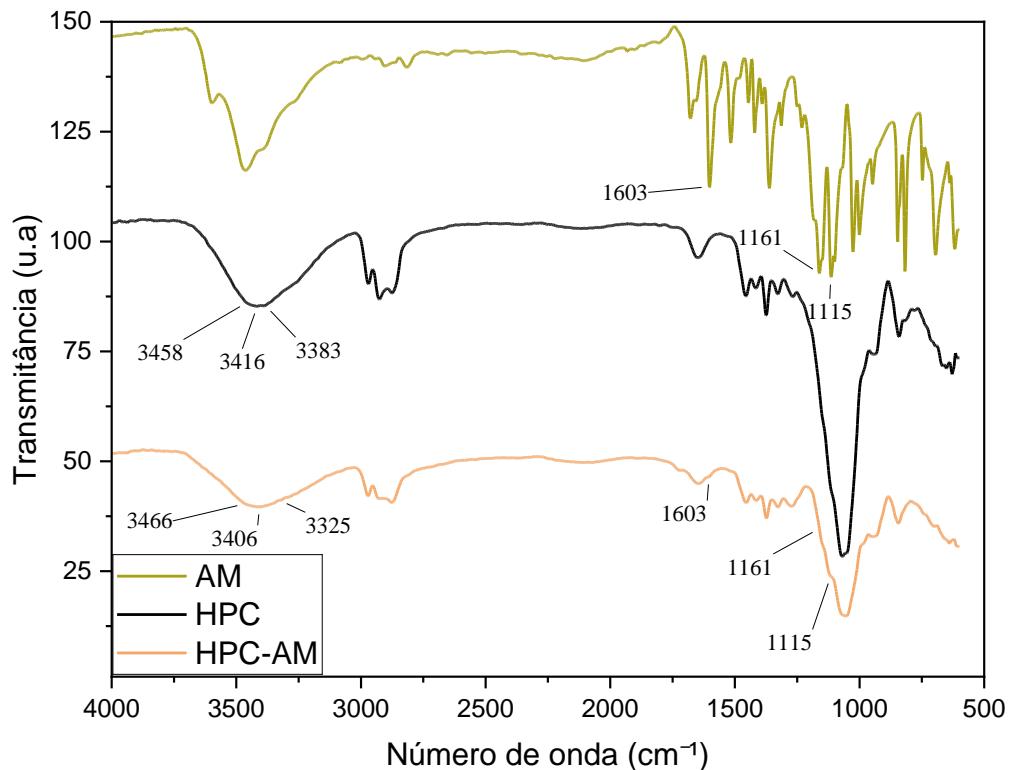
Os desvios padrão obtidos foram de 0,95 para os filmes contendo 1 mg, 0,64 para os de 2 mg e 2,23 para os de 3 mg. Dado que o desvio padrão da amostra contendo 2 mg de alaranjado de metila apresentou o menor valor entre as três concentrações analisadas, optou-se por dar continuidade ao experimento utilizando filmes dessa massa de azobenzenos.

3.2. FTIR-ATR

3.2.1. Alaranjado de metila (AM)

Utilizando a espectroscopia FTIR-ATR para investigar a presença de ligações de hidrogênio e grupos funcionais específicos, foram analisados individualmente um filme do polímero HPC, um filme do HPC-AM e o azocorante AM puro (Figura 8). As bandas presentes no HPC-AM são em sua maioria idênticas às do HPC, devido à maior concentração do polímero no filme, que retém 99% de sua massa. No entanto, as bandas do AM puro em 1603 cm^{-1} , 1161 cm^{-1} e 1115 cm^{-1} , associadas, respectivamente, ao estiramento do anel aromático, ao estiramento S=O e ao estiramento N=N, aparecem como pequenas deformações no espectro do HPC-AM [42].

Figura 8 - O FTIR-ATR de azocorante (AM) puro e os filmes de HPC e HPC-AM



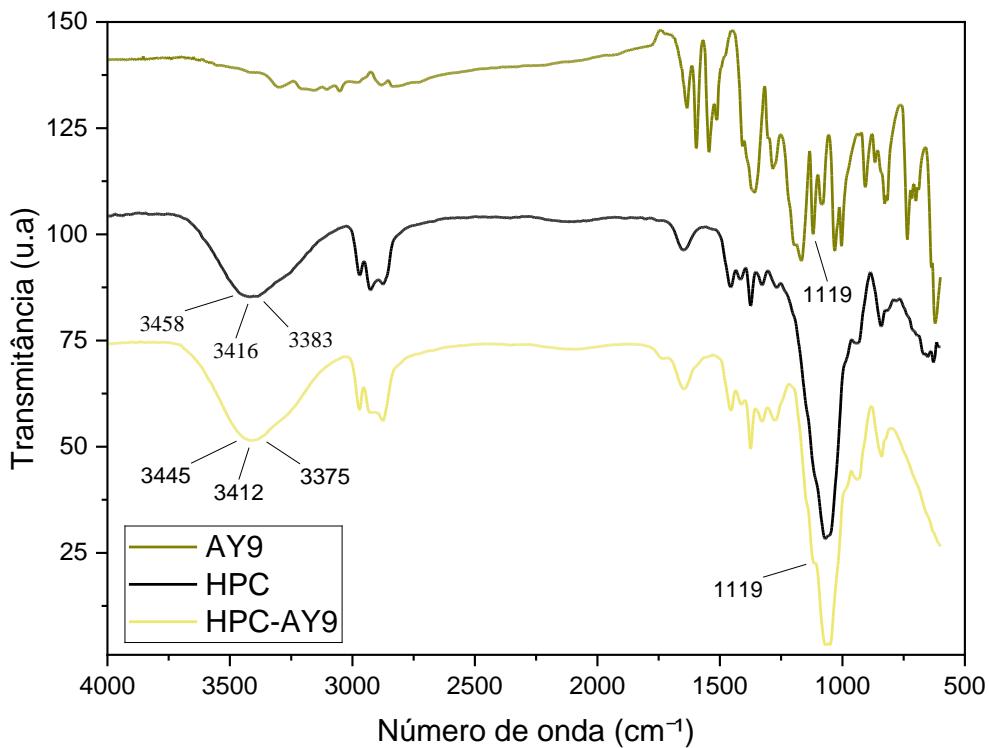
Fonte: Autoria própria

A Além disso, a banda larga do HPC em $3415,81\text{ cm}^{-1}$, associada ao estiramento da hidroxila ($-\text{OH}$), apresentou um alargamento no HPC-AM. Esse alargamento ocorre pela sobreposição da banda de estiramento do grupo N–H do AM, além de ser influenciado pela formação de ligações de hidrogênio entre o HPC e o AM [43].

3.2.2. Acid yellow 9 (AY9)

A espectroscopia do HPC-AY9 (Figura 9), assim como no caso anterior, manteve-se em sua maioria semelhante às bandas do HPC. Destaca-se novamente a presença do estiramento N=N em 1119 cm^{-1} proveniente do AY9 no filme, identificado como uma pequena deformidade. Observam-se também pequenas variações na banda de estiramento da hidroxila (destacados entre 3750 cm^{-1} a 3000 cm^{-1}). Neste caso, como não há sobreposição da banda de estiramento com outros grupos funcionais, as modificações observadas podem indicar a presença de interações de hidrogênio entre o HPC e o AY9 [43].

Figura 9 - O FTIR-ATR de azocorante AY9 puro e os filmes de HPC e HPC-AY9

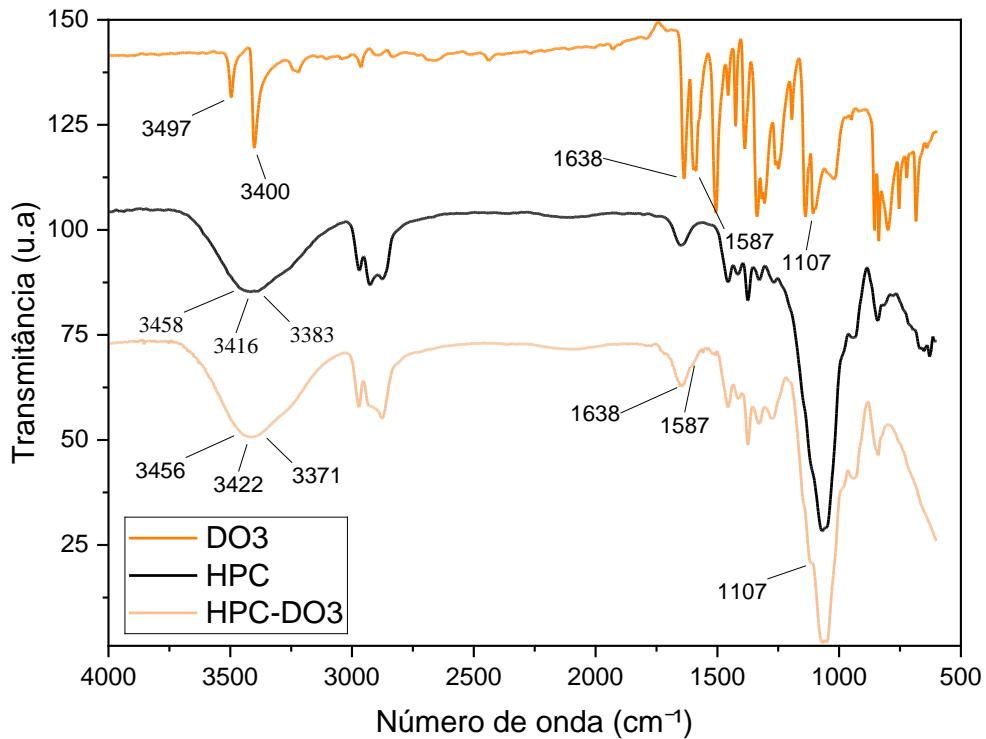


Fonte: Autoria própria

3.2.3. *Disperse orange 3 (DO3)*

O FTIR do HPC-DO3 (Figura 10) manteve-se semelhante ao do HPC, com pequenas mudanças nas bandas causadas pela presença do DO3. As bandas em 1638 cm^{-1} e 1587 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento do anel aromático, enquanto em 1107 cm^{-1} está associada ao estiramento N=N. Além disso, as bandas de N–H em 3497 cm^{-1} e 3400 cm^{-1} , características do DO3, foram sobrepostas pela banda de estiramento do grupo O–H, assim como observado no HPC-AM. Além dessas sobreposições, observam-se pequenas mudanças na banda de hidroxila, o que sugere a presença de interações de hidrogênio entre o HPC e o DO3 [43].

Figura 10 - O FTIR-ATR de azocorante DO3 puro e os filmes de HPC e HPC-DO3

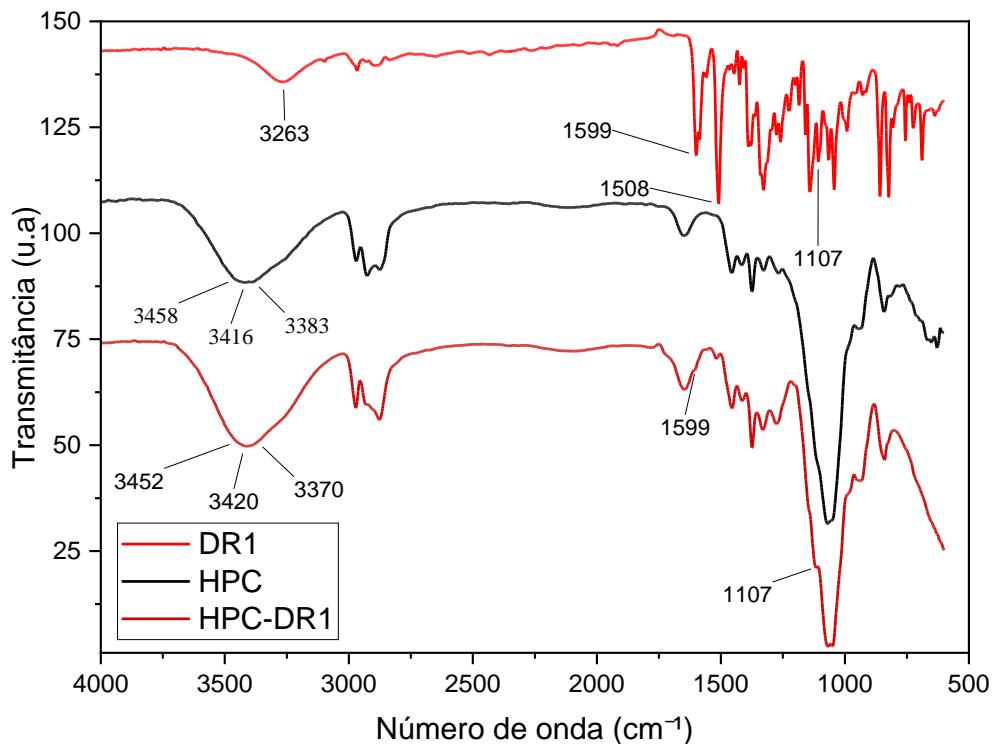


Fonte: Autoria própria

3.2.4. Disperse red 1 (DR1)

O espectro do HPC-DR1 (Figura 11) também se manteve semelhante à do HPC. Mantiveram-se as mudanças características dos azocorantes nos estiramentos do anel aromático (1599 cm^{-1}) e da N=N (1107 cm^{-1}). Além disso, a banda em 3263 cm^{-1} da hidroxila do DR1 é sobreposta pela do HPC e, como nos casos anteriores, sofreu pequenas mudanças que podem ser melhor observadas na Figura 12.

Figura 11 - O FTIR-ATR de azocorante DR1 puro e os filmes de HPC e HPC-DO3

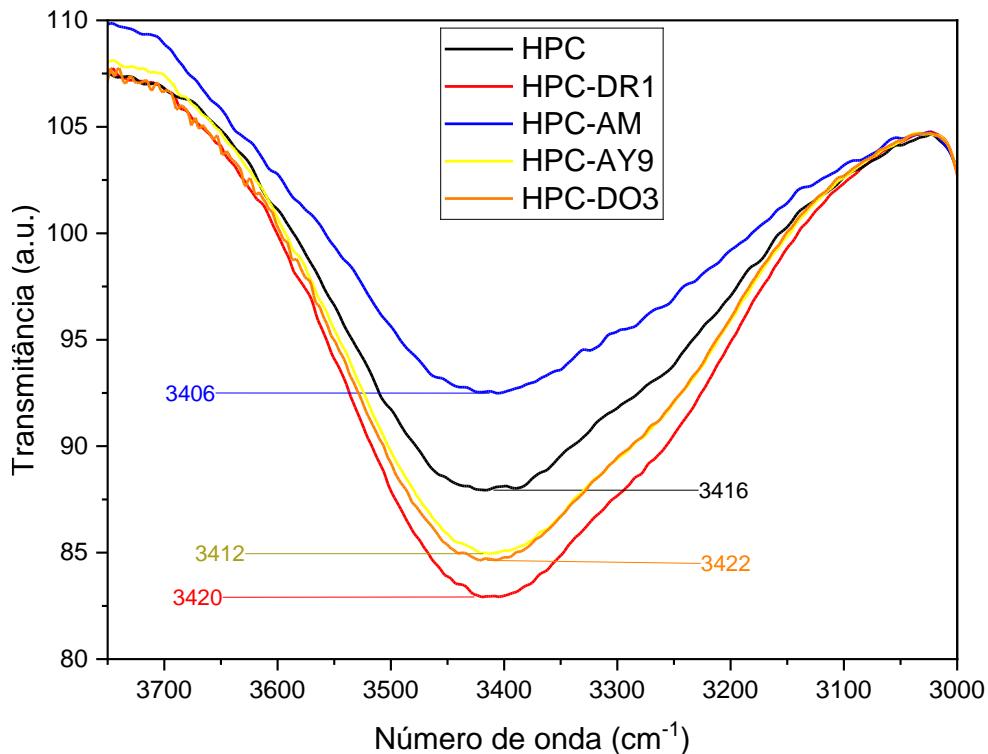


Fonte: Autoria própria

3.2.5. Análise comparativa dos espectros

Comparativamente, os espectros de FTIR dos filmes na região de 3000 a 3750 cm⁻¹ (Figura 12) demonstraram pequenas diferenças, tanto na intensidade das bandas — o que está diretamente ligado à concentração de hidroxila, destacando-se o HPC-DR1, já que, além do polímero, o azobenzeno também possui esse grupo — quanto na largura e no deslocamento das bandas, o que está correlacionado à presença de ligações de hidrogênio e sobreposição de estiramentos N-H [43]. Dessa forma, a análise dos espectros dos filmes de HPC e seus derivados mostra indícios de que os azocorantes interagem com as moléculas de HPC através da formação de ligações de hidrogênio, com variações nas características espectroscópicas devido à natureza das interações.

Figura 12 - O FTIR-ATR das bandas de hidroxila do azopolímeros e do HPC



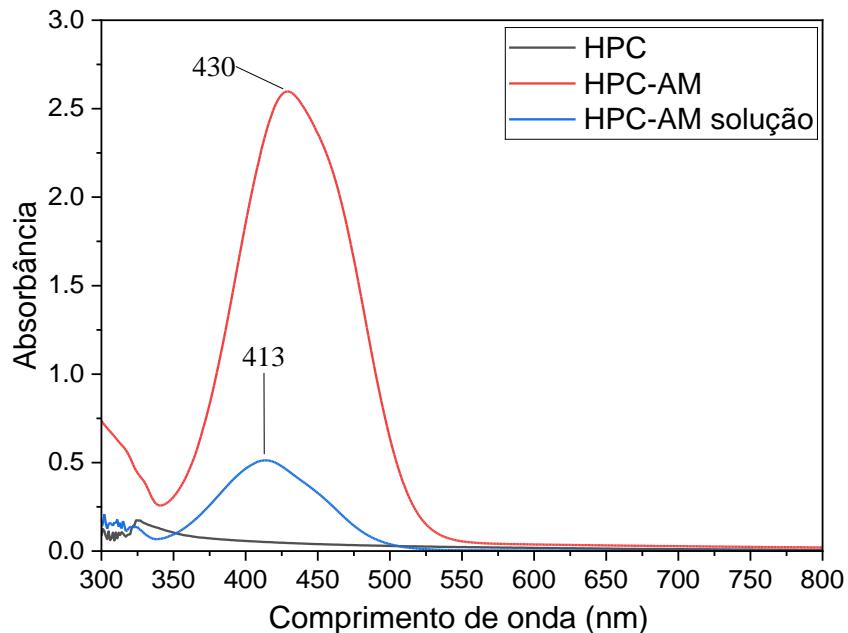
Fonte: Autoria própria

3.3. UV-Vis

3.3.1. Alaranjado de metila (AM)

Utilizando o espectrofotômetro UV-Vis das amostras de alaranjado de metila (Figura 13), observa-se um pico de absorção em 430 nm e a banda numa faixa de 350 a 525 nm no filme de HPC-AM. Em comparação, o filme de HPC puro não apresenta bandas significativas, já que é significativamente transparente. Já a solução de HPC-AM em acetona apresentou uma divergência nas intensidades de absorção, principalmente pela diferença de concentração. O espectro da Figura 13 mostra a diluição 10 vezes em relação à solução original para evitar saturação das bandas. Essa diferença de intensidades dessa banda em relação às bandas dos filmes de HPC e HPC-AM também se deve à espessura reduzida do filme (cerca de 0,05 mm) em relação ao caminho óptico de 1 cm da cubeta. Além disso, observa-se também um deslocamento do pico de absorção para 413 nm na HPC-AM em solução em relação ao filme, para a região do vermelho, possivelmente associado a interações intermoleculares e ao empacotamento das moléculas no filme [43, 44].

Figura 13 - UV-Vis das amostras de filmes de HPC, HPC-AM e solução de HPC-AM

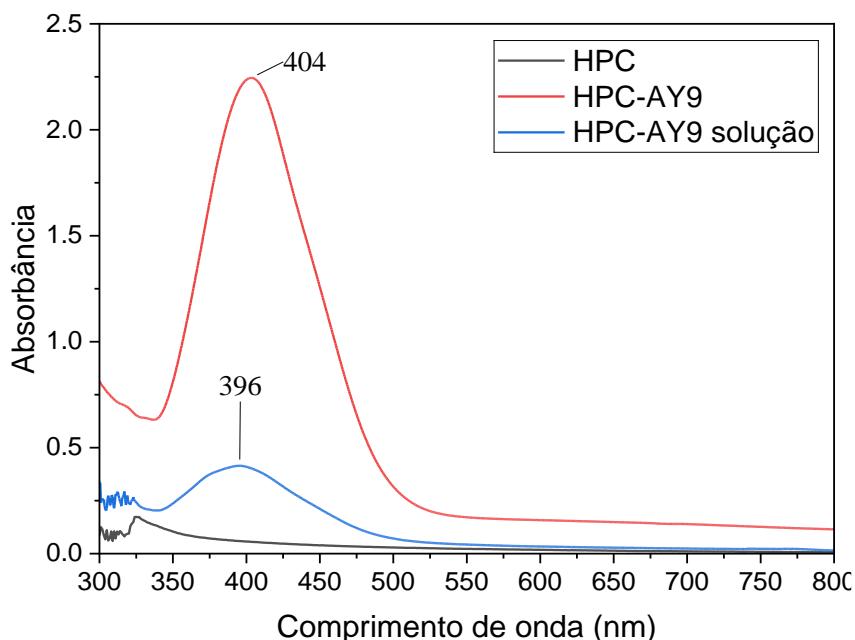


Fonte: Autoria própria

3.3.2. Acid yellow 9 (AY9)

Para as amostras de acid yellow 9 (Figura 14), observa-se um pico de absorção em 404 nm e a banda numa faixa de 350 a 500 nm no filme de HPC-AY9, novamente sem interferência significativa do HPC, semelhante ao caso do alaranjado de metila.

Figura 14 - UV-Vis das amostras de filmes de HPC, HPC-AY9 e solução de HPC-AY9



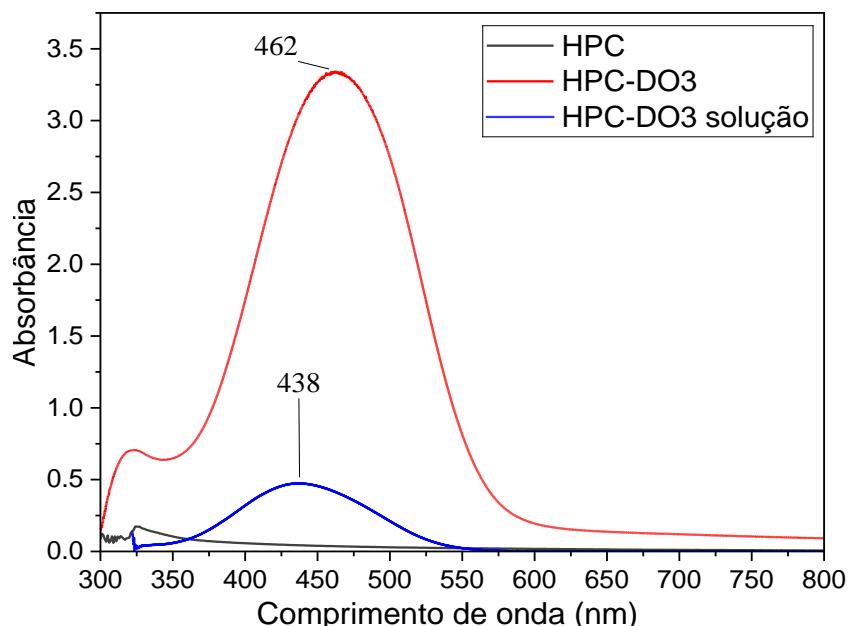
Fonte: Autoria própria

Já na solução diluída, a banda de absorção é observada em 396 nm, indicando um deslocamento menor em relação ao filme, em comparação ao caso anterior, mas igualmente influenciado por fatores como interações intermoleculares (incluindo ligações de hidrogênio) e o empacotamento molecular no filme.

3.3.3. *Disperse orange 3 (DO3)*

No espectro das amostras de DO3 (Figura 15), o pico de absorção se encontra em 462 nm e a banda larga na faixa de 375 a 575 nm, já o pico da solução se encontra em 438 nm, demonstrando um deslocamento, tal qual observado nas amostras anteriores.

Figura 15 - UV-Vis das amostras de filmes de HPC, HPC-DO3 e da solução de HPC-DO3

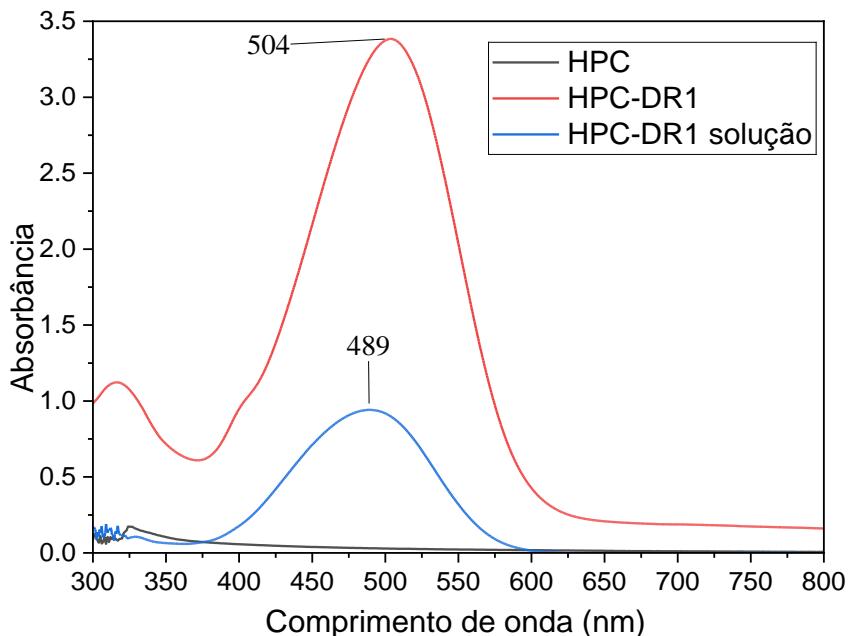


Fonte: Autoria própria

3.3.4. *Disperse red 1 (DR1)*

Por fim, no espectro das amostras contendo DR1 (Figura 16), observa-se um pico de absorção em 504 nm, dentro da banda entre 375 e 600 nm, enquanto a solução em acetona apresenta um pico em 489 nm.

Figura 16 - UV-Vis dos filmes de HPC, HPC-DR1 e da solução de HPC-DR1



Fonte: Autoria própria

Observou-se um deslocamento de comprimento de onda nos picos de absorção de todos os filmes após sua formação. Os filmes de HPC-AM, HPC-AY9, HPC-DO3 e HPC-DR1 apresentaram, respectivamente, deslocamentos de seus picos de 17, 8, 24 e 15 nm em relação às suas soluções. Esse fenômeno é resultado de fatores que variam de acordo com a composição dos azocorantes, principalmente a intensidade das interações intermoleculares e a capacidade de empacotamento molecular pela formação dos filmes sólidos [44,45].

3.4. Fotoindução por refletor de LED

Nesta etapa, o principal objetivo era identificar a ocorrência das alterações visíveis nos filmes quando iluminados pelas lâmpadas LED, antes que fosse necessária a utilização dos lasers. Deste modo, foram preparados os filmes concentrados contendo 10 mg dos azocorantes, já que os demais, embora mais homogêneos, não demonstraram efeitos visíveis quando submetidos à irradiação de refletores.

3.4.1. Alaranjado de metila e acid yellow 9

Os filmes foram submetidos à iluminação com refletores de luz verde e vermelha. No entanto, não foi possível observar alterações visíveis nos filmes de alaranjado de metila e acid yellow 9. Isso ocorreu porque ambos os azopolímeros não apresentam absorbância significativa nas regiões do espectro verde (500-565 nm) e vermelho (625-740 nm), como demonstrado nos

espectros UV-Vis apresentados nas Figuras 13 e 14, mas sim no azul (450–500 nm) e violeta (380–450 nm) [46]. Ademais, nenhum dos filmes apresentou qualquer efeito sob a exposição à luz vermelha, demonstrando claramente que, para ocorrer fotoindução, é necessário utilizar uma luz no comprimento de onda correspondente à faixa de absorção dos azopolímeros.

3.4.2. *Disperse orange 3*

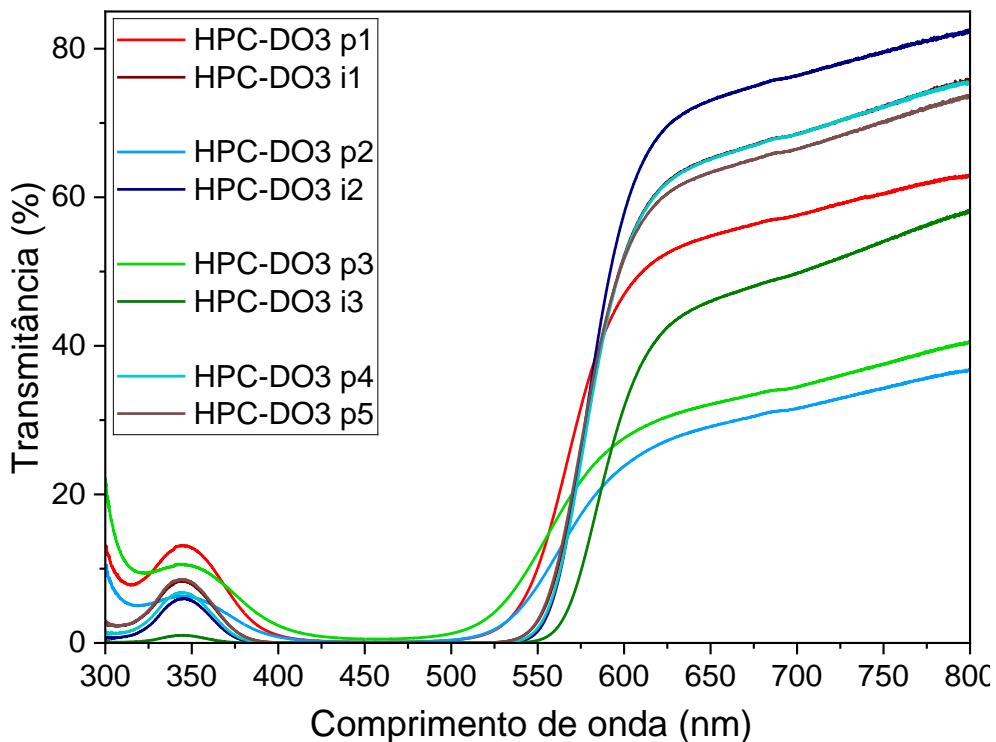
Os filmes com maior massa de DO3 (10 mg) exibiram alterações visuais sutis, quase imperceptíveis a olho nu. No entanto, foi possível observar um leve escurecimento nas regiões previamente expostas à luz verde, especialmente quando os filmes foram contrastados com um fundo escuro. Adicionalmente, as mudanças tornaram-se mais evidentes ao aplicar um aumento de contraste nas imagens, conforme ilustrado na Figura 17. Oito pontos foram analisados por UV-Vis em modo de transmitância (Figura 18), devido à alta intensidade das bandas, que poderiam causar saturação. Esses pontos foram divididos entre aqueles medidos antes da iluminação do filme, selecionados aleatoriamente (p1, p2 e p3), e os cinco pontos onde o filme foi exposto à luz verde: i1 e i2 por 10 minutos, i3 por 15 minutos, e i4 e i5 por 30 minutos.

Figura 17 - Imagens do filme de HPC-DO3 (10 mg) contrastado com fundo branco, fundo preto e sua versão editada (aumento de contraste e aplicação de tonalidade vermelha), da esquerda para a direita, respectivamente; p1-p3 são pontos nos quais foram obtidos os espectros UV-Vis antes de exposição à luz verde e i1-i5 são os pontos iluminados com a luz verde por tempos entre 10 e 15 minutos e nos quais foram tirados os espectros UV-Vis



Fonte: Autoria própria

Figura 18 - Espectro UV-Vis de filmes HPC-DO3 (10 mg) nas posições p1, p2 e p3 (pontos antes da exposição à luz) e nas posições i1, i2, i3, i4 e i5 (pontos expostos à luz verde)



Fonte: Autoria própria

O espectro revela que os pontos iluminados apresentaram maior intensidade de absorção em comparação aos pontos não iluminados (p1 - i1, p2 - i2 e p3 - i3). Em particular, os pontos i5, i2 e i3 exibem picos de absorção mais intensos na faixa de 400 a 550 nm, com destaque para i3, que apresentou a maior intensidade. No entanto, observa-se que a concentração nos pontos de indução afeta os resultados, ressaltando a necessidade de utilizar azopolímeros mais homogêneos para identificar melhor a relação entre o tempo de exposição e as mudanças causadas.

3.5. Fotoindução por laser

3.5.1. Laser de He-Cd

Os filmes foram submetidos à irradiação com laser de He-Cd nas faixas de 325 e 415 nm, tanto individualmente quanto em exposições duplas. Contudo, nenhuma mudança visível foi observada, embora o medidor de potência tenha indicado a absorção do feixe, com a potência diminuindo de 34,1 mW para 19,25 mW no filme de HPC-AM, para 15,6 mW no filme de HPC-AY9 e para 22,8 mW no filme de HPC-DO3. É importante ressaltar que os valores de potência variaram significativamente durante as medições, o que impossibilitou a extração de

conclusões consistentes sobre a absorção de energia. Durante uma exposição prolongada (30 minutos), foi observado um furo no ponto de incidência, indicando um acúmulo de calor significativo que resultou na degradação térmica localizada do material.

3.5.2. Laser Verdi-V10

3.5.2.1. HPC-Disperse orange 3 (HPC-DO3)

Com a incidência do laser verde de 532 nm sobre a amostra de HPC-DO3, formaram-se pontos mais escuros nos filmes, como mostrado na Figura 19. Vale destacar que essa amostra não foi analisada em detalhes, ela serve apenas como ilustração do efeito da irradiação.

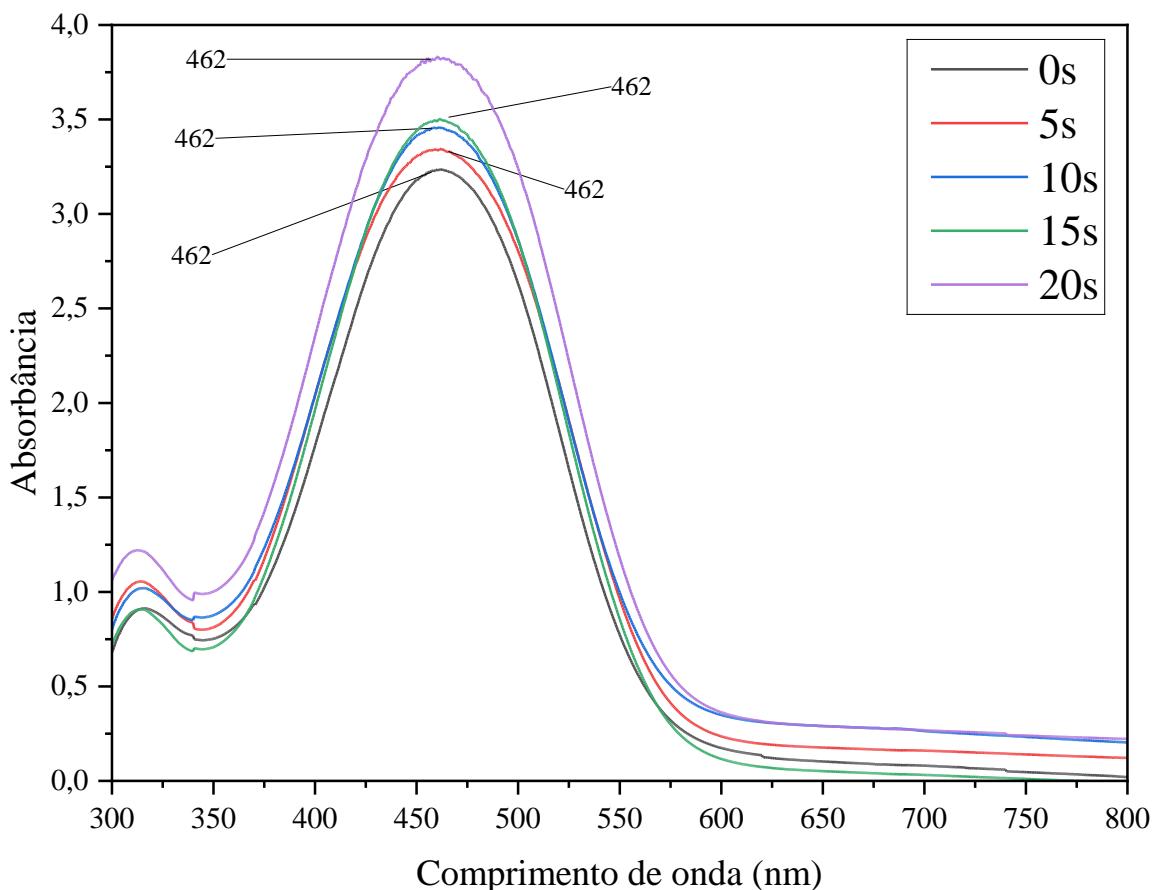
Figura 19 – Exemplo ilustrativo da amostra HPC-DO3 irradiada com laser verde de 532 nm



Fonte: Autoria própria

As mudanças induzidas foram analisadas em outra amostra, com espectros de UV-Vis realizados nos pontos afetados (Figura 20). Analisando o eixo do comprimento de onda (nm) do espectro, é possível observar que não houve nenhum deslocamento de banda. No entanto, o eixo de absorção demonstra que, conforme o tempo de incidência do laser aumenta, a absorbância também aumenta, resultado de um ‘escurecimento’ do ponto característico da fotoisomerização cis-trans advinda da conformação cis [29].

Figura 20 – UV-Vis do filme de HPC-DO3 para análise da incidência do laser de 532 nm em pontos específicos por tempos entre 0 e 20 segundos (s)

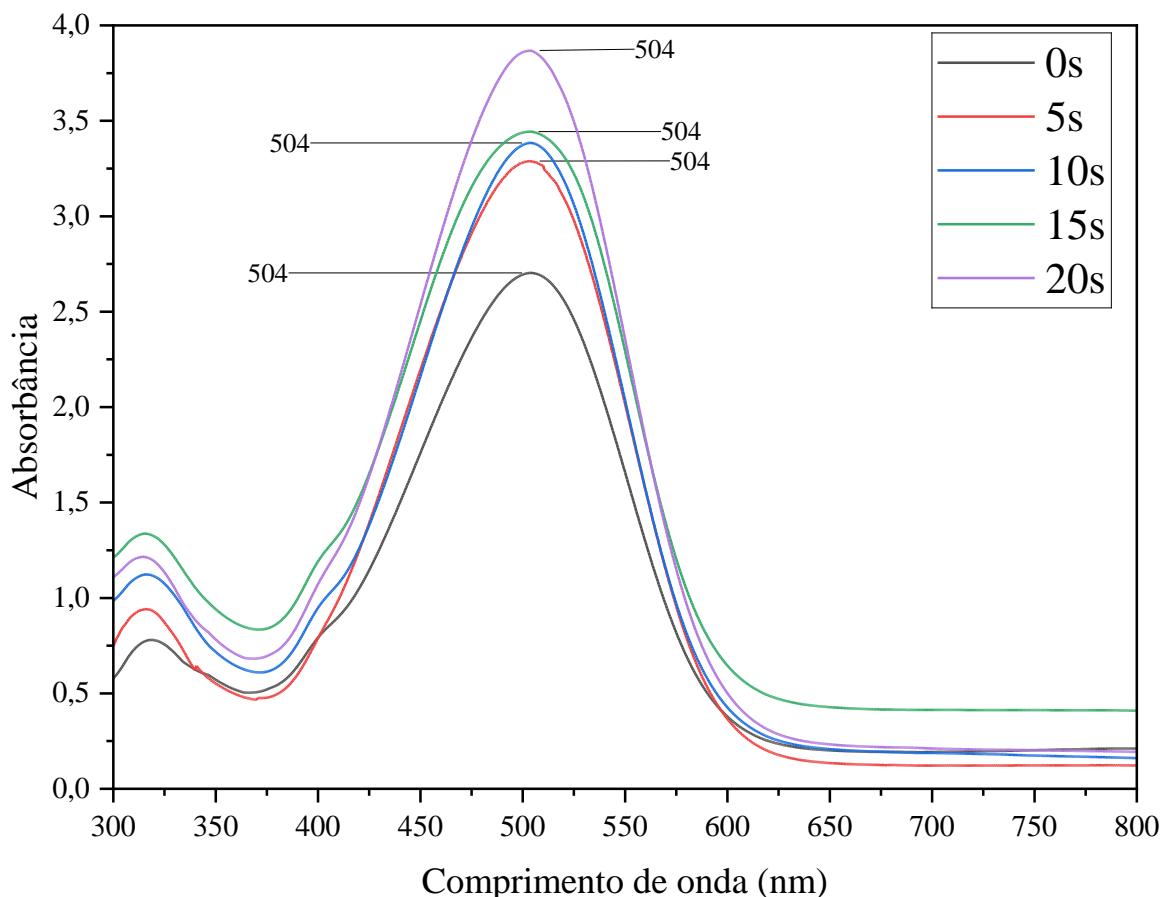


Fonte: Autoria própria

3.5.2.2. HPC-Disperse red 1 (HPC-DR1)

Ao incidir o laser verde com comprimento de onda de 532 nm, também foram observadas formações de pontos mais escuros nos filmes, que igualmente foram analisadas por espectroscopia UV-Vis, conforme ilustrado na Figura 21. Assim como observado no caso da amostra HPC-DO3, também no caso de amostras HPC-DR1 houve um aumento na absorbância quando expostas à indução por períodos mais longos, indicando uma mudança em suas propriedades ópticas.

Figura 21 - UV-Vis do filme de HPC-DR1 para análise da incidência do laser de 532 nm em pontos específicos iluminados por tempos entre 0 a 20 segundos (s)



Fonte: Autoria própria

4. CONCLUSÃO E FUTUROS TRABALHOS

Foram formados três novos filmes de HPC-azocorante estáveis em diferentes concentrações, além da reprodução do filme de HPC-DR1. Esses filmes mostraram indícios da formação de empacotamento molecular, o que pode afetar as propriedades ópticas dos compostos, sugerindo o crescimento de interações intermoleculares. Mudanças nas bandas de FTIR da hidroxila, em comparação com o polímero base, foram observadas em todos os azopolímeros formados, indicando a possível presença de ligações de hidrogênio. Adicionalmente, foram identificadas as bandas características do estiramento do N=N e do anel aromático, o que confirma a preservação dos azocorantes durante o processo de formação dos filmes.

Durante os ensaios de fotoindução utilizando o refletor vermelho, não foram observados resultados em nenhuma das amostras expostas a ele. Posteriormente, nas amostras de HPC-AM e HPC-AY9 expostas aos refletores verdes, também não foram observados efeitos

significativos, o que demonstrou a necessidade de uma faixa de absorbância mais adequada para a fotoindução. Da mesma forma, ao utilizar lasers de He-Cd com potência de 34,10 mW, nenhuma alteração visível foi observada nas amostras de HPC-AM, HPC-AY9 e HPC-DO3 sob essa iluminação, indicando que uma potência maior é necessária para que a fotoindução ocorra de forma eficiente. Por fim, tanto o HPC-DO3 quanto o HPC-DR1 apresentaram resultados semelhantes quando irradiados com a luz do laser de 532 nm, mostrando um aumento nas alterações à medida que o tempo de incidência se estendia. Deste modo, é possível afirmar que o HPC-DO3 apresenta grande potencial para a formação de superfícies com relevo em grade.

Apesar de todos os testes realizados, ainda não é possível afirmar que os filmes de HPC-AM e HPC-AY9 são incapazes de sofrer fotoindução cis-trans. Dessa forma, futuros trabalhos devem explorar o uso de lasers UV de maior potência, a fim de avaliar se uma intensidade maior poderia induzir de forma mais eficiente as transições fotoquímicas desejadas. Ademais, a formação efetiva de SRG nas amostras de HPC-DO3 e HPC-DR1, através da utilização de lasers ou ainda por outros métodos experimentais, é essencial para avançar nas investigações sobre o comportamento dos filmes de HPC.

5. REFERÊNCIAS

- [1] OLEŚIŃSKA-MÖNCH, Magdalena; DEO, Claire. Small-molecule photoswitches for fluorescence bioimaging: engineering and applications. **Chemical Communications**, v. 59, n. 6, p. 660-669, 2023.
- [2] GILES, Luke W.; FAUL, Charl FJ; TABOR, Rico F. Azobenzene isomerization in condensed matter: lessons for the design of efficient light-responsive soft-matter systems. **Materials Advances**, v. 2, n. 13, p. 4152-4164, 2021.
- [3] CHUDGAR, Rasik J. Azo dyes. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 2000.
- [4] ZOLLINGER, Heinrich. Azo dyes and pigments. **Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments**, p. 92-100, 1987.
- [5] COJOCARIU, Cristina; ROCHON, Paul. Light-induced motions in azobenzene-containing polymers. **Pure and applied chemistry**, v. 76, n. 7-8, p. 1479-1497, 2004.
- [6] BANDARA, HM Dhammadika; BURDETTE, Shawn C. Photoisomerization in different classes of azobenzene. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 5, p. 1809-1825, 2012.
- [7] SCHAB-BALCERZAK, Ewa et al. Surface relief gratings in azobenzene supramolecular systems based on polyimides. **Optical Materials**, v. 35, n. 2, p. 155-167, 2012.

- [8] HARZENDORF, Torsten et al. Surface relief gratings manufactured by lithographic means being a candidate for VLT MOONS instrument's main dispersers. In: **Advances in Optical and Mechanical Technologies for Telescopes and Instrumentation III**. SPIE, 2018. p. 589-597.
- [9] ROCHON, P.; BATALLA, E.; NATANSOHN, A. Optically induced surface gratings on azoaromatic polymer films. **Applied Physics Letters**, v. 66, n. 2, p. 136-138, 1995.
- [10] KIM, D. Y. et al. Laser-induced holographic surface relief gratings on nonlinear optical polymer films. **Applied Physics Letters**, v. 66, n. 10, p. 1166-1168, 1995.
- [11] YAGER, Kevin G.; BARRETT, Christopher J. Photomechanical surface patterning in azopolymer materials. **Macromolecules**, v. 39, n. 26, p. 9320-9326, 2006.
- [12] YAGER, Kevin G.; BARRETT, Christopher J. All-optical patterning of azo polymer films. **Current opinion in solid state and materials science**, v. 5, n. 6, p. 487-494, 2001.
- [13] REKOLA, Heikki et al. Digital holographic microscopy for real-time observation of surface-relief grating formation on azobenzene-containing films. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 19642, 2020.
- [14] PAGLIARULO, Vito; CALABUIG, Alejandro. Real-time monitoring of surface relief grating formation in azopolymer thin films. In: **Functional Material Applications: From Energy to Sensing**. SPIE, 2023. p. 84-88.
- [15] BARRETT, Christopher J.; ROCHON, Paul L.; NATANSOHN, Almeria L. Model of laser-driven mass transport in thin films of dye-functionalized polymers. **The Journal of chemical physics**, v. 109, n. 4, p. 1505-1516, 1998.
- [16] PRIIMAGI, Arri et al. Enhanced photoinduced birefringence in polymer-dye complexes: Hydrogen bonding makes a difference. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 12, 2007.
- [17] PRIIMAGI, Arri et al. Polymer-dye complexes: a facile method for high doping level and aggregation control of dye molecules. **Chemistry of materials**, v. 17, n. 23, p. 5798-5802, 2005.
- [18] KULIKOVSKY, Lazar et al. Phenomenology of Photoinduced Processes in the Ionic Sol-Gel-Based Azobenzene Materials. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 1, n. 8, p. 1739-1746, 2009.
- [19] SALVATORE, Marcella; BORBONE, Fabio; OSCURATO, Stefano Luigi. Deterministic realization of quasicrystal surface relief gratings on thin azopolymer films. **Advanced Materials Interfaces**, v. 7, n. 11, p. 1902118, 2020.
- [20] OSCURATO, Stefano Luigi et al. Computer-generated holograms for complex surface reliefs on azopolymer films. **Scientific Reports**, v. 9, n. 1, p. 6775, 2019.

- [21] SAVA, Ion et al. Study of the nanostructuration capacity of some azopolymers with rigid or flexible chains. **High Performance Polymers**, v. 25, n. 1, p. 13-24, 2013.
- [22] MATHARU, Avtar S.; JEEVA, Shehzad; RAMANUJAM, P. S. Liquid crystals for holographic optical data storage. **Chemical Society Reviews**, v. 36, n. 12, p. 1868-1880, 2007.
- [23] ZARINS, Elmars et al. Molecular glasses of azobenzene for holographic data storage applications. **Optical Materials**, v. 79, p. 45-52, 2018.
- [24] CHOI, S. et al. Interferometric inscription of surface relief gratings on optical fiber using azo polymer film. **Applied physics letters**, v. 83, n. 6, p. 1080-1082, 2003.
- [25] YI, Dong Kee; KIM, Mi Jeong; KIM, Dong-Yu. Surface relief grating induced colloidal crystal structures. **Langmuir**, v. 18, n. 6, p. 2019-2023, 2002.
- [26] YI, Dong Kee; SEO, Eun-Mi; KIM, Dong-Yu. Fabrication of a mesoscale wire: sintering of a polymer colloid arrayed inside a one-dimensional groove pattern. **Langmuir**, v. 18, n. 13, p. 5321-5323, 2002.
- [27] KULKARNI VISHAKHA, S. ; BUTTE KISHOR, D. ; RATHOD SUDHA, S. Natural polymers—A comprehensive review. **Int. J. Res. Pharm. Biomed. Sci**, v. 3, n. 4, p. 1597-1613, 2012.
- [28] COSGROVE, Daniel J. Growth of the plant cell wall. **Nature reviews molecular cell biology**, v. 6, n. 11, p. 850-861, 2005.
- [29] PAWLICKA, Agnieszka; SABADINI, Rodrigo C.; NUNZI, Jean-Michel. Reversible light-induced solubility of disperse red 1 dye in a hydroxypropyl cellulose matrix. **Cellulose**, v. 25, p. 2083-2090, 2018.
- [30] BARTY-KING, Charles H. et al. Mechanochromic, structurally colored, and edible hydrogels prepared from hydroxypropyl cellulose and gelatin. **Advanced Materials**, v. 33, n. 37, p. 2102112, 2021.
- [31] SANDERS, Joshua C. et al. Hydroxypropyl cellulose as an adsorptive coating sieving matrix for DNA separations: artificial neural network optimization for microchip analysis. **Analytical chemistry**, v. 75, n. 4, p. 986-994, 2003.
- [32] ABDEL-HALIM, E. S.; EMAM, H. E.; EL-RAFIE, M. H. Utilization of hydroxypropyl cellulose and poly (acrylic acid)-hydroxypropyl cellulose composite as thickeners for textile printing. **Carbohydrate polymers**, v. 74, n. 4, p. 938-941, 2008.
- [33] JONES, David S.; RAFFERTY, Gerard P.; ANDREWS, Gavin P. Design of binary polymeric platforms containing ι -carrageenan and hydroxypropylcellulose for use in cataract surgery. **Carbohydrate polymers**, v. 154, p. 296-304, 2016.

- [34] CARMONA, Pierre et al. Controlling the structure of spin-coated multilayer ethylcellulose/hydroxypropylcellulose films for drug release. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 644, p. 123350, 2023.
- [35] MARQUES-MARINHO, Flávia Dias; VIANNA-SOARES, Cristina Duarte. Cellulose and its derivatives use in the pharmaceutical compounding practice. In: **Cellulose-medical, pharmaceutical and electronic applications**. IntechOpen, 2013.
- [36] RAO, Venkatramana M.; HASLAM, John L.; STELLA, Valentino J. Controlled and complete release of a model poorly water-soluble drug, prednisolone, from hydroxypropyl methylcellulose matrix tablets using (SBE) 7m- β -cyclodextrin as a solubilizing agent. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 90, n. 7, p. 807-816, 2001.
- [37] WERBOWYJ, Rita S.; GRAY, Derek G. Optical properties of hydroxypropyl cellulose liquid crystals. I. Cholesteric pitch and polymer concentration. **Macromolecules**, v. 17, n. 8, p. 1512-1520, 1984.
- [38] LEDWON, Przemyslaw et al. Hydroxypropyl cellulose-based gel electrolyte for electrochromic devices. **Electrochimica Acta**, v. 159, p. 227-233, 2015.
- [39] Guirguis, O.; Moselhey, M. Thermal and structural studies of poly(vinyl alcohol) and hydroxypropyl cellulose blends. **Natural Science**, v. 4, p. 57-67, 2012.
- [40] GUAN, Ying et al. Stability of hydrogen-bonded hydroxypropylcellulose/poly (acrylic acid) microcapsules in aqueous solutions. **Soft Matter**, v. 5, n. 4, p. 842-849, 2009.
- [41] SIGMA ALDRICH. Gold Nanoparticles: Properties and Applications. **Merck**, Disponível em: <https://www.sigmaaldrich.com/br/pt>. Acesso em: 01 mai. 2024.
- [42] CYRIL, Neethu et al. Catalytic degradation of methyl orange and selective sensing of mercury ion in aqueous solutions using green synthesized silver nanoparticles from the seeds of Derris trifoliata. **Journal of Cluster Science**, v. 30, p. 459-468, 2019.
- [43] FLEMING, Ian; WILLIAMS, Dudley H. **Spectroscopic methods in organic chemistry**. New York: McGraw-hill, 1966.
- [44] BRINKMANN, Martin et al. Correlation between molecular packing and optical properties in different crystalline polymorphs and amorphous thin films of mer-tris (8-hydroxyquinoline) aluminum (III). **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, n. 21, p. 5147-5157, 2000.
- [45] VARGHESE, Shinto; DAS, Suresh. Role of molecular packing in determining solid-state optical properties of π -conjugated materials. **The journal of physical chemistry letters**, v. 2, n. 8, p. 863-873, 2011.
- [46] ZOLLINGER, Heinrich. **Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments**. John Wiley & Sons, 2003.