



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

JÚLIA COLOMBO GOMES

**FOTO-OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR SÍLICA MESOPOROSA
FUNCIONALIZADA COM MOLÉCULA FOTOATIVA**

Florianópolis,
Novembro/2019.

JÚLIA COLOMBO GOMES

**FOTO-OXIDAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS POR SÍLICA MESOPOROSA
FUNCIONALIZADA COM MOLÉCULA FOTOATIVA**

Relatório apresentado ao
Departamento de Química da
Universidade Federal de Santa
Catarina como requisito parcial
da disciplina de Estágio
Supervisionado II (QMC 5512).

Orientadora: Prof^ª. Dra. Adriana Passarela Gerola

Coorientador: Me. Heitor Alexandre Gonçalves Bazani

Florianópolis,
Novembro/2019

A vida não é fácil para nenhum de nós. Temos que ter persistência e, acima de tudo, confiança em nós mesmos. Devemos acreditar que somos talentosos em alguma coisa, e que essa coisa, a qualquer custo, deve ser alcançada.

“Marie Curie”

AGRADECIMENTOS

Durante todo o período da graduação diversas pessoas passaram e deixaram a sua contribuição. Gostaria de agradecer a cada uma delas pelos seus ensinamentos e toda troca de experiências, tanto nas diversões, como no aprendizado.

Em especial, agradeço aos meus pais, irmãs e nona por todo amor e união, que me tornaram quem sou e me deram segurança para sempre seguir em frente. Ao meu namorado, Ricardo, por sempre acreditar tanto em mim, me apoiar e nunca me deixar desistir. As minhas tias Léia e Maristela, por terem me acolhido como filha nesta jornada em Florianópolis. E a todos as amigadas, tanto as que construí neste período, quanto as que conservei de longos anos. Todos são muito importantes e terão sempre o meu carinho e gratidão.

Agradeço também a minha orientadora Adriana por tanta compreensão, paciência e dedicação, ao meu coorientador Heitor por toda ajuda que foi fundamental para a realização deste trabalho e aos colegas dos laboratórios 203, 312 e 308 pelas dicas e ajudas sempre bem-vindas.

Por fim, agradeço a UFSC pelo ensino, e a todos os diversos professores que tive a oportunidade de conhecer e aprender.

RESUMO

O reaproveitamento de resíduos e a utilização de materiais renováveis são de grande interesse ambiental e econômico. Pensando nisso, a síntese de sílica mesoporosa pode ser realizada utilizando a cinza da casca de arroz, sendo este um resíduo industrial gerado em grande quantidade. Este material mesoporoso pode ser funcionalizado e adquirir propriedades de catalisadores heterogêneos, que são vantajosas devido a sua possibilidade de reutilização. A ancoragem de moléculas fotoativas confere a sílica mesoporosa características fotocatalíticas. A rosa de bengala é um composto fotossensível que tem uma estrutura química que favorece a formação de oxigênio singlete, que é uma espécie de grande interesse pois sua alta reatividade possibilita a foto-oxidação de diversos compostos.

O fotocatalisador suportado em sílica mesoporosa foi preparado e caracterizado por difração de raios-X, espectroscopia no infravermelho, fisissorção de N₂, análise termogravimétrica e outras técnicas que corroboraram com os resultados obtidos. Uma fotodegradação de ácido ascórbico foi realizada a fim de se acompanhar e avaliar a atividade fotocatalítica do material. Obteve-se um material bem organizado e com elevada área específica. Nas degradações de ácido ascórbico, as constantes de velocidade obtidas seguiram os padrões esperados, e a foto-oxidação do estilbeno como molécula modelo, resultou na formação da acetofenona. Tanto as análises de caracterização quanto os testes fotocatalíticos, demonstraram a formação de um material de fácil recuperação e eficiente na foto-oxidação de alcenos. Desta maneira, tem-se um fotocatalisador suportado em sílica mesoporosa com alta eficiência de formação de oxigênio singlete e com uma ampla aplicação.

Palavras chave: SBA-15, fotocatalise, oxigênio singlete, Rosa de bengala

LISTA DE FIGURAS

Figura 01: Estrutura hexagonal da SBA-15.....	14
Figura 02: Mecanismos de funcionalização com ATPES.....	16
Figura 03: Esquema da funcionalização da SBA-15 com rosa de bengala.....	16
Figura 04: Estrutura de três agente de acoplamento: dicitloexilcarbodiimida (DCC), <i>N</i> -(3-dimetilaminopropil)- <i>N'</i> -etilcarbodiimida (EDC) e diisopropilcarbodiimida (DIC).....	17
Figura 05: Mecanismo da ativação da carbonila.....	17
Figura 06: Diagrama de Jablonki. Fonte: Adaptado do livro Principles of Fluorescence Spectroscopy.....	18
Figura 07: Diagrama de orbital molecular da molécula O ₂	19
Figura 08: Mecanismo fotoquímico da geração de (¹ O ₂).....	20
Figura 09: Estrutura da molécula de xanteno.....	20
Figura 10: Estrutura da rosa de bengala e fluoresceína.....	21
Figura 11: Representação esquemática de um mecanismo de foto-oxidação.....	22
Figura 12: Esquema representativo da preparação de fotocatalisadores baseados em sílica mesoporosa carregada com rosa de bengala.....	28
Figura 13: Foto da sílica mesoporosa SBA-15 contendo RB ligada covalentemente.....	29
Figura 14: Espectros de emissão da RB em água com tempo de contato de 0,3 e 24 h. (A) Adsorção física e (B) Adsorção química.....	29
Figura 15: Difratoograma da SBA-15 funcionalizada com grupos amina.....	30
Figura 16: Imagens de TEM de SBA-15/NH ₂ nas direções 100 (A) e 110 (B).....	31
Figura 17: A) Tipos de isoterma de adsorção B) Tipos de histereses. Fonte: IUPAC.....	31
Figura 18: Isotermas de fisissorção de N ₂ obtido para as amostras SBA-15/NH ₂ (A) e SBA-15/RB (B).....	32
Figura 19: Análise termogravimétrica da SBA-15/NH ₂ e SBA-15/RB.....	33
Figura 20: Espectrograma de infravermelho para SBA-15/NH ₂ e SBA-15/RB.....	34

Figura 21: Estrutura molecular do ácido ascórbico.....	35
Figura 22: Espectros de absorção do ácido ascórbico em diferentes tempos de iluminação. As Figuras A, B, e C representam o primeiro, o segundo e o terceiro ciclo de foto-oxidação, respectivamente.....	36
Figura 23: Cinéticas de foto-oxidação do ácido ascórbico em diferentes tempos de iluminação. As Figuras A, B, e C representam o primeiro, o segundo e o terceiro ciclo de foto-oxidação, respectivamente.....	37
Figura 24: Espectros de absorção do ácido ascórbico em diferentes tempos de iluminação. A) SBA-15/RB e B) SBA-15/NH ₂	38
Figura 25: Espectros de absorção do ácido ascórbico em diferentes tempos de iluminação. A) SBA-15/RB, B) SBA-15/RB na presença de DMSO 10%, e C) SBA-15/RB na presença de NaN ₃ (2 mol L ⁻¹).....	38
Figura 26: Espectros de absorção para a reação de foto-oxidação do estilbeno (0,037 mol L ⁻¹) na presença de SBA-15/RB em diferentes tempos de iluminação.....	39
Figura 27: Estruturas eletrônicas dos possíveis produtos de foto-oxidação do estilbeno.....	40
Figura 28: Espectros de massa do estilbeno antes e após a iluminação (60 min).....	40
Figura 29: Espectro de massa dos fragmentos observados para 119 (A) e 149 (B).....	41
Figura 30: Fragmentos de ionização da acetofenona.....	41
Figura 31: Possível estrutura e fragmentação de 149.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS

¹A – Substrato no estado singlete

¹FS* - Fotossensibilizador no estado excitado singlete

¹O₂ – Oxigênio singlete

³FS* - Fotossensibilizador no estado excitado triplete

ATPES – (3-aminopropil)triétoxissilano

CA – Casca de arroz

CCA – Cinza da casca de arroz

CI – Conversão interna

CIS – Cruzamento intersistema

DCI – Diisopropilcarbodiimida

DDC – Diclorocicloexilcarbodiimida

DMF – Dimetilformamida

DMSO – Dimetilsulfóxido

DRX – Difração de raios-X.

EDC – *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N*'-etilcarbodiimida

FS - Fotossensibilizador

FTIR – Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier

IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemistry

P-123 – (óxido de etileno)₂₀(óxido de propileno)₇₀(óxido de etileno)₂₀

RB – Rosa de bengala

S₀ – Estado fundamental

S₁ – Primeiro estado excitado singlete

S₂ – Segundo estado excitado singlete

SBA – *Santa Barbara Amorphous*

SBA-15/NH₂ – Sílica mesoporosa do tipo SBA-15 funcionalizada com amina

SBA-15/RB – Sílica mesoporosa do tipo SBA-15 funcionalizada com rosa de bengala

TEM – Microscopia eletrônica de transmissão

TEOS – Tetraetilortosilicato

T_n – Estado triplete

V_n – Estados vibracionais

Sumário

1	INTRODUÇÃO	12
2	REVISÃO DA LITERATURA	13
2.1	Casca de arroz	13
2.2	Sílicas mesoporosas	13
2.3	Funcionalização de sílicas mesoporosas.....	15
2.4	Fotoquímica.....	18
2.5	Química dos xantenos.....	20
2.6	Reações de foto-oxidação	21
3	OBJETIVOS.....	23
3.1	Objetivo Geral.....	23
3.2	Objetivos específicos.....	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	24
4.1	Materiais.....	24
4.2	Segurança no laboratório.....	24
4.3	Métodos	25
4.3.1	<i>Síntese da SBA - 15</i>	25
4.3.2	<i>Funcionalização da SBA-15</i>	25
4.3.3	<i>Reações de foto-oxidação</i>	26
4.4	Instrumentação	27
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	28
5.1	Preparação e caracterização da sílica mesoporosa do tipo SBA-15 funcionalizada.....	28
5.1.1	<i>Difração de raios - X (XRD)</i>	30
5.1.2	<i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i>	30
5.1.3	<i>Fisissorção de nitrogênio</i>	31
5.1.4	<i>Análise Termogravimétrica (TGA)</i>	33
5.1.5	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)</i> 34	
5.1.6	<i>Análise Elementar (CHN)</i>	35
5.2	Foto-oxidações	35
5.2.1	<i>Foto-oxidação do ácido ascórbico utilizando SBA-15/RB como fotocatalisador</i>	35
5.2.1.1	<i>Avaliação do mecanismo de Foto-oxidação do ácido ascórbico utilizando SBA- 15/RB como fotocatalisador</i>	38
5.2.2	<i>Foto-oxidação do estilbeno utilizando SBA-15/RB como fotocatalisador</i>	39
6	CONCLUSÃO	13
7	REFERÊNCIAS	14

1 Introdução

A luz sendo utilizada como fonte de energia, é um processo primitivo e fundamental para a origem da vida. Um dos exemplos mais comuns é a fotossíntese, na qual as clorofilas atuam como pigmento antena na captura de luz solar, possibilitando a transformação de dióxido de carbono e água em oxigênio e carboidrato. Assim como este, existem diversos outros processos fotoquímicos importantes ocorrendo na natureza, como por exemplo, a visão.

Estudos na área de fotoquímica vêm sendo amplamente difundidos nos últimos anos. Isto ocorre devido à grande aplicabilidade que este tipo de reação pode atingir, como a degradação de corantes e pesticidas, a geração de energia elétrica por meio de luz solar, e diversas áreas da medicina. A relevância atual de foto-oxidações deve-se a obtenção de produtos de interesse, que são muito difíceis de obter por outros métodos. As reações foto-oxidativas são realizadas em condições brandas, acessíveis e econômicas. Como efeito destas condições mais amenas, há uma diminuição das reações laterais ou secundárias, aumentando assim, a seletividade das reações químicas, sendo esta uma importante perspectiva no planejamento e modificação de rotas sintéticas. Destaca-se que a diminuição de gastos energéticos e a seletividade são fatores importantes para o desenvolvimento de processos sustentáveis, visando a utilização de forma eficiente de matérias-primas, de preferência, renováveis, de baixa toxicidade, e a eliminação de resíduos.

No que se refere às reações fotossensibilizadas por moléculas orgânicas (como xantenos), a heterogeneização catalítica facilita a purificação dos produtos e a reutilização dos fotocatalisadores. Neste sentido, a utilização de sílica mesoporosa obtida a partir da casca de arroz é uma abordagem econômica e ambientalmente amigável. Adicionalmente, a funcionalização de suportes de sílica com xantenos mostra-se como uma estratégia promissora para geração de espécies reativas de oxigênio (oxigênio singlete e espécies radicalares) capazes de oxidar moléculas orgânicas sem a utilização de reagentes tóxicos e poluentes, gerando menos resíduos em uma abordagem sustentável.

2 Revisão da Literatura

2.1 Casca de arroz

O arroz é o segundo grão mais produzido mundialmente, ficando atrás apenas do trigo, e é consumido em todos os continentes. De acordo com a EMBRAPA (Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária), o Brasil está entre os maiores produtores de arroz no continente americano e em 9º lugar no cultivo mundial, sendo a região sul, responsável pela maior parte da produção brasileira.¹

O processo de beneficiamento do arroz gera alguns resíduos, como o farelo, os grãos quebrados e a própria casca do arroz (CA). Os dois primeiros podem ser utilizados na produção de farinhas e ração, já a casca do arroz tem diferentes utilidades, tornando-a um resíduo importante no processo de beneficiamento.² Devido a sua composição, majoritariamente de matéria orgânica, é utilizada na indústria cimenteira, na adubagem de solos para plantação e como abrasivo.³

A quantidade de CA gerada é muito grande, correspondendo a cerca de 20% da produção total do grão. Por esse motivo, seu descarte em ambientes abertos causa um grande desequilíbrio ambiental devido a sua lenta absorção ao ambiente, além de gerar uma poluição visual, pois a baixa densidade deste resíduo faz com que ele se espalhe facilmente.⁴

Por conter uma grande quantidade de carbono em sua composição, a CA é utilizada com frequência na geração de energia por meio da sua queima na própria indústria produtora. Como resultado desta prática, obtém-se a cinza da casca de arroz (CCA), um resíduo que tem entre 80 a 97% (massa:massa) de concentração de sílica em sua composição.^{5,6} Desta forma, este material pode ser utilizado como substituto do tetraetilortossilicato (TEOS) na síntese de sílicas mesoporosas, pois trata-se de uma alternativa sustentável, e de baixo custo.

2.2 Sílicas mesoporosas

As sílicas mesoporosas são materiais sintéticos com alta área específica (geralmente acima de $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) e tamanho de poro uniforme e regular. Este material é constituído de silício e oxigênio e é comumente utilizado como suporte para catalisador devido a sua alta capacidade de adsorção e fácil preparação.^{7,8} De acordo com a IUPAC,

um material mesoporoso possui um diâmetro de poro entre 2 e 50 nanômetros (nm), dentro desta classificação diversos materiais podem ser encontrados. A SBA-15 é classificada como sílica mesoporosa e vem sendo amplamente estudada devido a sua alta estabilidade térmica, fácil preparação e possibilidade de ajuste da espessura das paredes e diâmetro de poros durante a síntese. Sua estrutura é hexagonal bidimensional com poros lineares ao longo do tubo⁹, conforme ilustrado na Figura 01:



Figura 01: Estrutura hexagonal da SBA-15. Fonte: Adaptado de Miele, P.¹⁰

A síntese deste material é feita utilizando, além de uma fonte de silício, um copolímero tribloco, que é responsável pela estrutura hexagonal do material, também chamado de *template*. Este material é anfifílico e não iônico, possuindo blocos externos polares e o bloco central apolar. Quando dissolvido em meio ácido, agrega-se formando micelas que darão a estrutura da sílica mesoporosa.^{11,12}

As sílicas mesoporosas recém-sintetizadas não apresentam características catalíticas, ou seja, são neutras. Desta forma, é possível fazer a funcionalização com diferentes grupos ativos ou fotossensibilizantes, conferindo às sílicas uma ampla aplicabilidade em vários objetivos. Sendo assim, é possível ancorar moléculas orgânicas ou óxidos metálicos nas paredes do suporte, fazendo com que ele adquira propriedades específicas conforme desejado, como acidez, basicidade e/ou fotossensibilidade.¹³

A fonte de sílica normalmente utilizada na síntese da SBA-15, é o TEOS. Porém o mesmo, é um reagente com elevado custo e tóxico, podendo causar irritação aos olhos e vias respiratórias. Portanto, somando estes fatores a crescente preocupação com o meio ambiente, busca-se novos métodos que possam diminuir o consumo de reagentes e aumentar o uso de materiais considerados rejeitos, otimizando o processo sustentável sem alterar a obtenção do produto desejado.^{14,15}

Uma alternativa que vem sendo estudada é a obtenção da sílica mesoporosa utilizando a cinza da casca de arroz como fonte de sílica. Assim, obtém-se um produto semelhante àquele obtido pela síntese com o TEOS e ainda há uma grande contribuição

no âmbito da química verde, como a possibilidade de recuperar o catalisador, sendo esta, uma das principais vantagens do uso de suporte de sílicas mesoporosas.³

2.3 Funcionalização de sílicas mesoporosas

A funcionalização de suportes de sílica é vastamente utilizada em diferentes áreas da química. As sílicas mesoporosas possuem em sua superfície, grupos silanóis (Si-OH) e grupos siloxanos (Si-O-Si).¹⁶ Os grupos siloxanos são pontes estáveis que formam a estrutura e que ficam, em sua maioria, na parte mais interna do suporte mesoporoso. Já os grupos silanóis, ficam na superfície e podem reagir com outras moléculas, dando características diferentes ao catalisador.¹³

Dentro deste contexto, existem dois diferentes métodos utilizados para a funcionalização da sílica, o método de co-condensação e o método de funcionalização pós síntese. No primeiro método, a molécula que se deseja ancorar é adicionada ao meio reacional, este processo resulta em uma melhor distribuição dos grupos silanóis na superfície e é feito em apenas uma etapa. Contudo, a desvantagem deste método é que o material sintetizado possui poros com forma e tamanho menos regulares em relação aos demais. Isso ocorre, pois, a adição do agente funcionalizador muda o meio reacional e compromete a morfologia do material.¹⁷ Na funcionalização pós síntese por outro lado, a ancoragem ocorre em duas etapas e a estrutura do material não é comprometida, já que a adição é feita no suporte anteriormente sintetizado. Portanto, neste método, a distribuição dos grupos ancorados não é uniforme, obtendo-se uma maior concentração do grupo funcionalizador nas superfícies externas e próximo as aberturas dos poros do que em seu interior.^{17,18}

As moléculas utilizadas para a funcionalização da sílica mesoporosa, são silanos com três substituintes alcóxidos, que são hidrolisáveis, e um átomo de carbono, sendo que este está ligado à função que se deseja funcionalizar.

Com o suporte funcionalizado, pode-se adicionar moléculas que darão características catalíticas ao material, de acordo com a aplicação desejada. Vários trabalhos na literatura utilizam sílicas mesoporosas funcionalizadas com grupos amino para a imobilização de metais, já que, o nitrogênio pode atuar como uma base de Lewis frente ao metal que atua como o ácido de Lewis.¹⁹ Isto ocorre, pois a base de Lewis possui um par de elétrons livre que pode ser doado ao ácido que possui um orbital vazio capaz de receber esses elétrons, ocorrendo a interação.²⁰

Um exemplo para a funcionalização de sílica com (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES) é mostrado na Figura 02. Normalmente a reação de substituição é favorecida em grupos silanóis vicinais, que possibilita a interação entre o grupo abandonador e o hidrogênio do silanol adjacente.

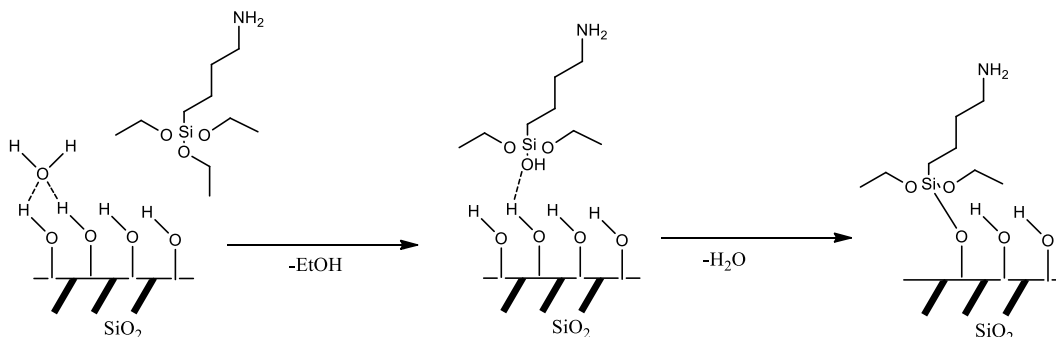


Figura 02: Mecanismo de funcionalização com APTES. Fonte: Autora.

Outro processo de funcionalização que vem sendo utilizado é a ancoragem de moléculas fotoativas gerando fotocatalisadores, sendo este, um método bastante vantajoso, pois além de se tratar de uma catálise heterogênea, há também a realização de uma reação de foto-oxidação, que em geral, são reações rápidas e eficientes.²¹ O processo de ancoragem com uma molécula fotoativa está ilustrado na Figura 03:

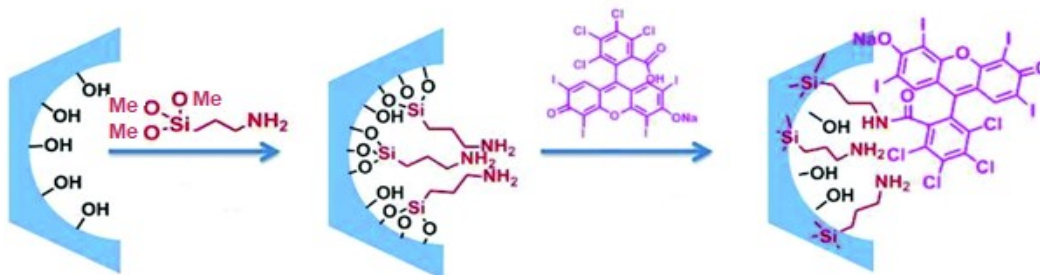


Figura 03: Esquema da funcionalização da SBA-15 com Rosa de bengala por ligação química. Fonte: Prieto *et al.*²²

A molécula fotoativa pode ser incorporada à sílica por adsorção física em consequência de interações eletrostática, ou pela formação de ligações covalentes. Sendo esta última de interesse, pois reduz a possibilidade de lixiviação da espécie fotoativa e aumenta a possibilidade de reuso do fotocatalisador. Quando se analisa a incorporação de rosa de bengala (RB) em SBA-15 funcionalizada com APTES, tem-se uma reação ácido-base, visto que o grupo amino atuará como base, formando o carboxilato, não reativo. A formação do par iônico $\text{COO}^-/\text{NH}_3^+$ leva a atração eletrostática, ou seja, tem-se uma adsorção física, pois o grupo carboxilato é altamente estável. Para a adsorção química da

RB na sílica deve-se utilizar um agente de acoplamento (exemplos ilustrados na Figura 04), que possibilite a formação de uma ligação amida estável a partir da reação de substituição nucleofílica. Os agentes de acoplamento são substâncias capazes de tirar densidade eletrônica da carbonila, tornando-a ainda mais deficiente de elétrons e conseqüentemente mais reativa.²³

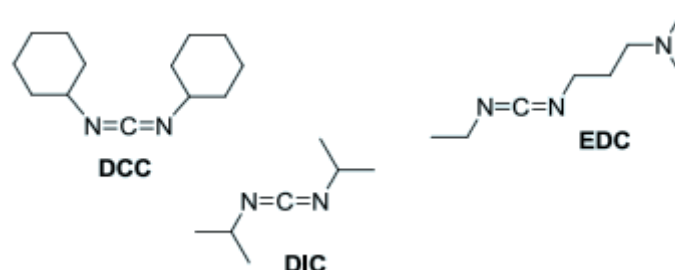


Figura 04: Estrutura de três agentes de acoplamento: dicitloexilcarbodiimida (DCC), *N*-(3-dimetilaminopropil)-*N'*-etilcarbodiimida (EDC) e diisopropilcarbodiimida (DIC). Fonte: Adaptado de Filho, J. R.²⁴

Um exemplo de formação de amida a partir de carboxilato e amina, usando dicitloexilcarbodiimida (DCC) como agente de acoplamento, é ilustrado na Figura 05. Na primeira etapa dessa reação, o DCC atua como base abstraindo o próton do ácido carboxílico e formando o carboxilato. Em seguida, tem-se um ataque nucleofílico do carboxilato no DCC protonado, com a formação de um intermediário ativado. Na sequência tem-se um ataque nucleofílico da amina com a formação de um intermediário tetraédrico, que após uma etapa de transferência de próton, elimina um bom grupo abandonador e resulta na formação de uma amida e uma uréia.

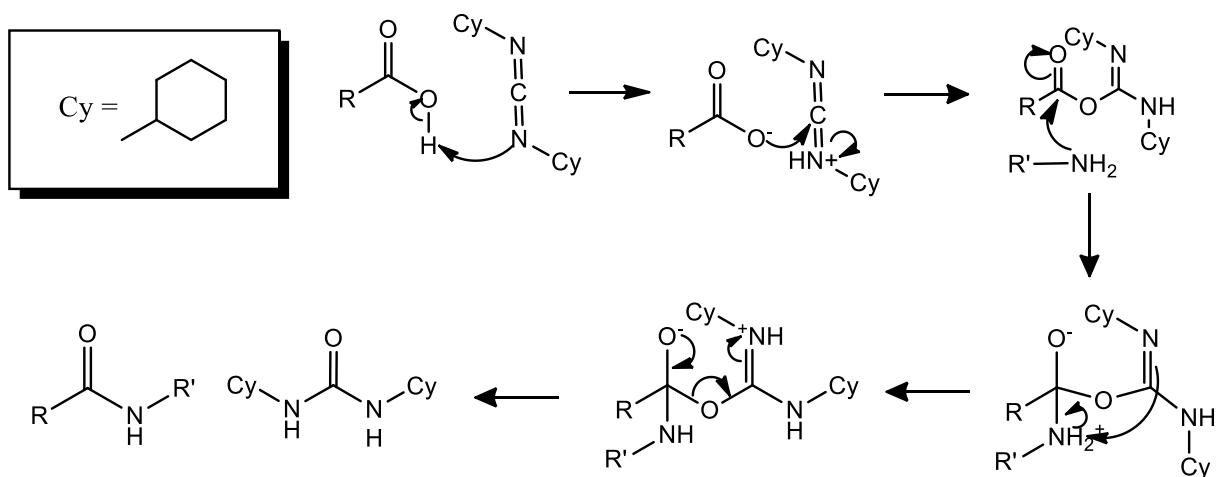


Figura 05: Mecanismo da ativação da carbonila com o DCC. Fonte: Autora.

A utilização de agentes de acoplamento possibilita a preparação de suportes de sílicas para ancoragem de moléculas orgânicas fotoativas, visando a fotocatalise. Esta área ainda é pouco explorada, porém mostra-se promissora nas reações onde se requer uma alta energia e no âmbito da química verde.

2.4 Fotoquímica

A fotoquímica é a interação da matéria com a luz gerando espécies no estado excitado. Tal estado representa moléculas com altos níveis de energia e, portanto, com grande reatividade. Fisicamente falando, ao receber uma quantidade de radiação mínima necessária, o elétron passa do seu orbital HOMO (*Highest Occupied Molecular Orbital*) para o LUMO (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). Quando no estado excitado, o elétron tende a retornar ao seu estado fundamental, e esta transição pode ocorrer de diversas maneiras.²⁵

Quando uma molécula absorve um fóton, ela passa do seu estado eletrônico fundamental singlete (S_0) para o estado excitado singlete (S_1). Para cada estado eletrônico S_n , há um conjunto de estados vibracionais V_n .²⁶ Assim, quando o elétron perde energia dentro de um estado eletrônico, mudando apenas seu estado vibracional, ele realiza conversões não radiativas denominadas conversão interna, já quando ele decai de S_1 para S_0 , ele pode emitir luz no processo radiativo conhecido como fluorescência.²⁷ Adicionalmente, a molécula no estado excitado S_1 pode sofrer cruzamento intersistema (CIS) para o estado excitado tripleto (T_1), que pode retornar para o estado fundamental emitindo radiação no processo de fosforescência.

O Diagrama de Jablonski, ilustrado na Figura 06, representa a absorção de fótons e as diferentes transições que o elétron pode realizar, bem como as nomenclaturas dadas a cada tipo de transição.

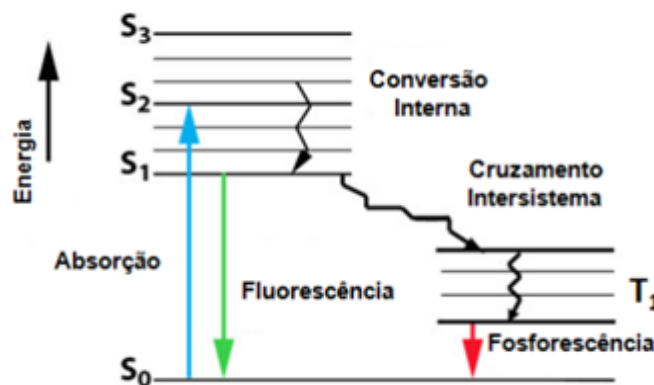


Figura 06: Diagrama de Jablonski. Fonte: Adaptado do livro *Principles of Fluorescence Spectroscopy*.²⁶

A molécula de oxigênio presente na atmosfera tem sua menor energia no estado tripleto (T_1) devido a seu par de elétrons desemparelhados (Figura 07), isso confere a ela uma característica mais reativa em relação às demais moléculas, que têm sua menor energia no estado fundamental singlete.²⁸ Quando uma molécula fotoativa sofre perda de energia por cruzamento intersistema (CIS), passando de seu estado S_1 para T_1 , ela adquire a mesma multiplicidade das moléculas de oxigênio presentes na solução. Esta mudança de estado facilita uma transferência de energia do fotossensibilizador (FS), que retorna a S_0 , para o oxigênio, que emparelha seus elétrons gerando o oxigênio singlete (1O_2), de maior energia.²⁹ Por sua vez, o oxigênio singlete reage facilmente com os substratos orgânicos que encontram-se normalmente no estado singlete.

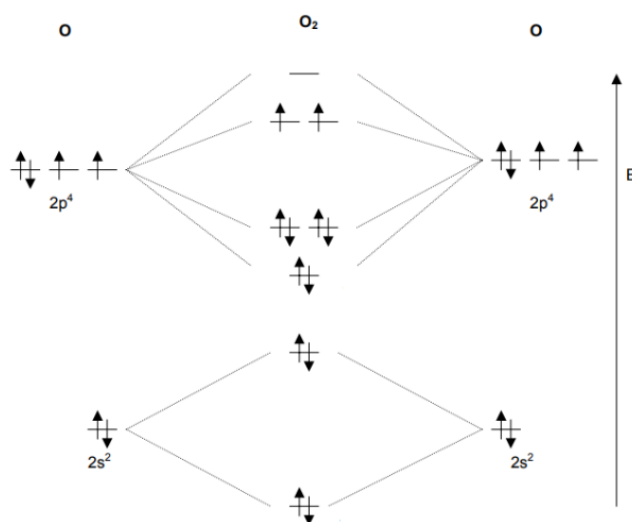


Figura 07: Diagrama de orbital molecular da molécula O_2 . Fonte: Adaptado de Cassus, E.³⁰

O cruzamento intersistema é uma transição eletrônica proibida por spin, já que os estados eletrônicos singlete e tripleto apresentam diferentes multiplicidades. Contudo, o acoplamento spin-orbita, que é pronunciado em determinadas moléculas, faz com que esta transição seja possível.³¹

Este acoplamento é a junção momentânea do momento magnético orbital e do momento magnético spin de uma molécula. Moléculas que contenham átomos mais pesados conseguem sobrepor seus orbitais com maior facilidade, e por consequência, geram uma maior transição S_1 para T_1 .³²

O mecanismo fotoquímico, pelo qual ocorre a transferência de energia e a formação do 1O_2 , encontra-se ilustrado na Figura 08.

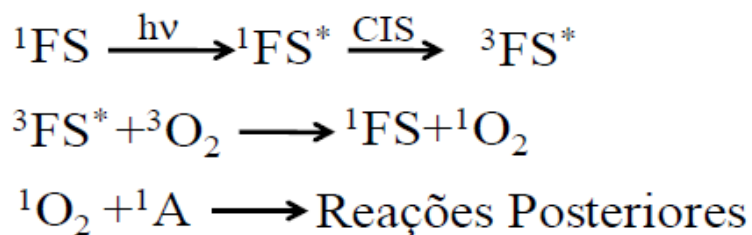


Figura 08: Mecanismo fotoquímico da geração de (${}^1\text{O}_2$). Fonte: Gerola, Adriana.³³

Todo este processo faz com que a espécie excitada do oxigênio seja cobijada em sínteses orgânicas, pois ela é capaz de oxidar moléculas sem que haja necessidade de solventes tóxicos que são de difícil manuseio e descarte.

2.5 Química dos xantenos

Os xantenos são uma classe de corantes químicos derivados do dibenzopirano que apresentam três anéis aromáticos lineares, sendo que no anel central há um átomo de oxigênio, conforme ilustrado na Figura 09. Algumas moléculas são derivadas desta estrutura e apresentam diversas aplicações biológicas, tornando-se assim, uma classe de compostos muito estudados e utilizados na medicina, química, biologia e outras áreas.^{34,35}

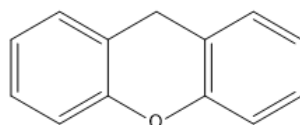


Figura 09: Estrutura da molécula de xanteno. Fonte: Autora.

Os derivados do xanteno possuem grupos cromóforos e híbridos de ressonância devido à deslocalização dos elétrons. Isso confere a essas moléculas características fotossensíveis, sendo assim, tendem a ser fotoluminescentes.^{36,37} Por exemplo, a fluoresceína (Figura 10) é uma molécula altamente fluorescente. Adicionalmente, alguns xantenos no estado excitado apresentam uma alta conversão intersistema levando a um alto rendimento quântico do estado tripleto, e um alto rendimento quântico de oxigênio singleto, e conseqüentemente conseguem causar a degradação celular devido a alta reatividade das espécies geradas. Isto faz com que sejam utilizados em terapia fotodinâmica e na inativação de bactérias, fungos e leveduras.^{34,38,39}

A RB (Figura 10) é um xanteno e recebe este nome pois foi sintetizada pela primeira vez na cidade de Bengala, na Índia, onde foi muito utilizada como corante de

tecidos. Atualmente sua principal aplicação industrial, é na fabricação de colírios com o objetivo de elucidar diagnósticos de doenças externas aos olhos.³⁴ A RB é muito conhecida pela sua grande capacidade de gerar oxigênio singlete. Os átomos de iodo presentes na molécula favorecem um grande acoplamento spin órbita, comparativamente com outros derivados xantênicos. Sendo este acoplamento spin-órbita, responsável pelo cruzamento intersistema para o estado triplete.^{40,41}

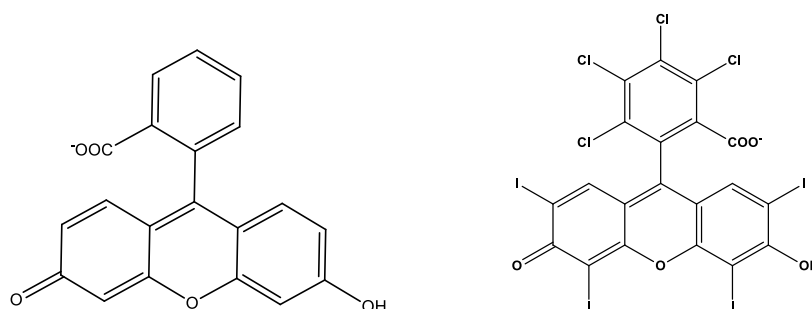


Figura 10: Estrutura da Fluoresceína a esquerda, e Rosa de Bengala a direita. Fonte: Autora.

Dentre as moléculas fotoativas conhecidas a Rosa de Bengala apresenta um dos maiores rendimentos quânticos de oxigênio singlete, sendo ele 0,86 (em etanol). Este valor indica que em cada 100 moléculas de Rosa de bengala que são excitadas, 86 transferem energia para o oxigênio molecular formando oxigênio singlete.⁴¹ Assim, tem-se um grande potencial da RB para reações de foto-oxidação.

2.6 Reações de foto-oxidação

As reações foto-oxidativas, como mencionado anteriormente, são reações iniciadas pela absorção de fótons. Tal absorção resulta na obtenção de espécies altamente reativas que são capazes de oxidar moléculas em meio aquoso e temperatura ambiente.⁴² Isto faz com que esse tipo de reação seja de grande interesse em diversas áreas da ciência, e especialmente em química orgânica.

Diversos trabalhos vêm sendo publicados na última década utilizando métodos foto-oxidativos como forma de degradação de diversos compostos. Na área da química ambiental, os processos oxidativos avançados conseguem degradar poluentes de difícil descarte, como corantes, pesticidas agrícolas e demais resíduos.^{43,44,45} Na medicina, já são aplicadas em terapia fotodinâmica e no tratamento de tumores e outras patologias.^{46,47} Na biologia, são utilizadas na inativação de bactérias, fungos e leveduras.³⁹ Além destes,

vários outros trabalhos aplicam este método, na degradação, inativação e descoloração de diferentes classes de compostos.^{48,49,50}

Embora as aplicações de foto-oxidações sejam inúmeras e de incontestável eficiência, o mecanismo exato pelo qual a reação se processa é incerto. No estado excitado as transferências eletrônicas, de densidade de carga e a formação de intermediários, não ocorrem da maneira convencional, onde se pode acompanhar uma reação sabendo o seu mecanismo. O que é proposto na maioria dos estudos, é a forma como a reação é iniciada, que geralmente, é através de uma reação pericíclica. O produto final pode ser caracterizado e, portanto, sabe-se o resultado da reação. Na Figura 11, está representado um esquema geral de um mecanismo de foto-oxidação.

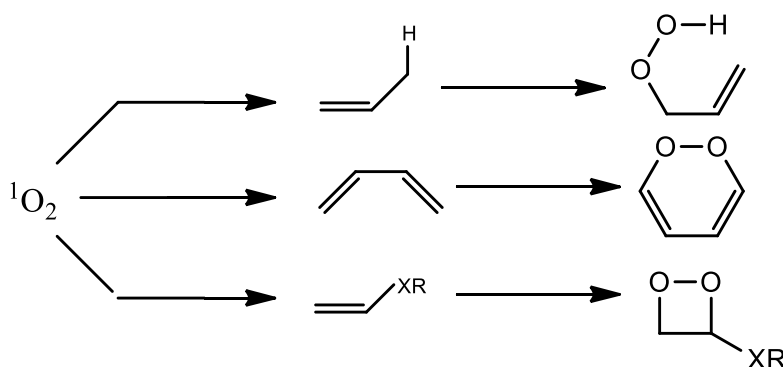


Figura 11: Representação esquemática de um mecanismo de foto-oxidação.

A oxidação de alcenos via os procedimentos usuais, utiliza um agente oxidante em meio fortemente ácido. Embora seja uma estratégia consolidada e funcional, esta reação gera poluentes tóxicos, além dos perigos de se manusear ácidos concentrados.

3 Objetivos

3.1 Objetivo Geral

Desenvolver um fotocatalisador heterogêneo suportado em sílica mesoporosa funcionalizada com molécula fotoativa, para avaliar reações de foto-oxidação de moléculas modelo com oxigênio singlete.

3.2 Objetivos específicos

- Preparar sílica mesoporosa do tipo SBA-15 funcionalizada com RB;
- Realizar a caracterização química e estrutural do material mesoporoso preparados;
- Avaliar as propriedades fotofísicas do fotocatalisador obtido;
- Investigar a eficiência catalítica do fotocatalisador em reações de foto-oxidação de substratos orgânicos, e caracterizar os produtos obtidos.

4 Materiais e Métodos

4.1 Materiais

Para a síntese da SBA-15, utilizou-se uma solução de HCl (2 mol. L⁻¹), NaOH, o agente direcionador Pluronic – P123 e cinza da casca de arroz da empresa Ligeyrinho alimentos localizada no município de Paulo Lopes.

Para a funcionalização do suporte mesoporoso foi utilizado primeiramente ATPES, tolueno e diclorometano. Para a ancoragem da RB, utilizou-se DMF, o agente de acoplamento DCC, o fotossensibilizador RB e por fim, para lavagem do material, etanol e diclorometano.

Para os testes de degradação, foi preparado uma solução de ácido ascórbico (1,45x10⁻³ mol L⁻¹), utilizou-se também o fotocatalisador preparado e uma luz de LED na cor verde. Para a realização de testes catalíticos, utilizou-se DMSO 10% e uma solução de azida de sódio (NaN₃, 2 mol L⁻¹).

Por fim, utilizou-se uma solução de *trans*-estilbeno (0,037 mol L⁻¹) e clorofórmio para a reação de foto-oxidação.

4.2 Segurança no laboratório

Para trabalhos realizados em laboratório, algumas medidas são necessárias para que os experimentos sejam manipulados de forma segura. Isto significa que deve ser destinado um tempo para organização e mapeamento das atividades que serão realizadas. Assim, além de reduzir imprevistos durante o experimento, pode facilitar a visualização do trabalho de forma geral.

Durante toda a realização do projeto, estiveram disponíveis luvas, jaleco e máscaras como EPIs, além da utilização das capelas para as manipulações dos solventes. Durante a síntese do material, utilizou-se uma solução ácida, uma base além se outros solventes como DMF e tolueno. Tratando-se de solventes orgânicos, todos podem causar irritações na pele além de outros riscos associados. Por isso, toda a manipulação deste material foi feita com os EPIs disponíveis e nos locais adequados.

O preparo da SBA-15 gera um resíduo com teor ácido. Este resíduo foi armazenado e posteriormente neutralizado com NaOH sendo possível descartá-lo. Os demais resíduos gerados, foram solventes orgânicos que foram armazenados em local

adequado e posteriormente enviados para o descarte pela empresa responsável.

4.3 Métodos

4.3.1 Síntese da SBA - 15

A síntese da SBA-15 foi baseada na literatura com adaptações.⁵¹ Para a extração do silício da cinza da casca de arroz, foi utilizado o método de lixiviação alcalina,⁵² onde 8,0 g da CCA e 6,0 g de NaOH foram adicionados a um balão volumétrico com 80 mL de água destilada. Agitou-se a solução em refluxo por 24 h a 70 °C, e por fim, filtrou-se a solução a vácuo (Solução I).

Paralelamente, foi preparado em um béquer, uma solução contendo 4,0 g do agente direcionador P-123, 120 g de HCl e 30 mL de água destilada, a solução permaneceu em agitação por 40 min, até a formação de uma solução homogênea (Solução II).

As Soluções I e II foram misturadas, gerando uma Solução III, que foi mantida sob agitação e aquecimento, a 50 °C, por 24 h. Em seguida, a Solução III foi transferida para um frasco de vidro resistente à pressão, e foi colocada em forno tipo estufa a 100°C para tratamento térmico por 24 h. Posteriormente, o material obtido foi filtrado, lavado com água destilada, e seco em forno tipo estufa à 70°C *overnight*. Por fim, o material foi calcinado em forno tipo mufla, a 550°C, por 6 h, na taxa de 1°C.min⁻¹, para remoção do agente direcionador. Ao final da síntese obtiveram-se 7,820 g da SBA- 15.

4.3.2 Funcionalização da SBA-15

A primeira funcionalização da SBA-15 foi realizada utilizando o método de funcionalização pós síntese. Para isto, utilizou-se o método de grafitação, onde 7,82 g da SBA-15 sintetizada e 7,27 g de ATPES foram adicionados a um balão com 70 mL de tolueno. A solução foi colocada em refluxo a 100 °C por 24 h. Filtrou-se a solução a vácuo lavando o sólido com tolueno e diclorometano, e em seguida o material formado foi seco no alto vácuo, obtendo um material impregnado com grupos amino.

Para a funcionalização com a molécula fotoativa, utilizaram-se 2,0 g da SBA-15/NH₂ e 15 mL de DMF seco. A mistura foi sonicada por 15 minutos para a formação de uma dispersão.

Paralelamente, 100 mg de RB e 21 mg do agente de acoplamento DCC foram

dissolvidos em 15 mL de DMF, em seguida a dispersão de SBA-15/NH₂ foi adicionada a solução, que foi posta em agitação durante 24 h. Por fim, a solução foi filtrada a vácuo e o sólido formado foi lavado com água, etanol e diclorometano.

Para a caracterização do material, realizou-se análise de difração de raios-X (XRD), análise elementar (CHN), análise termogravimétrica (TGA), espectrofotometria na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e fisissorção de nitrogênio.

4.3.3 Reações de foto-oxidação

Para a avaliação da atividade do fotocatalisador, foram realizados os seguintes testes de degradação de ácido ascórbico, esquematizados na Tabela 01:

Tabela 01: Esquema de foto-oxidação do ácido ascórbico.

TESTE	SBA-15/RB (mg)	SBA-15/NH₂ (mg)	Água (mL)	Ác.ascórbico (µL)	DMSO (µL)	NaN₃ (µL)
1	0	5	10	5	0	0
2	5	0	10	5	0	0
3	5	0	10	5	200	0
4	5	0	10	5	0	5

- TESTE 1: Teste realizado com SBA-15/NH₂ para comparação da degradação sem a molécula fotoativa
- TESTE 2: Teste realizado em triplicada com SBA-15/RB ou seja, a mesma solução foi testada três vezes para a verificação da sua eficiência como catalisador heterogêneo.
- TESTE 3: Teste realizado para verificar a presença de espécies radicalares
- TESTE 4: Teste realizado para avaliar a supressão de oxigênio singlete.

As soluções contendo os reagentes indicados na Tabela 01 foram colocadas sob agitação e iluminação por uma luz de LED verde. Alíquotas dessas soluções foram retiradas e medidas no espectrofotômetro UV-vis nos tempos 0, 5, 10, 15, 20 e 35 min.

Por fim, testou-se a foto-oxidação da molécula *trans*-estilbeno seguindo o mesmo procedimento. Inicialmente foi preparada uma solução $0,037 \text{ mol L}^{-1}$ de *trans*-estilbeno em acetonitrila. Em seguida preparou-se uma dispersão com 5 mg de SBA-15/RB, 5 μL da solução preparada de *tran*-estilbeno e 10 mL de clorofórmio. A solução foi posta sob iluminação e agitação nos tempos anteriormente citados.

4.4 Instrumentação

Para a caracterização do material obtido utilizou-se o difratômetro de raios-X modelo D5000 SIEMENS, operando a 40 mA e 45 kV, na velocidade de $0,02^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ e analisando no intervalo de $0,5^\circ \leq 2\theta \leq 4^\circ$ disponibilizado pela Universidade de Coruña – UDC.

A fisissorção de nitrogênio foi realizada utilizando o aparelho QuantaChrome Nova 2200e, à 77 K para as análises texturais da sílica, sendo o equipamento disponibilizado pelo laboratório LACFI - UFSC.

A funcionalização da sílica foi determinada através das bandas características, em um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier BRUKER, modelo FTLA 2000, na região de $4000 \text{ a } 400 \text{ cm}^{-1}$, disponibilizado na central de análises do Departamento de Química.

A análise elementar foi realizada em um analisador elementar CHNS/O PerkinElmer, modelo EA 1110 CHNS-O, disponibilizado também na central de análises do Departamento de Química da UFSC.

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho *Shimadzu* – modelo TGA – 50.

A imagem do material preparado foi coletada em um Microscópio Eletrônico de Transmissão de Alta Resolução JEOL JEM-1400, Jeol Ltd. Jap, disponível no Laboratório Central de Microscopia da UFSC (LCME-UFSC).

O fluorímetro e o espectrofotômetro de UV-vis são da marca Varian. modelos Cary eclipse e Cary 50 respectivamente. Os dois equipamentos foram disponibilizados pelo laboratório LACFI.

5 Resultados e Discussões

5.1 Preparação e caracterização da sílica mesoporosa do tipo SBA-15 funcionalizada

Inicialmente, preparou-se a sílica mesoporosa do tipo SBA-15, a partir da qual se realizou a funcionalização com grupo amino (SBA-15/NH₂). Para a funcionalização optou-se pela formação de ligação covalente, através de uma reação de substituição nucleofílica, que garante a estabilidade do material e evita a lixiviação. Os grupos amino são necessários para conjugar a RB ativada com DCC, como agente de acoplamento, resultando na sílica mesoporosa com RB ancorada (SBA-15/RB). Na Figura 12 está ilustrado o esquema de funcionalização com rosa de bengala.

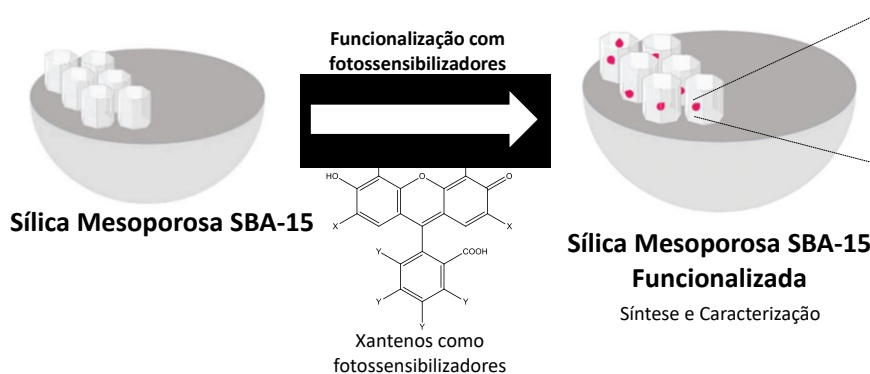


Figura 12: Esquema representativo da preparação de fotocatalisadores baseados em sílica mesoporosa carregada com RB.

Em paralelo realizou-se a preparação de sílica mesoporosa contendo RB por adsorção física, ou seja, sem a formação de ligação covalente. Tanto na adsorção física quanto na química, obteve-se um material sólido com coloração rosa (Figura 13), característico da RB.

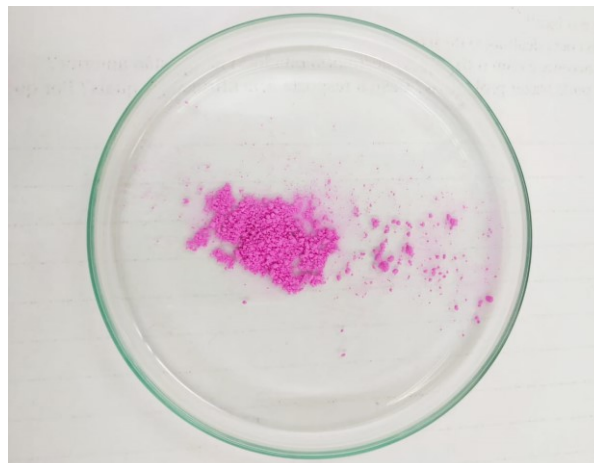


Figura 13: Foto da sílica mesoporosa SBA-15 contendo RB ligada covalentemente.

Estudos prévios de lixiviação foram realizados para avaliar a possibilidade de reutilização do fotocatalisador. Como esperado, o material obtido pela adsorção física resultou na lixiviação da RB, como pode ser observado na Figura 14A, que mostra o aumento das intensidades de emissão característico da RB com máximo em 560 nm. Por outro lado, para a RB adsorvida quimicamente não se observou um sinal significativo de RB liberada para o meio aquoso (Figura 14 B).

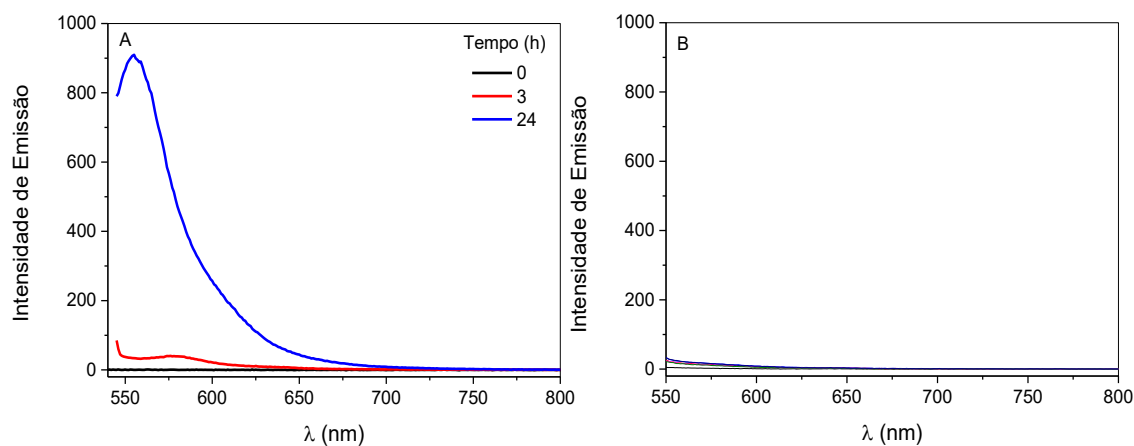


Figura 14: Espectros de emissão da RB em água com tempo de contato de 0, 3 e 24 horas. (A) Adsorção física e (B) Adsorção química.

Diante do exposto os estudos subsequentes e as caracterizações apresentadas visaram à preparação da RB adsorvida quimicamente na SBA-15. A caracterização dos materiais obtidos foi realizada por diferentes técnicas: XRD, FTIR, TGA, CHN, TEM e fisissorção de N_2 . Os resultados são apresentados na sequência.

5.1.1 Difração de raios - X (XRD)

A difração de raios - X é uma técnica muito utilizada para a caracterização estrutural de materiais cristalinos. O plano cristalino apresentado nos difratogramas são constantes e específicos para cada tipo de material, ou seja, funcionam como uma espécie de impressão digital, sendo únicos para cada composto.⁵³

Na Figura 15 está apresentado o difratograma obtido para a SBA-15 funcionalizada com amina. Observa-se que o pico encontrado em $2\theta \approx 1,0^\circ$ é característico ao plano [100] que indica a formação da estrutura mesoporosa hexagonal.

De acordo com a literatura, outros dois picos referentes aos planos [110] e [200], seriam característicos da SBA-15, referentes à organização longitudinal do material,⁵⁴ porém os mesmos não foram obtidos no difratograma. No presente trabalho, a incorporação de grupos amina reduz o grau de ordenamento da estrutura mesoporosa, devido principalmente à ocupação dos canais de poros resultando na diminuição na intensidade dos picos de difração [110] e [200].⁵⁵

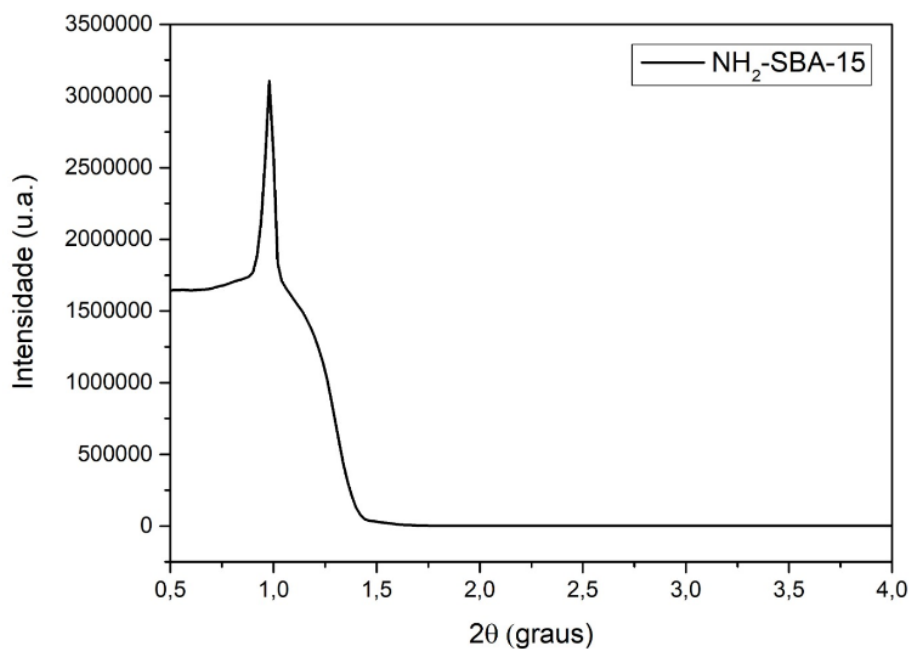


Figura 15: Difratograma da SBA-15 funcionalizada com grupos amina.

5.1.2 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A análise de microscopia eletrônica de transmissão é uma ferramenta importante para a obtenção de informação relacionada à morfologia do material obtido. Na Figura 16 está ilustrada a imagem obtida na análise da sílica funcionalizada com amina

(SBA-15/NH₂), evidenciando a formação de poros com diâmetro médio de $4,277 \pm 0,700$ nm (Figura 16 A). Adicionalmente, observaram-se grandes domínios de imagens organizadas semelhantes a tiras altamente ordenadas (Figura 16 B), confirmando o arranjo hexagonal bidimensional de canais unidimensionais com tamanho uniforme.⁵⁵

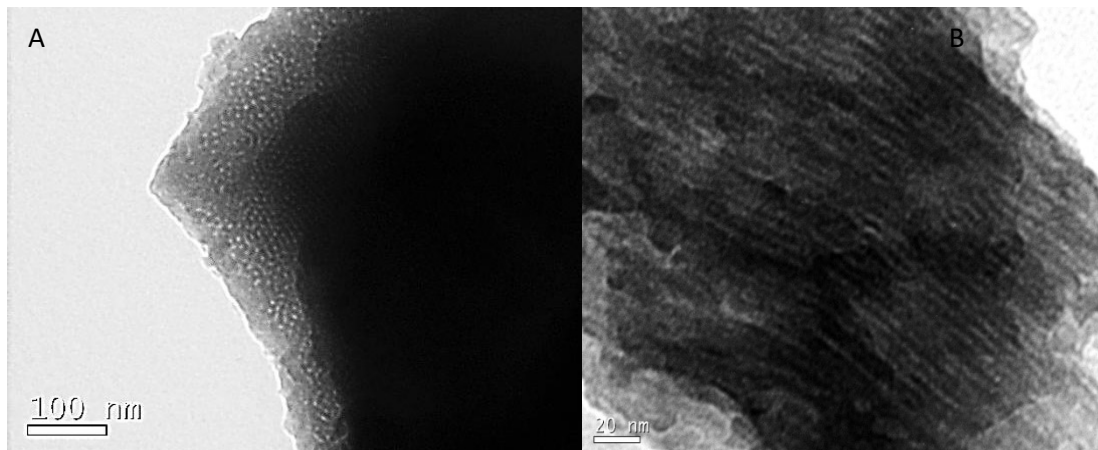


Figura 16: Imagens de TEM de SBA-15/NH₂ nas direções 100 (A) e 110 (B)

5.1.3 Fisissorção de nitrogênio

A análise de fisissorção de N₂ tem o intuito de verificar as propriedades texturais do material, como a área específica, volume e diâmetro dos poros. Além disso, esta análise também fornece isotermas e histereses que podem indicar o tipo de poro do material. A Figura 17 apresenta os tipos de isotermas e histereses que podem existir, de acordo com a IUPAC.

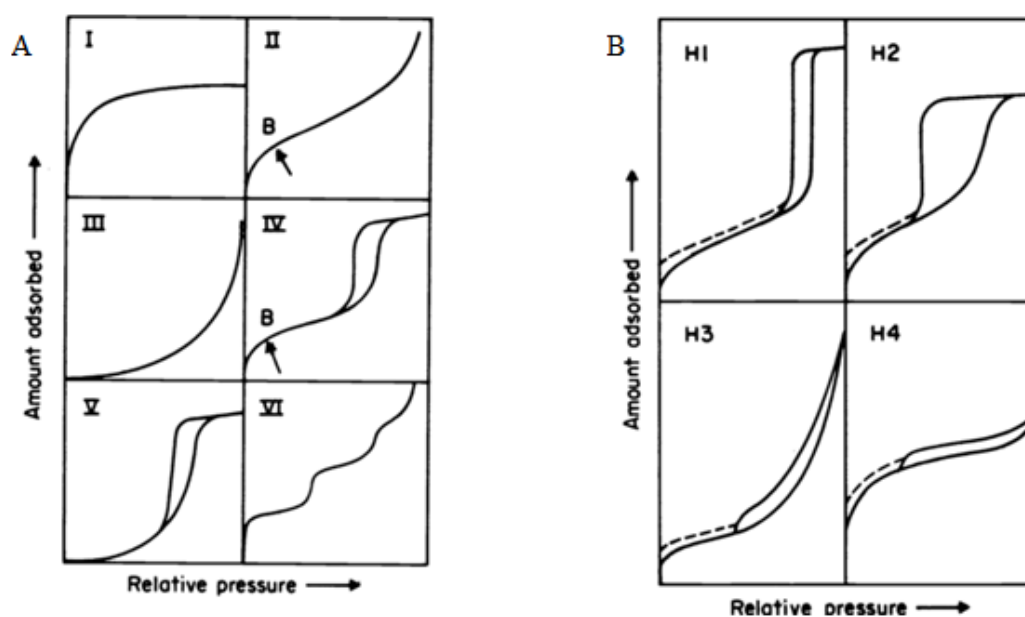


Figura 17: A) Tipos de isoterma de adsorção B) Tipos de histereses. Fonte: IUPAC.⁵⁶

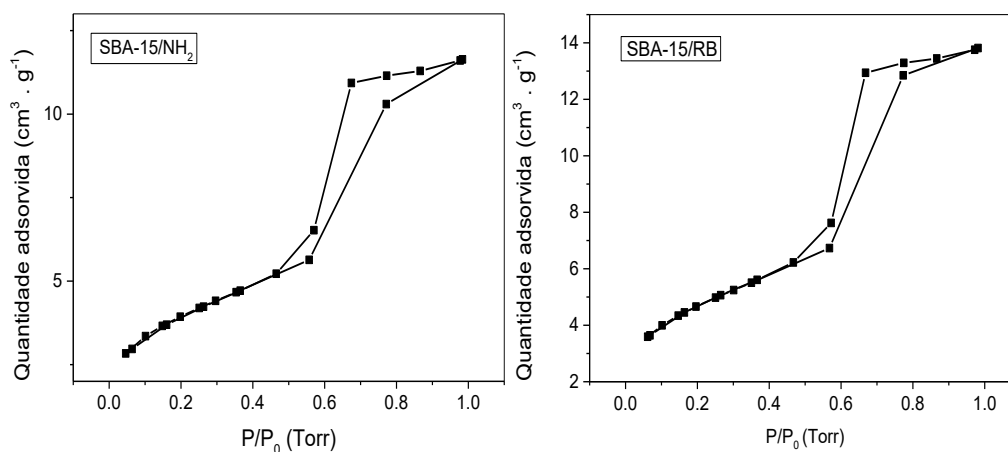


Figura 18: Isothermas de fisissorção de N₂ obtido para as amostras SBA-15/NH₂ (A) e SBA-15/RB (B).

Comparando os resultados da Figura 18 com os modelos de isothermas e histereses da Figura 17, observa-se que o material apresenta uma isoterma tipo IV e histerese tipo H1, confirmando a formação da estrutura bidimensional de poros cilíndricos mesoporosos bem definidos, devido à condensação capilar entre $0,5 < p/p_0 < 0,9$ e conseqüentemente o aparecimento de histerese.

Além das isothermas, os valores de área específica, volume e diâmetros dos poros, também foram obtidos nesta análise e estão apresentados na Tabela 02. Comparativamente com resultados encontrados na literatura, os valores de área específica obtidos foram excelentes.^{54,57}

Tabela 02: Propriedades texturais da SBA-15/NH₂ e SBA-15/RB.

	Área específica (m ² g ⁻¹)	Volume de poros (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)
SBA-15/NH₂	1691,095	2,195	5,657
SBA-15/RB	621,254	0,8124	5,606

5.1.4 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é utilizada para acompanhar a perda de massa de uma amostra em função da temperatura. Através dela é possível conhecer a temperatura em que a amostra se torna constante frente a degradação térmica, pontos de fusão e estabilidade térmica. Na Figura 19 esta apresentada a análise termogravimétrica realizada, para a SBA-15/NH₂ e SBA-15/RB

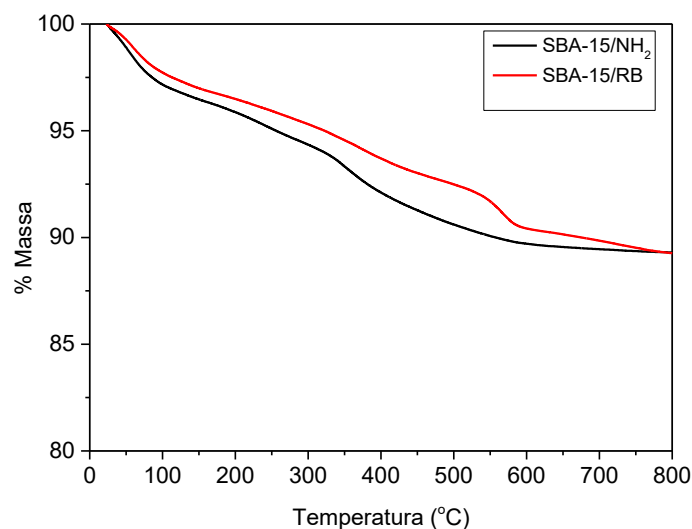


Figura 19: Análise termogravimétrica da SBA-15/NH₂ e SBA-15/RB.

Em aproximadamente 100 °C, é possível observar uma perda de massa referente a água presente no composto de aproximadamente 2% em massa. Na faixa de 350 a 450 °C há uma perda que está relacionada com a queima da matéria orgânica presente, proveniente das moléculas funcionalizadoras. E por fim, em aproximadamente 600 °C, na amostra SBA-15/RB, há uma última perda de massa que está associada à degradação da RB. Em resumo, a análise termogravimétrica evidencia 90% de matéria inorgânica, e 8% em massa de compostos orgânicos. Adicionalmente, observa-se que a funcionalização com RB aumenta a estabilidade térmica da matéria orgânica, o que sugere o efeito da adsorção química do fotossensibilizador.

5.1.5 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia de infravermelho foi realizada na funcionalização com amina e posteriormente na funcionalização com RB, com o intuito de acompanhar a formação da ligação amida. Na Figura 20 estão ilustrados os espectros obtidos para a SBA-15/NH₂ (linha preta) e a SBA-15/RB (linha vermelha).

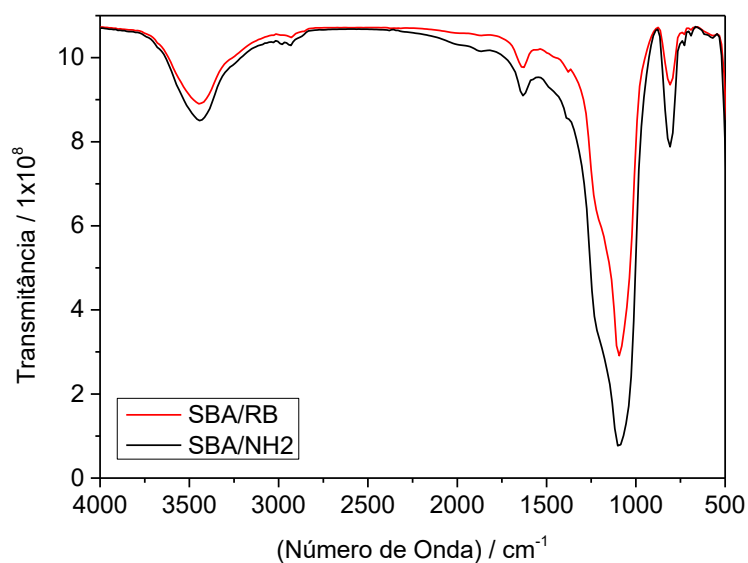


Figura 20: Espectrograma de infravermelho para SBA-15/NH₂ e SBA-15/RB

Em 3500 cm⁻¹ observa-se o banda referente aos estiramentos O-H, provenientes das ligações Si-OH e da água presente. Em aproximadamente 3000 cm⁻¹ encontra-se, para a SBA-15/NH₂, um banda referente a amina primaria presente. A baixa intensidade deste sinal, indica que a funcionalização do material foi pequena. Próximo a 1600 cm⁻¹ estão as deformações das ligações O-H causadas pela sobreposição dos estiramentos das ligações C-O-C. Em aproximadamente 1100 cm⁻¹ observa-se um sinal intenso referente as ligações Si-O-Si, que são responsáveis pela estrutura da sílica mesoporosa.

As análises de infravermelho não foram conclusivas para mostrar a formação da ligação amida. Como citado anteriormente, a quantidade de grupos amino ligados a parede da sílica foi pequena, e por consequência, a de RB também.

5.1.6 Análise Elementar (CHN)

A análise elementar é uma técnica utilizada para a detecção de quantidades relativas de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Ela é baseada na combustão da amostra que resulta em gases que são quantificados. Na Tabela 03, encontra-se o resultado da análise elementar realizada para a amostra de SBA-15/NH₂. Os valores experimentais foram muito próximos aos resultados teóricos, considerando apenas uma substituição na sílica (ver Figura 02). A análise da SBA-15/RB está em andamento.

Tabela 03: Análise elementar da SBA-15/NH₂

SBA-15/NH ₂	% Teórica	% Experimental
C	6	7,09
N	1	1
H	1,29	1,25

5.2 Foto-oxidações

5.2.1 Foto-oxidação do ácido ascórbico utilizando SBA-15/RB como fotocatalisador

O ácido ascórbico (Figura 21) é uma molécula fundamental no funcionamento do organismo. Ele atua na defesa de moléculas importantes através da sua oxidação. Sendo assim, é utilizado em muitos alimentos, principalmente em sucos, como conservante natural, impedindo a oxidação da fruta.

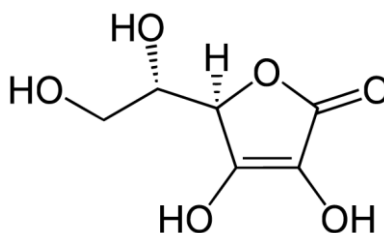


Figura 21: Estrutura molecular do ácido ascórbico. Fonte: Autor.

Conhecidamente as reações de oxidação do ácido ascórbico são favorecidas na presença de espécies reativas de oxigênio, como o oxigênio singlete e espécies radiculares. Baseado nisto e conhecendo o comprimento de onda máximo de absorção do ácido ascórbico, aproximadamente 250 nm, é possível utilizá-lo como um sistema modelo

para avaliar a eficiência de um catalisador em reações foto-oxidativas. Assim, conforme descrito no procedimento, a solução aquosa contendo ácido ascórbico e SBA-15/RB foi irradiada em diferentes tempos e a degradação do ácido ascórbico pode ser observada na Figura 22. É importante destacar, que a mesma solução foi utilizada nos três perfis de degradação, sendo somente adicionado ácido ascórbico no final de cada degradação.

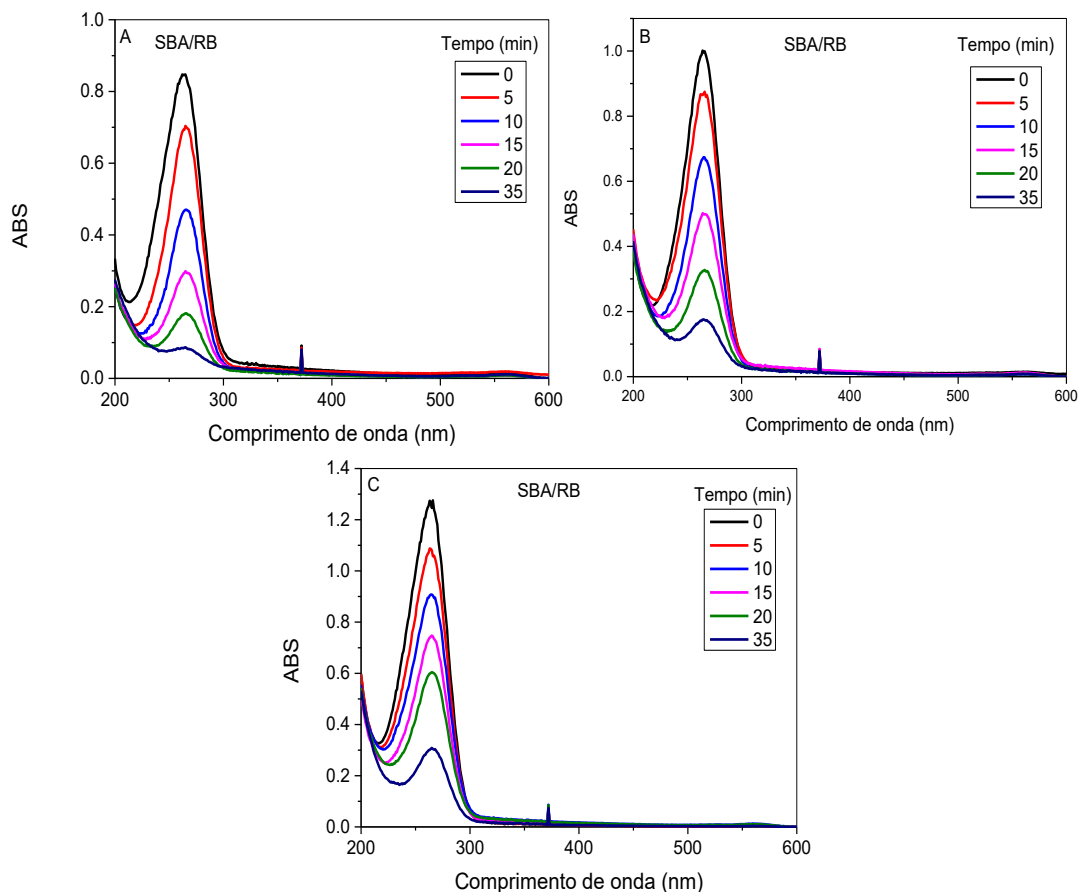


Figura 22: Espectros de absorção do ácido ascórbico em diferentes tempos de iluminação. As figuras A, B, e C representam o primeiro, o segundo e o terceiro ciclo de foto-oxidação, respectivamente.

As cinéticas de foto-oxidação do ácido ascórbico foram ajustadas em um modelo de primeira ordem, as cinéticas e os ajustes estão apresentados na Figura 23. Os valores de constante de velocidade (k_{obs}) foram de $0,07 \pm 0,01$, $0,06 \pm 0,01$ e $0,04 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$ para o primeiro, o segundo e o terceiro ciclo de foto-oxidação, respectivamente. Em geral, observa-se uma tendência a diminuição da velocidade da reação com a reutilização do fotocatalisador.

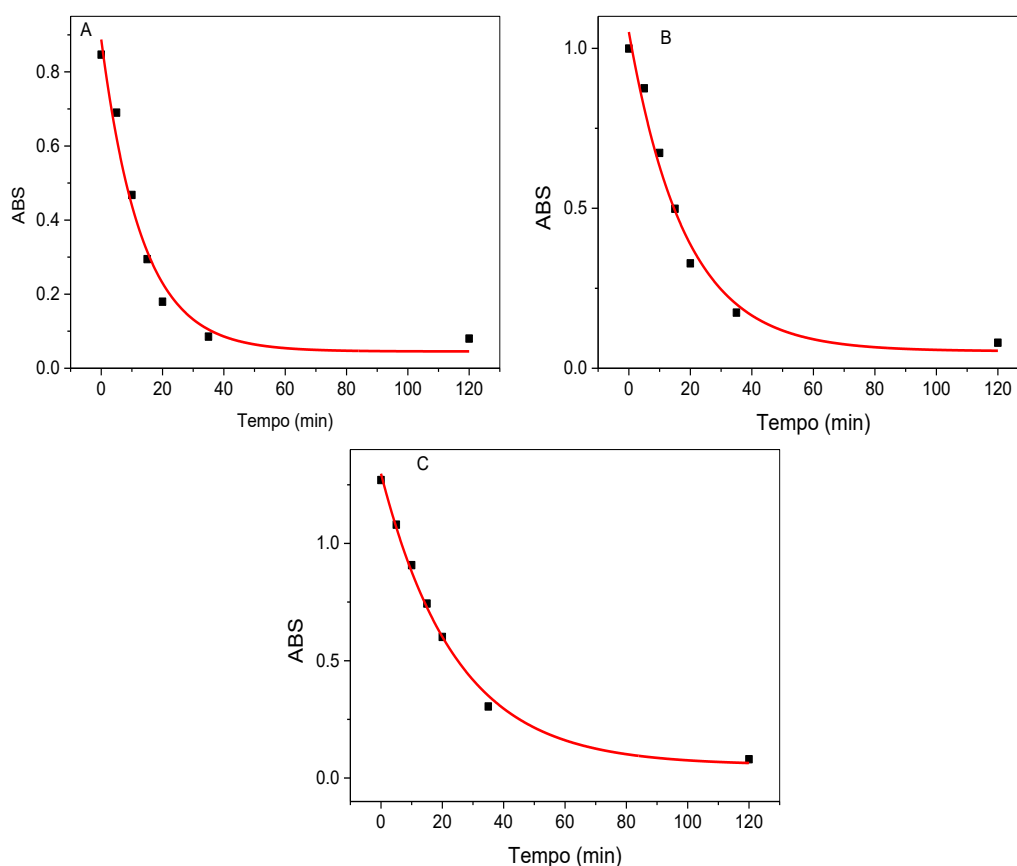


Figura 23: Cinéticas de foto-oxidação do ácido ascórbico em diferentes tempos de iluminação. As figuras A, B, e C representam o primeiro, o segundo e o terceiro ciclo de foto-oxidação, respectivamente.

Contudo, como a reutilização foi realizada diretamente sem a lavagem e troca do meio, pode-se ter uma diminuição da quantidade de oxigênio no meio, sendo este, um reagente de grande importância para reação, o que resulta na diminuição da velocidade. Uma alternativa para melhor avaliar esse sistema é a utilização de um borbulhamento de oxigênio na solução para evitar esse efeito. Apesar das condições experimentais adotadas apresentarem uma limitação, foi possível inferir que os fotocatalisadores podem ser recuperados e reutilizados.

Como citado anteriormente, o ácido ascórbico é um antioxidante conhecido e pode reagir com o oxigênio. Por isso, realizou-se um controle no qual avaliou-se a oxidação do ácido ascórbico submetendo a SBA-15/ NH_2 a irradiação. Como pode ser visto na Figura 24, a oxidação na ausência de RB foi muito menor. Da mesma forma, a constante de velocidade de oxidação na ausência de RB foi $0,012 \pm 0,005 \text{ min}^{-1}$, muito menor do que os valores obtidos na presença da RB. Estes fatos evidenciam a importância deste fotossensibilizador para a degradação fotoinduzida do ácido ascórbico.

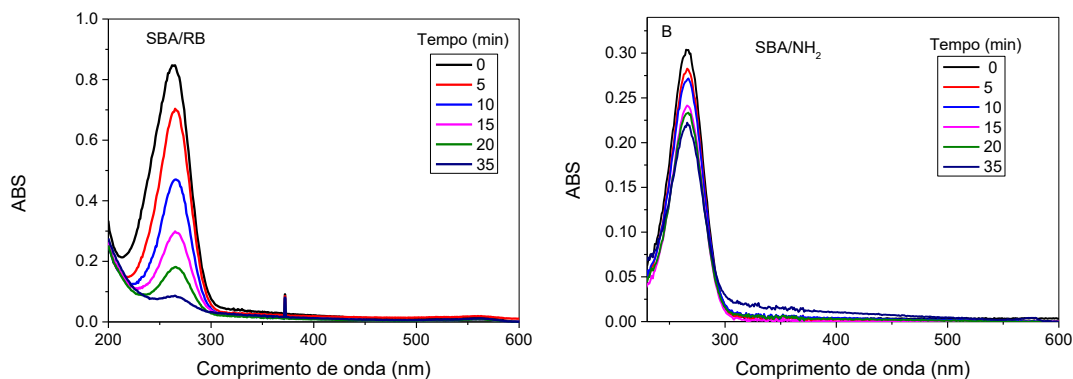


Figura 24: Espectros de absorção do ácido ascórbico em diferentes tempos de iluminação. A) SBA-15/RB e B) SBA-15/NH₂.

5.2.1.1 Avaliação do mecanismo de Foto-oxidação do ácido ascórbico utilizando SBA-15/RB como fotocatalisador

Para avaliar o mecanismo de foto-oxidação do ácido ascórbico com SBA-15/RB utilizou-se DMSO como agente sequestrante de radical OH•, e azida de sódio como espécie supressora de oxigênio singlete.^{58,59} Como ilustrado na Figura 25, o decaimento da intensidade de absorção não foi alterado significativamente na presença de DMSO, em relação a reação sem a presença do supressor, enquanto o experimento realizado na presença de azida de sódio mostrou uma grande diminuição na intensidade de degradação.

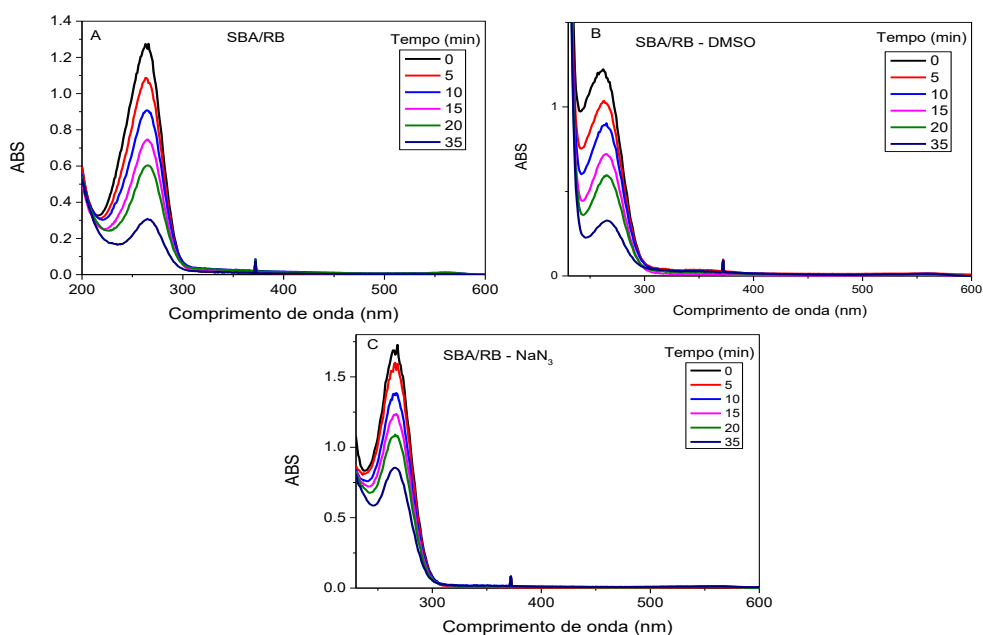


Figura 25: Espectros de absorção do ácido ascórbico em diferentes tempos de iluminação. A) SBA-15/RB, B) SBA-15/RB na presença de DMSO 10%, e C) SBA-15/RB na presença de NaN₃ (2 mol L⁻¹).

Para melhor avaliar estes resultados determinaram-se as constantes de velocidade de foto-oxidação, que foram de $0,04 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$ para SBA-15/RB na ausência e presença de DMSO, e de $0,02 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$ na presença de azida de sódio. Estes resultados indicam que espécies radicalares $\text{OH}\bullet$ não influenciaram a reação, e a importância do oxigênio singlete na foto-oxidação do ácido ascórbico. Conhecidamente, a RB apresenta um rendimento quântico de oxigênio singlete muito alto, e não forma quantidades significativas de espécies radicalares, o que justifica os resultados observados.

5.2.2 Foto-oxidação do estilbeno utilizando SBA-15/RB como fotocatalisador

A foto-oxidação do estilbeno foi realizada pela incidência de luz utilizando a SBA-15/RB como fotocatalisador. Com o aumento do tempo de iluminação observou-se o aparecimento de um pico na região de 250-300 nm (Figura 26), indicando a formação de um produto da oxidação.

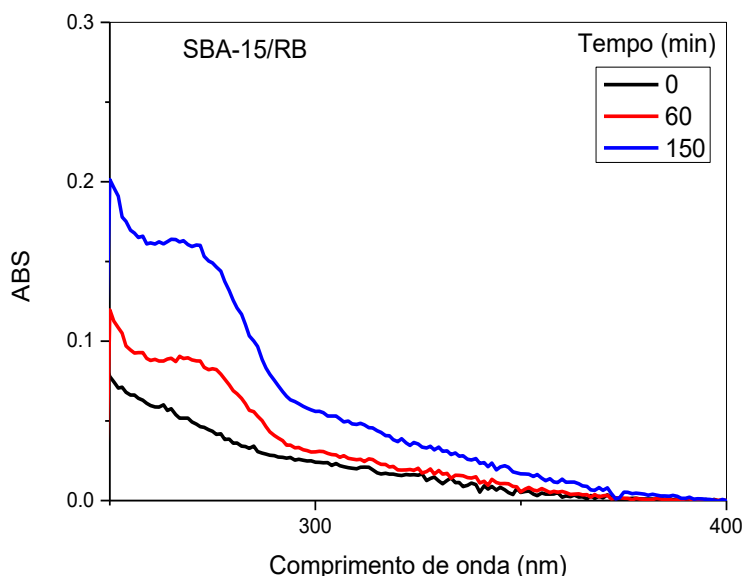


Figura 26: Espectros de absorção para a reação de foto-oxidação do estilbeno ($0,037 \text{ mol L}^{-1}$) na presença de SBA-15/RB em diferentes tempos de iluminação.

As estruturas possíveis dos produtos de foto-oxidação do estilbeno são apresentadas na Figura 27. Para avaliar qual dos produtos foi formado utilizou-se de espectrometria de massas (Figura 28A). Como pode ser visto na Figura 28B, não observou-se um aumento da intensidade do sinal em 106 característico do benzaldeído,

indicando que o mesmo não foi formado durante a foto-oxidação. Por outro lado, houve um aumento da intensidade do sinal em 119, indicando a presença de acetofenona ou fenilacetaldeído (perdendo um próton). Adicionalmente, observou-se um aumento de um sinal em 149 (Figura 28B).

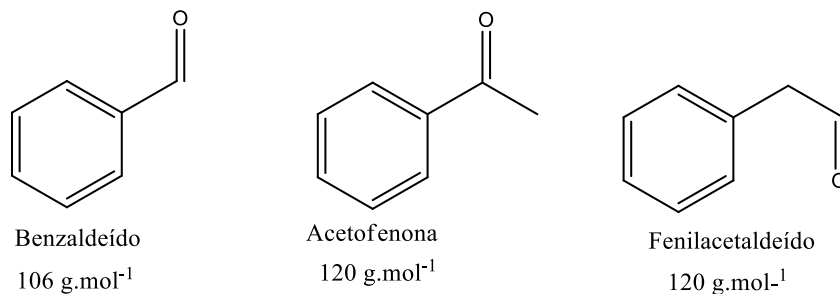


Figura 27: Estruturas eletrônicas dos possíveis produtos de foto-oxidação do estilbeno.

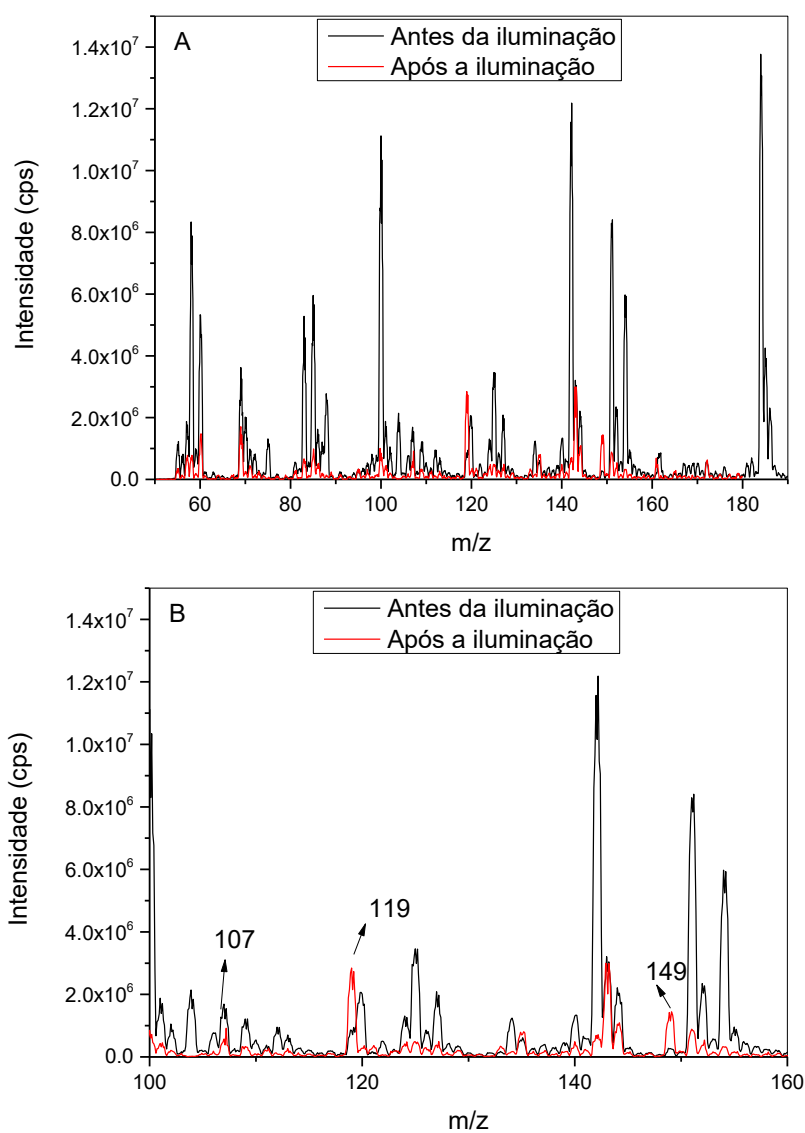


Figura 28: Espectros de massa do estilbeno antes e após a iluminação (60 min).

Para avaliar as estruturas dos produtos 119 e 149 obteve-se o espectro dos fragmentos dos íons selecionados (ms2, Figura 29). Inicialmente, avaliou-se a fragmentação do sinal em 119 (Figura 29A). Os fragmentos de 119 foram condizentes com a formação da acetofenona (Figura 30). Adicionalmente, o espectro de massa de 149 é mostrado na Figura 29B, e as possíveis estruturas na Figura 31.

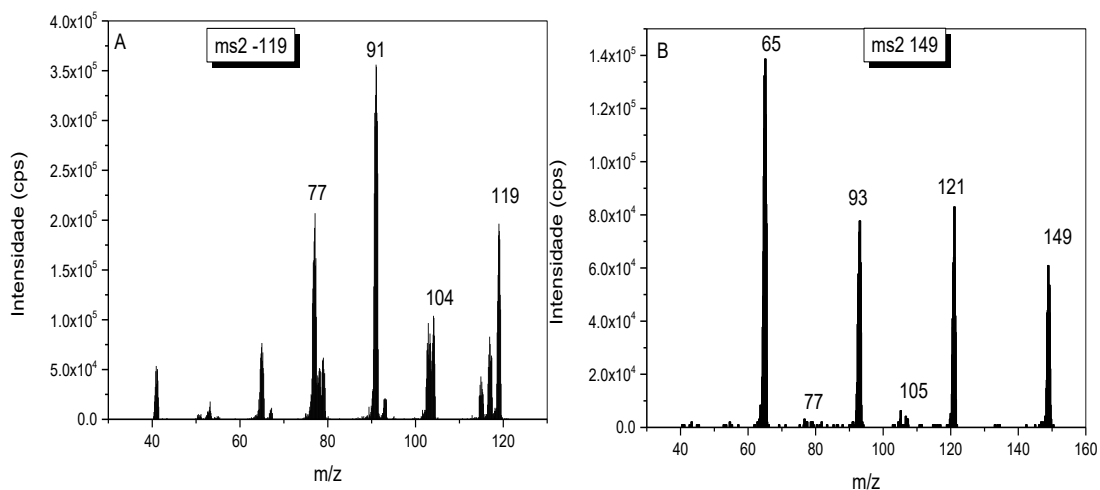


Figura 29: Espectro de massa dos Fragmentos observados para 119 (A) e 149 (B).

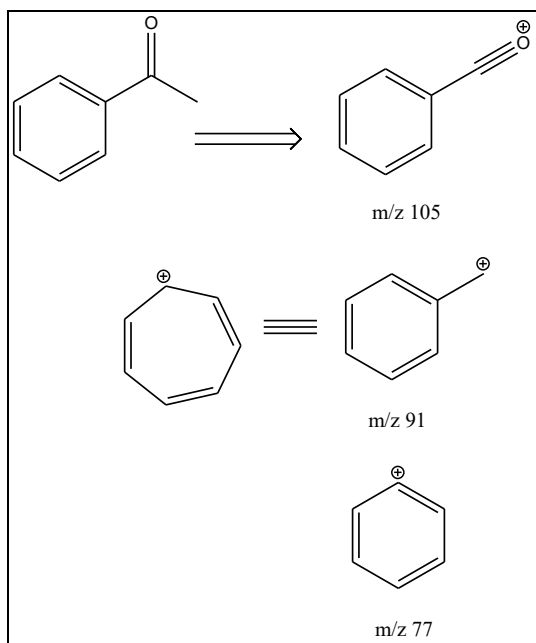


Figura 30: Fragmentos de ionização da acetofenona.

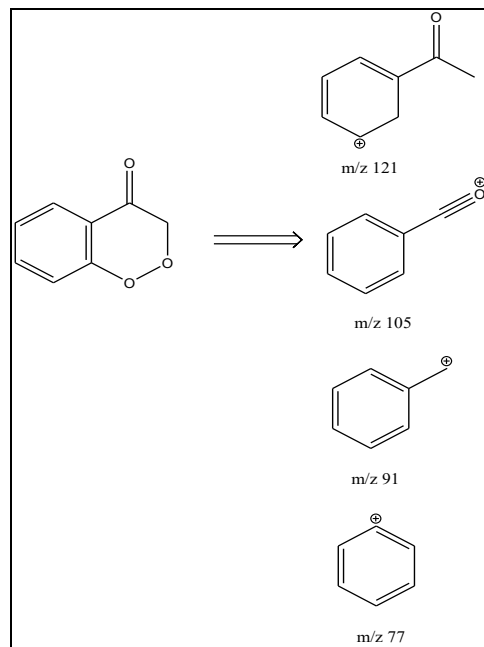


Figura 31: Possível estrutura e fragmentação de 149.

1 **6 Conclusão**

2 O desenvolvimento de um fotocatalisador heterogêneo suportado em sílica
3 mesoporosa para a avaliação da foto-oxidação de sistemas modelo foi realizado de forma
4 satisfatória. As caracterizações da SBA-15 funcionalizada mostraram um material bem
5 organizado e com uma alta área específica. A cinza da casca de arroz provou, ser um bom
6 substituto do TEOS na síntese da SBA-15, contribuindo para a diminuição de impactos
7 ambientais e a reutilização de rejeitos.

8 Foi observado, através dos testes de lixiviação, a funcionalização por adsorção
9 química da RB na sílica. A avaliação da foto-oxidação do ácido ascórbico, como modelo,
10 demonstrou resultados satisfatórios para seguir com novos estudos. Observou-se também
11 que todas as degradações seguiram os padrões esperados de constantes de velocidade.
12 Nos testes de supressão de oxigênio e inibição de radicais hidroxila, os dados obtidos
13 confirmaram que a RB transferiu energia para o processo de foto-oxidação, via oxigênio
14 singlete. Por fim, a foto-oxidação do estilbeno levou à formação da acetofenona.

15 O desenvolvimento proposto neste trabalho, de um fotocatalisador heterogêneo de
16 interesse para reações de foto-oxidação, fez uso de materiais de fácil acesso, baixo custo
17 e não tóxicos, de maneira que o fotocatalisador obtido é uma ótima alternativa para a
18 recuperação e reutilização do material fotoativo, colaborando com uma iniciativa
19 sustentável e eficiente.

7 Referências

1. Alves, J. M. B. *et al.* Décimo Segundo Levantamento/Setembro 2018. **5**, 1–155 (2018).
2. Saidelles, A. P. F., Senna, A. J. T., Kirchner, R. & Bitencourt, G. Gestão De Resíduos Sólidos Na Indústria De Beneficiamento De Arroz. *Rev. Eletrônica em Gestão, Educ. e Tecnol. Ambient.* **5**, 904–916 (2013).
3. Wang, W. *et al.* Silica nanoparticles and frameworks from rice husk biomass. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **4**, 977–981 (2012).
4. Lorenzetti, D. B., Neuhaus, M., Natalia, ; & Schwab, T. Gestão de resíduos e a indústria de beneficiamento de arroz. *Rev. Gestão Ambient.* 219–232 (2010). doi:10.3895/S1808-04482012000100011
5. Colle Nascimento, G. *et al.* Caracterização físico-química da cinza de casca de arroz oriunda do processo termelétrico do sul de Santa Catarina -Brasil Physical and chemical characterization of husk ash rice originating in the thermoelectric process in south of Santa Catarina – Brazi. 634–640 (2015).
6. Martínez, J. D., Pineda, T., López, J. P. & Betancur, M. Assessment of the rice husk lean-combustion in a bubbling fluidized bed for the production of amorphous silica-rich ash. *Energy* **36**, 3846–3854 (2011).
7. Sieves, M. M. & Moleculares, P. Peneiras Moleculares Mesoporosas MCM-41 : Uma Perspectiva Histórica , O Papel de Cada Reagente na Síntese e Sua Caracterização Básica. 113–125 (2012).
8. Álvarez, M. G. *et al.* Synthesis of tungsten carbide on Al-SBA-15 mesoporous materials by carburization. *Microporous Mesoporous Mater.* **219**, 19–28 (2016).
9. Gomes, L. S., Furtado, A. C. R. & Souza, M. C. Silica and its peculiarities. *Rev. Virtual Quim.* **10**, 1018–1038 (2018).
10. Bernard, S. & Miele, P. Polymer-derived ordered mesoporous silicon-boron-carbon-nitrogen (Si/B/C/N) ceramics. *J. Ceram. Sci. Technol.* **4**, 113–122 (2013).
11. He, Z. & Alexandridis, P. Micellization thermodynamics of Pluronic P123 (EO20PO70EO20) amphiphilic block copolymer in aqueous Ethylammonium nitrate (EAN) solutions. *Polymers (Basel)*. **10**, (2017).
12. Zhu, J., Kailasam, K., Xie, X., Schomaecker, R. & Thomas, A. High-surface-area SBA-15 with enhanced mesopore connectivity by the addition of poly(vinyl alcohol). *Chem. Mater.* **23**, 2062–2067 (2011).
13. Budi, C. S., Saikia, D., Chen, C. S. & Kao, H. M. Catalytic evaluation of tunable Ni nanoparticles embedded in organic functionalized 2D and 3D ordered mesoporous silicas from the hydrogenation of nitroarenes. *J. Catal.* **370**, 274–288 (2019).
14. Norsuraya, S., Fazlena, H. & Norhasyimi, R. Sugarcane Bagasse as a Renewable Source of Silica to Synthesize Santa Barbara Amorphous-15 (SBA-15). *Procedia Eng.* **148**, 839–846 (2016).

15. Bhagiyalakshmi, M., Yun, L. J., Anuradha, R. & Jang, H. T. Utilization of rice husk ash as silica source for the synthesis of mesoporous silicas and their application to CO₂ adsorption through TREN/TEPA grafting. *J. Hazard. Mater.* **175**, 928–938 (2010).
16. Airoidi, C. & De Farias, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. *Quim. Nova* **23**, 496–503 (2000).
17. Brühwiler, D. Postsynthetic functionalization of mesoporous silica. *Nanoscale* **2**, 887–892 (2010).
18. Alothman, Z. A. A review: Fundamental aspects of silicate mesoporous materials. *Materials (Basel)*. **5**, 2874–2902 (2012).
19. Da'na, E. Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. *Microporous Mesoporous Mater.* **247**, 145–157 (2017).
20. Vedejs, E. & Denmark, S. E. *Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis. Lewis Base Catalysis in Organic Synthesis 1–3*, (2016).
21. Canle López, M., Fernández, M. I., Martínez, C. & Santaballa, J. A. Photochemistry for pollution abatement. *Pure Appl. Chem.* **85**, 1437–1449 (2013).
22. Rosa-Pardo, I. *et al.* Fe₃O₄@Au@mSiO₂ as an enhancing nanoplatform for Rose Bengal photodynamic activity. *Nanoscale* **9**, 10388–10396 (2017).
23. Lo, L. *et al.* Mesoporous silica nanoparticles functionalized with an oxygen-sensing probe for cell photodynamic therapy : potential cancer theranostics. **19**, (2009).
24. De Freitas, J. J. R. *et al.* 1,2,4-Oxadiazoles: Synthesis and applications. *Rev. Virtual Quim.* **4**, 670–691 (2012).
25. McKendrick, K. G. Principles and Applications of Photochemistry. *J. Mod. Opt.* **36**, 1276–1276 (1989).
26. Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy; 3rd edition; Springer, New York, . Principles of fluorescence spectroscopy, Springer, New York, USA, 3rd edn, 2006.* (2006). doi:10.1007/978-0-387-46312-4
27. Valeur Bernard. *Bernard Valeur Molecular Fluorescence Principles and Applications. Fluorescence, Molecular Principles, , Applications: 8*, (2001).
28. Gerola, A. P. *et al.* Properties of chlorophyll and derivatives in homogeneous and microheterogeneous systems. *J. Phys. Chem. B* **115**, 7364–7373 (2011).
29. Gerola, A. P. *et al.* Effects of metal and the phytyl chain on chlorophyll derivatives: Physicochemical evaluation for photodynamic inactivation of microorganisms. *Photochem. Photobiol.* **87**, 884–894 (2011).
30. Cassús, E. Química Inorgânica II.
31. Montalti, M., Credi, A., Prodi, L. & Gandolfi, M. T. *Handbook of Third Edition. Handbook of Third Edition* (2006).
32. Resch-Genger. *Springer Series on Fluorescence - Lanthanide luminescence. Upconverting Nanoparticles 7*, (2011).

33. Doutorado, Q. M. E. Universidade Estadual de Maringá Universidade Estadual de Maringá. (2010).
34. Perussi, J. R. Inativación fotodinámica de microorganismos. *Quim. Nova* **30**, 988–994 (2007).
35. Soluri, D. S. Resultados E Discussão. *Study Chem. Compos. Suspended Part. Matter Air Rio Janeiro City* **4**, 133 (2005).
36. Sousa, M. & Pinto, M. Synthesis of Xanthones: An Overview. *Curr. Med. Chem.* **12**, 2447–2479 (2005).
37. Bongard, R. D. *et al.* Discovery and characterization of halogenated xanthene inhibitors of DUSP5 as potential photodynamic therapeutics. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **375**, 114–131 (2019).
38. La, D. *et al.* Estudo da eficiência fotodinâmica de corantes xantenos com aplicação em inativação de microorganismos. **25**, 2002 (2002).
39. Felsher, D. W. Cancer revoked: Oncogenes as therapeutic targets. *Nat. Rev. Cancer* **3**, 375–380 (2003).
40. Valdes-Aguilera, O. & Neckers, D. C. Aggregation Phenomena in Xanthene Dyes. *Acc. Chem. Res.* **22**, 171–177 (1989).
41. Neckers, D. C. Rose Bengal. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **47**, 1–29 (1989).
42. Ribeiro, S. M., Serra, A. C. & Rocha Gonsalves, A. M. d. A. Covalently immobilized porphyrins on silica modified structures as photooxidation catalysts. *J. Mol. Catal. A Chem.* **326**, 121–127 (2010).
43. Villa, R. D., Apolinário Da Silva, M. R. & Pupo Nogueira, R. F. Potencial de aplicação do processo foto-fenton/solar como pré-tratamento de efluente da indústria de laticínios. *Quim. Nova* **30**, 1799–1803 (2007).
44. Trovó, A. G., Villa, R. D. & Pupo Nogueira, R. F. Utilização de reações foto-fenton na prevenção de contaminações agrícolas. *Quim. Nova* **28**, 847–851 (2005).
45. Vieira, S. M. M., Costa, T. B. & Naves, F. L. Commercial Use of Advanced Oxidative Process (Photo-Fenton) in the Treatment of Effluent To the Basis of Commercial Gasoline. **04**, 14–18 (2018).
46. Wainwright, M. & Pr, P. Photodynamic antimicrobial chemotherapy (PACT). *J. Antimicrob. Chemother.* **42**, 13–28 (1998).
47. Ibanez Simplicio, F., Maionchi, F. & Hioka, N. Photodynamic therapy: Pharmacological aspects, applications and news from medications development. *Quim. Nova* **25**, 801–807 (2002).
48. Liu, Y., Howarth, A. J., Hupp, J. T. & Farha, O. K. Selective Photooxidation of a Mustard-Gas Simulant Catalyzed by a Porphyrinic Metal-Organic Framework. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **54**, 9001–9005 (2015).
49. Mori, K., Watanabe, K., Terai, Y., Fujiwara, Y. & Yamashita, H. Hybrid mesoporous-silica materials functionalized by PtII complexes: Correlation between the spatial distribution of the active center, photoluminescence emission, and photocatalytic activity. *Chem. - A Eur. J.* **18**, 11371–11378 (2012).

50. Mori, K., Tottori, M., Watanabe, K., Che, M. & Yamashita, H. Photoinduced aerobic oxidation driven by phosphorescence Ir(III) complex anchored to mesoporous silica. *J. Phys. Chem. C* **115**, 21358–21362 (2011).
51. Zhao, D. *et al.* Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous. **279**, (1998).
52. Mori, H. Extraction of silicon dioxide from waste colored glasses by alkali fusion using potassium hydroxide *. **8**, 3461–3468 (2003).
53. Kahn, H. Difração de Raio X. **53**, 1–18 (2008).
54. Fernandes, F. R. D., Santos, A. G. D., Di Souza, L. & Dos Santos, A. P. B. Synthesis and characterization of mesoporous materials SBA-15 obtained with different synthesis conditions. *Rev. Virtual Quim.* **8**, 1855–1864 (2016).
55. Huang, J. *et al.* Multifunctional mesoporous silica supported palladium nanoparticles as efficient and reusable catalyst for water-medium Ullmann reaction. *New J. Chem.* **36**, 1378–1384 (2012).
56. Baker, F. S. Summary of workshop C-porosity in carbon adsorbents. *Carbon N. Y.* **25**, 151–154 (1987).
57. MARCUCCI, S. M. P. *et al.* Imobilização De Lipase Em Sba-15 Por Adsorção E Ligação Covalente: Estudo Comparativo Na Reação De Hidrólise Do Azeite De Oliva. 10183–10190 (2015). doi:10.5151/chemeng-cobeq2014-0820-23561-145010
58. Ribeiro, J. N. & Jorge, R. A. Determinação do mecanismo de destruição de células mediado por meso-tetramesitylporfirina, octaetilporfirina, octaetilporfirina de vanadil e luz visível. *Eclét. Quim.* **30**, 7–13 (2005).
59. Ribeiro, J. N. *et al.* Avaliação da atividade fotodinâmica de porfirinas para uso em terapia fotodinâmica através da fotoxidação de triptofano. *Eclét. Quim.* **32**, 7–14 (2007).