



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Catiunaiara Rosa Bittencourt

**Nanorreatores Funcionalizados para Reação de
Desfosforilação e Foto-Oxidação de Contaminantes
Emergentes**

Florianópolis

2023

Catiunaiara Rosa Bittencourt

**Nanorreatores Funcionalizados para Reação de
Desfosforilação e Foto-Oxidação de Contaminantes
Emergentes**

Tese de Doutorado submetido ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito para a obtenção do Grau de Doutor em Química.

Orientador: Dra. Adriana Passarella Gerola
Co-orientador: Dr. Bruno Silveira de Souza

Florianópolis
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Bittencourt, Catiunaiara Rosa

Nanorreatores funcionalizados para reação de desfosforilação e foto-oxidação de contaminantes emergentes / Catiunaiara Rosa Bittencourt ; orientadora, Adriana Passarella Gerola, coorientador, Bruno Silveira de Souza, 2023.

144 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2023.

Inclui referências.

1. Química. 2. catálise. 3. micelas mistas. 4. fotocatalise . 5. foto-oxidação. I. Gerola, Adriana Passarella. II. Souza, Bruno Silveira de. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Catiunaiara Rosa Bittencourt

Nanorreatores Funcionalizados para Reação de Desfosforilação e Foto-Oxidação de Contaminantes Emergentes

O presente trabalho em nível de Doutorado foi avaliado e aprovado, em 28 de abril de 2023, pela banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof. Eduardo Hillmann Wanderlind, Dr.
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (UFRRJ)

Prof. Leonardo Negri Furini, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. Eduard Westphal, Dr.
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Prof. (a) Cristiane Luísa Jost, Dr.(a)
Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

Certificamos que esta é a versão original e final do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de Doutora em Química.

Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Química

Prof.(a) Adriana Passarella Gerola, Dr.(a)

Orientador(a)

Florianópolis, 2023

Ao meu marido Bruno de Souza.

AGRADECIMENTOS

À Deus por permitir que nesta vida eu tivesse a oportunidade de trabalhar no meu desenvolvimento intelectual.

Agradeço aos meus pais, pela oportunidade de estudar. Agradeço principalmente a minha mãe Débora pelos valores e educação exemplar que me concedeu, em especial pelo amor e por toda coragem que me deu pra chegar aqui. Não poderia deixar de agradecer o apoio dos meus irmãos Helver e Felipe. Gostaria de agradecer meu companheiro de vida Bruno, por me apoiar nessa trajetória acadêmica, compreendendo minhas faltas, pelas palavras de confiança e por ser a calma nos momentos difíceis.

Meus eternos agradecimentos a Professora Dra. Adriana Passarella Gerola, pela amizade, orientação no mestrado e no doutorado, pela dedicação, paciência e também pelo grande incentivo na minha vida acadêmica. Também ao Professor Faruk Nome (In Memoriam) pela oportunidade de ingressar no Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais (LACFI).

Gostaria de agradecer aos amigos que fiz durante essa caminhada, entre eles Willian Demos amigo desde o início da graduação, Larissa Campos, Patricia Sangaleti, Isadora Bolzoni, Laize Zaramello e a todos os colegas dos laboratórios 203 e 312 pelos momentos de ajuda, amizade e colaboração, e também pelos momentos de descontração nas horas vagas.

Aos membros da banca examinadora por aceitarem o meu convite.

A todos professores e funcionários do Programa de Pós Graduação em Química UFSCD.

À UFSC, INCT-Catálise, CNPq, CAPES e FAPESC pelo apoio financeiro e infraestrutura.



“O pessimista se queixa do vento,
o otimista espera que ele mude
e o realista ajusta as velas.”

(William George Ward)

RESUMO

Em busca de catalisadores eficientes para a degradação de poluentes emergentes, este trabalho reporta o desenvolvimento de catalisadores micelares mistos e fotocatalisadores suportados em sílica mesoporosa (MSN). Os sistemas micelares mistos foram constituídos de brometo de cetiltrimetilamônio (**CTAB**) e alquilimidazol com diferentes tamanhos de cadeia hidrofóbica (**ImR_{C12}** (1-dodecil-1*H*-imidazol), **ImR_{C14}** (1-tetradecil-1*H*-imidazol), **ImR_{C16}** (1-hexadecil-1*H*-imidazol)). As micelas mistas de **CTAB/ImR_n** foram obtidas em diferentes proporções (2:1, 3:1, 5:1 e 10:1). Observou-se que a atividade catalítica de alquilimidazóis aumentou pelo uso de micelas mistas de ImR_n e CTAB. O tamanho da micela mista, o potencial zeta, o grau de protonação do ImR e a atividade catalítica na desfosforilação do dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) foram funções da relação CTAB/ImR e do pH do meio, com ótima atividade catalítica em pH 6 e em baixas razões CTAB/ImR (3/1 e 2/1). Para razão de CTAB/ImR₁₄ 3/1, a desfosforilação do DEDNPP catalisada por ImR_{C14} foi 9×10^6 vezes mais rápida do que a hidrólise espontânea de DEDNPP e aproximadamente 10^2 vezes mais rápida que a reação catalisada pelo imidazol livre. As micelas mistas CTAB/ImR_{C14} 3/1 também aceleraram a desfosforilação do pesticida Paraoxon (dietil 4-nitrofenilfosfato). O efeito hidrofóbico relacionado ao tamanho da cadeia hidrocarbônica do ImR favoreceu o processo de micelização, e afetou a constante de velocidade de degradação do DEDNPP em pequenas concentrações de surfactante. Assim, o sistema de **CTAB/ImR** mostrou-se uma alternativa simples, barata e eficaz para reações de desfosforilação. A segunda parte do trabalho buscou o desenvolvimento de fotocatalisadores, baseados em MSN do tipo SBA-15 funcionalizadas com moléculas fotoativas (**rosa de bengala - RB** e **eosina Y - EO**). Os resultados de caracterização mostraram a formação de canais unidimensionais com tamanho uniforme e arranjo hexagonal bidimensional, com área superficial e diâmetro de poro de $230 \text{ m}^2/\text{g}$ e 5 nm, respectivamente. Os resultados de infravermelho, espectroscopia de UV-Vis e lixiviação confirmaram a funcionalização da sílica com as moléculas fotoativas. Por fim, as **SBA-15/RB** e **SBA-15/EO** foram aplicadas para foto-oxidação do antibiótico axetilcefuroxima sob irradiação de luz verde de 530 nm, ambas as partículas mostraram-se eficientes para degradação da axetilcefuroxima. A investigação das espécies reativas de oxigênio envolvidas na fotodegradação evidenciou que o mecanismo de foto-oxidação envolve principalmente oxigênio singlete como espécie oxidante, e no caso da SBA-15/EO o radical $\cdot\text{OH}$ também participa do mecanismo oxidativo. Desde modo, conclui-se que tanto o SBA-15/EO e SBA-15/RB são excelentes alternativas para degradação de antibióticos e poluentes emergentes.

Palavras chaves: catálise, micela mista, desfosforilação, sílica mesoporosa, fotocatalise, foto-oxidação.

ABSTRACT

In search of efficient catalysts for the degradation of emerging pollutants, this work reports the development of mixed micellar catalysts and photocatalysts supported on mesoporous silica (MSN). The mixed micellar systems consisted of cetyltrimethylammonium bromide (**CTAB**) and alkylimidazole with different hydrophobic chain sizes (**ImR_{C12}** (1-dodecyl-1H-imidazole), **ImR_{C14}** (1-tetradecyl-1H-imidazole), **ImR_{C16}** (1-hexadecyl-1H-imidazole)). **CTAB/ImR_n** mixed micelles were obtained in different proportions (2:1, 3:1, 5:1 and 10:1). It was observed that the catalytic activity of alkylimidazoles was increased by using mixed micelles of **ImR_n** and **CTAB**. The size of the mixed micelle, the zeta potential, the degree of **ImR** protonation and the catalytic activity in the dephosphorylation of diethyl 2,4-dinitrophenyl phosphate (DEDNPP) were functions of the **CTAB/ImR** ratio and the pH of the medium, with optimal catalytic activity at pH 6 and at low **CTAB/ImR** ratios (3/1 and 2/1). For **CTAB/ImR_{C14}** 3/1 ratio, the **ImR₁₄**-catalyzed dephosphorylation of DEDNPP was 9×10^6 times faster than the spontaneous hydrolysis of DEDNPP and approximately 102 times faster than the reaction catalyzed by free imidazole. **CTAB/ImR_{C14}** 3/1 mixed micelles also accelerated the dephosphorylation of the pesticide Paraoxon (diethyl 4-nitrophenylphosphate). The hydrophobic effect related to the size of the **ImR** hydrocarbon chain favored the micellization process, and affected the DEDNPP degradation rate constant at low surfactant concentrations. Thus, the **CTAB/ImR** system proved to be a simple, cheap and effective alternative for dephosphorylation reactions. The second part of the work sought the development of photocatalysts, based on MSN type SBA-15 functionalized with photoactive molecules (**rose bengal - RB** and **eosin Y - EO**). The characterization results showed the formation of one-dimensional channels with uniform size and two-dimensional hexagonal arrangement, with surface area and pore diameter of 230 m²/g and 5 nm, respectively. IR, UV-Vis and leaching results confirmed the functionalization of silica with photoactive molecules. Finally, **SBA-15/RB** and **SBA-15/EO** were applied for photo-oxidation of the antibiotic axetilcefuroxime under green light irradiation at 530 nm, both particles are efficient for the degradation of axetilcefuroxime. The investigation of the reactive oxygen species involved in photodegradation showed that the photo-oxidation mechanism mainly involves singlet oxygen as the oxidant species, and in the case of SBA-15/EO the \bullet OH radical also participates in the oxidative mechanism. Thus, it is concluded that both SBA-15/EO and SBA-15/RB are excellent alternatives for the degradation of antibiotics and emerging pollutants.

Keywords: catalysis, mixed micelle, dephosphorylation, mesoporous silica, photocatalysis, photo-oxidation.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 Representação estrutural dos ésteres de fosfato, de acordo com o número de substituintes alquil e/ou aril.	25
Figura 2 Representação estrutural do agrotóxico paration.	27
Figura 3 Representação da atração do sítio ativo enzimático pelo substrato via hidrofobicidade.	31
Figura 4 Representação estrutural de alguns sistemas mimetizadores hidrofóbicos, A) Pilararenos, B) Micelas, C) Ciclodextrinas e D) Complexos polímeros-surfactantes.	32
Figura 5 Representação estrutural do resíduo de histidina.	34
Figura 6 a) Estrutura do imidazol e b) representação dos orbitais moleculares	35
Figura 7 Representação esquemática do alquil imidazólio.	37
Figura 8 Representação estrutural de líquidos iônicos A) 1-butil-3- -metilimidazólio pareado com os ânions cloreto, B), triflato de 1-(p-metoxibenzil)-3-metilimidazólio C) cátion 1-(trimetilamônio)-5-(3-metilimidazólio)pentano e D) poli(cloreto de 1-vinil-3-metil.	38
Figura 9 Representação da semelhança estrutural entre líquidos iônicos e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).	39
Figura 10 Líquidos iônicos próticos de alquilimidazóis em equilíbrio de protonação.	40
Figura 11 Representação de diferentes estruturas de automontagens supramoleculares (micela, micela reversa, vesículas e fibras de gel) originadas de moléculas anfifílicas.	41
Figura 12 Variações nas propriedades físico-químicas dos surfactantes após a concentração micelar crítica (CMC).	42
Figura 13 Adição de um segundo surfactante a micela de CTAB originando uma micela mista.	43
Figura 14 Representação da auto-organização do PAA e os surfactantes ImR e CTAB e a aplicação desse sistema na catálise da desfosforilação do DEDNPP.	47
Figura 15 Representação da formação do SBA-15.	50

Figura 16 SBA-15 e medidas médias de área superficial, espessura de parede, diâmetro de partícula e tamanho de poro.....	51
Figura 17 Representação do diagrama de Jablonski.	54
Figura 18 Representação genérica das transições eletrônicas que ocorrem em um semicondutor na presença de luz.....	55
Figura 19 Representação esquemáticas dos processos fotoquímicos Tipo I (transferência de elétrons) e Tipo II (transferência de energia).....	57
Figura 20 Estrutura química do xanteno.....	58
Figura 21 Representação estrutural do derivado de xanteno rosa de bengala (RB).....	60
Figura 22 Representação estrutural da Eosina Y.....	61
Figura 24 Representação estrutural do CTAB e ImR.....	64
Figura 25 A) Espectros de emissão do pireno em diferentes concentrações de ImR14, pH 6 e 25 °C. (B) Razão das intensidades das bandas de emissão I e III (II/III) em função da concentração de ImR14. (C) Razão da banda de excímero (475 nm) pela banda de monômero (383nm).....	70
Figura 26 Razão entre as intensidades das bandas do pireno como função da concentração de CTAB, em diferentes proporções CTAB/ImR ₁₄ : (A) Razão das bandas I _I e I _{III} ; e (B) Razão I _{Exc} /I _M , as medidas foram obtidas em pH 6 e 25 °C. $\lambda_{exc} = 334\text{nm}$	72
Figura 27 (A) Diâmetro hidrodinâmico e (B) potencial zeta de sistemas micelares CTAB/ImR ₁₄ 3/1 ([CTAB] = $7,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e [ImR ₁₄] = $2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$) a 25 °C.....	76
Figura 28 Viscosidade intrínseca das micelas mistas de CTAB/ImR ₁₄ 3:1 em função da concentração em pH 6 e pH 9.....	77
Figura 29 Espectros de absorção eletrônica para reação de desfosforilação de DEDNPP a 25 °C e pH 6.....	78
Figura 30 (A) Influência da concentração de CTAB na constante de velocidade observada, k_{obs} , para desfosforilação de DEDNPP, a 25°C e pH 6 (tampão Bis-Tris) e diferentes razões CTAB/ImR _{C14} . (B) Influência da concentração de ImR _{C14} na constante de velocidade observada, k_{obs} , para desfosforilação de DEDNPP, a 25°C e pH 6 (tampão Bis-Tris) e [CTAB] = $5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$	79

Figura 31 Dependência de k_{obs} com os fatores $[ImR_{14}]$ e $[CTAB]$ para uma reação de desfosforilação do DEDNPP. Os resultados são baseados em um design fatorial 2^2 com ponto central.	81
Figura 32 Perfis de pH para a defosforilação do DEDNPP na presença de $[CTAB] = 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $[ImR_{C14}] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (CTAB/ ImR_{C14} 3/1) a 25 °C. Os dados da reação de hidrólise na presença e ausência de CTAB são mostradas para fins de comparação.	82
Figura 33 Razão entre as intensidades das bandas I e III do pireno como função da concentração de CTAB, em diferentes proporções CTAB/ ImR . As medidas foram obtidas em pH 6 e 25 °C. ($\lambda_{exc} = 334\text{nm}$).	85
Figura 34 Razão entre as intensidades das bandas de excímero e monômero de pireno como função da concentração de CTAB, em diferentes proporções CTAB/ ImR . As medidas foram obtidas em pH 6 e 25 °C. ($\lambda_{exc} = 334\text{nm}$).	86
Figura 35 a) Influência da concentração de CTAB na constante de velocidade observada, k_{obs} , para desfosforilação de DEDNPP, a 25°C e pH 6 e diferentes razões CTAB/ ImR_{12} ; b) Influência da concentração de CTAB na constante de velocidade observada, k_{obs} , para desfosforilação de DEDNPP, a 25°C e pH 6 e diferentes razões CTAB/ ImR_{16}	89
Figura 36 Comparação dos efeitos catalíticos de ImR_{12} , ImR_{14} e ImR_{16} nas micelas mistas de CTAB/ ImR , frente a reação de desfosforilação do DEDNPP.	90
Figura 37 Representação esquemática da obtenção da SBA-15 e SBA-15/RB.	99
Figura 38 Espectros eletrônicos da Rosa de bengala pura e da SBA-15/RB.	100
Figura 39 Espectro eletrônico na região do UV-vis para a SBA-15/EO.	100
Figura 40 Espectros de infravermelho para A) SBA-15 e B) SBA-15/ NH_2	102
Figura 41 Espectros de infravermelho para as partículas de SBA-15 funcionalizadas, SBA-15/ NH_2 e SBA-15/RB.	103
Figura 42 Espectroscopia de infravermelho de SBA-15/ NH_2 e SBA-15/EO.	103
Figura 43 Análises termogravimétricas da rosa de bengala pura, e das partículas de SBA-15, SBA-15/ NH_2 e SBA-15/RB.	105
Figura 44 Estrutura proposta para a funcionalização do SBA-15 em SBA-15/ NH_2	106

Figura 45 Estrutura proposta para a funcionalização do SBA-15/NH ₂ com rosa de bengala originando o SBA-15/RB e com eosina Y originando SBA-15/EO.	107
Figura 46 Isotermas de fisiossorção de nitrogênio para SBA-15, SBA-15/NH ₂ , SBA15/RB e SBA-15/EO.....	108
Figura 47 Microscopia de transmissão eletrônica (TEM) do SBA-15/NH ₂	111
Figura 48 Espectro de absorbância de UV-Vis para SBA-15/RB no experimento de lixiviação.....	111
Figura 49 Espectro de absorbância para SBA-15/EO no experimento de lixiviação.....	112
Figura 50 Espectro de degradação do ácido úrico (0,001 mol L ⁻¹) por SBA-15/EO na presença de luz verde com $\lambda = 530$ nm.	113
Figura 51 Cinética de degradação do ácido úrico (0,001 mol L ⁻¹) por SBA-15/EO na presença de luz verde com $\lambda = 530$ nm.	114
Figura 52 Cinéticas de degradação do ácido úrico (0,001 mol L ⁻¹) por SBA-15/RB na presença de luz verde com $\lambda = 530$ nm.....	114
Figura 53 Perfil gráfico da acetilcefuroxima extraída em etanol, e estrutura do fármaco.	115
Figura 54 Espectros de absorbância da acetilcefuroxima (2,21 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) com 3mg SBA-15/EO A) na presença de luz e B) na ausência de luz verde de $\lambda = 530$ nm.	116
Figura 55 Cinética de fotodegradação da acetilcefuroxima (2,21 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) com 3mg SBA-15/EO na presença e na ausência luz verde de $\lambda = 530$ nm. ...	116
Figura 56 Cinéticas de fotodegradação da acetilcefuroxima (2,21 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) com 3 mg SBA-15/RB na presença e na ausência luz verde de $\lambda = 530$ nm. ..	117
Figura 57 Cinéticas de fotodegradação da acetilcefuroxima (2,21 x10 ⁻⁵ mol L ⁻¹) com 3mg de partícula funcionalizada na presença e na ausência luz verde de $\lambda = 530$ nm. A) SBA-15/EO com azida de sódio, B) SBA-15/EO com DMSO, C) SBA-15/RB com azida de sódio e D) SBA-15/RB com DMSO.....	119

LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1 Desfosforilação do DEDNPP em sistema micelar misto de CTAB/ImR.	65
Esquema 2 Representação do ataque nucleofílico do imidazol ao átomo de fósforo do DEDNPP em sistemas de micelas mistas de CTAB/ImR 3/1.	83
Esquema 3 Representação da funcionalização da sílica mesoporosa com rosa de bengala e aplicação fotocatalítica do antibiótico axetilcefuroxima.....	93
Esquema 4 Esquema de degradação da axecilcefuroxima.....	120

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 Valores de concentração micelar crítica do CTAB determinados através da mudança de polaridade (CMC_P), formação de excímero (CMC_E) e calculada (CMC_T) na presença de diferentes proporções de ImR ₁₄ (CTAB/ImR ₁₄).....	73
Tabela 2 Valores de concentração micelar crítica do CTAB determinadas através da mudança de polaridade (CMC_P), formação de excímero (CMC_{EX}) na presença de diferentes proporções de ImR.....	87
Tabela 3 Valores de constante de ligação (K_b) do pireno nos sistemas micelares de CTAB/ImR ₁₂ , CTAB/ImR ₁₄ e CTAB/ImR ₁₆	88
Tabela 4 Condições experimentais das reações de foto-oxidações	98
Tabela 5 Porcentagens experimental e teórica de carbono, nitrogênio e hidrogênio.....	106
Tabela 6 Relação entre as SBA-15/NH ₂ / SBA-15/Funcionalizados.....	107
Tabela 7 Propriedades texturais da SBA-15, SBA-15/NH ₂ , SBA15/RB e SBA-15/EO.	109
Tabela 8 Diâmetro hidrodinâmico das partículas mesoporosas.....	110
Tabela 9 Constante de velocidade para a fotodegradação da acetilcefuroxima na ausência e presença de azida de sódio e DMSO, λ_{exc} = 530 nm.	119

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

(em ordem alfabética)

APTES – 3-Aminopropil trietoxisilano

BIS-TRIS – Bis(2-hidroxietil)amino-tris(hidroximetil)metano

BDNPP– Bis (2,4-dinitrofenil) fosfato

CAC – Concentração agregacional crítica

CD – Ciclodextrinas

CMC – Concentração micelar crítica

CTAB –Brometo de Cetiltrimetilamônio

CTAB/ImR– Mistura dos surfatante brometo de cetiltrimetilamônio e 1tetradecil-1*H*-imidazol

Cys – Cisteína

DEDNPP –Dietyl-2,4-dinitrofenil fosfato

DNP - 2,4-dinitrofenolato

D_h– Diâmetro hidrodinâmico

DLS –Espalhamento de luz dinâmico

EC – Comissão enzimática

EDAC – 1-Etil-3-(3'-dimetilaminopropil)carbodiimida

ES – Estrona-sulfatase

Glu –Ácido glutâmico

INCT-Catálise–Intituto Nacional de Ciência e Tecnologia - Catálise em sistemas moleculares e nanoestruturados

ImR – 1tetradecil-1*H*-imidazol

ImR_{C12} – 1tetradecil-1*H*-imidazol com 12 carbonos na cadeia alquílica

ImR_{C14}– 1tetradecil-1*H*-imidazol com 14 carbonos na cadeia alquílica

ImR_{C16}– 1tetradecil-1*H*-imidazol com 16 carbonos na cadeia alquílica

IDS – Iduronato-2-sulfatase

k₀–Constante de velocidade para a reação de hidrólise espontânea

k_{obs}– Constante de velocidade observada

k_{im} – Constante de velocidade para a reação catalisadas pro grupo imidazol

LaCFI – Laboratório de Catálise e Fenômenos Interfaciais

Lis – Lisina

mV – Milivolts

P-123 – poli(etilenoglicol)-bloco-poli(propilenoglicol)-bloco-poli(etilenoglicol)

PAA – Ácido poliacrílico

PAA2000 – Ácido poliacrílico de massa molar 2000 g mol⁻¹

PAA5000 – Ácido poliacrílico de massa molar 5000 g mol⁻¹

PAA/CTAB/ImR – Agregado supramolecular de poliácido acrílico, brometo de cetiltrimetilamônio e 1tetradecil-1*H*-imidazol

PAIM – Polímero contendo grupos carboxilato e imidazol

Py - Pireno

pK_a – Logaritmo da constante de dissociação de uma espécie ácida

RMN – Ressonância magnética nuclear

SBA-15 – Amorfo de Santa Barbara - sílicas mesoporosas

SBA-15/NH₂ – Sílicas mesoporosas funcionalizada com grupos NH₂

SBA-15/EO – Sílicas mesoporosas funcionalizada com Eosina y

SBA-15/RB – Sílicas mesoporosas funcionalizada com Rosa de bengala

TEM – Microscopia de transmissão eletrônica

TRIS – Tris(hidroximetil)aminometano

UV-Vis – Região do espectro eletromagnético compreendida desde o ultravioleta até o visível

δ – Deslocamento químico

ζ – Potencial zeta

λ – Comprimento de onda de máxima intensidade

SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	21
1. Revisão Bibliográfica.....	21
1.1. Poluentes orgânicos persistentes (POPs).....	21
1.2. Ésteres de fosfato	24
1.3. Sistemas catalíticos inspirados em enzimas	28
1.4. Microambientes hidrofóbicos em catálise biomimética.....	30
1.5. Grupos funcionais mimetizadores de resíduos de aminoácidos em catálise.....	32
1.6. Imidazol.....	34
1.6.1. A Química do Imidazol.....	34
1.6.2. Alquilimidazóis: De líquidos iônicos a surfactantes.....	36
1.7. Automontagens de moléculas anfífilas: Micelas	40
1.8. Micelas mistas.....	42
1.9. Sistemas Catalíticos biomiméticos automontados contendo imidazol	45
1.10. Catálise Heterogênea	48
1.11. Partículas mesoporosas de sílica	49
1.12. Princípios de fotocatálise	53
1.13. Xantenos como fotossensibilizadores orgânicos	57
CAPÍTULO 2	62
Nanoreatores micelares funcionalizados para reação de desfosforilação	62
1. INTRODUÇÃO	62
2. OBJETIVOS	64
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	65
3. MATERIAS E MÉTODOS.....	66
3.1. Reagentes.....	66

3.2. Metodologia	66
4. RESULTADOS E DISCUSÃO	69
4.1. Caracterização de sistemas micelares funcionalizados com imidazol	69
4.2. Medidas de tamanho, potencial zeta e viscosidade dos sistemas micelares mistos	74
4.3. Reações de desfosforilação do DEDNPP no sistema micelar misto de CTAB/ImR _{C14}	78
4.4. Mecanismo de desfosforilação do DEDNPP: perfil de pH e efeito isotópico cinético do solvente	81
4.5. Efeito da hidrofobicidade do ImR nos Sistemas micelares mistos de CTAB/ImR.....	84
5. CONSIDERAÇÕES	91
CAPÍTULO 3.....	92
Sílica Mesoporosa (SBA-15) funcionalizada com derivados de xantenos: Síntese, caracterização e aplicação em reações de foto-oxidação.....	92
1. INTRODUÇÃO	92
2. OBJETIVOS	93
2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	93
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	94
3.1. Materiais	94
3.2. Métodos	94
4. Resultados e Discussão	99
4.1. Síntese e Caracterização da sílica mesoporosa do tipo SBA-15 funcionalizada com moléculas fotoativas.....	99
4.2. Análise termogravimétrica (TGA)	103
4.3. Análise elementar (CHN)	105
4.4. Fisiossorção de Nitrogênio	108
4.5. Tamanho hidrodinâmico das partículas mesoporosas	109
4.6. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)	110

4.7. Investigação da lixiviação das moléculas fotoativas	111
4.8. Aplicações de SBA-15/RB e SBA-15/EO como fotocatalisador	112
4.8.1. Fotodegradação do ácido úrico	113
4.8.2. Estudo de fotodegradação do fármaco Axetilcefuroxima.....	115
4.8.3. Determinação das espécies reativas de oxigênio e mecanismo de foto-oxidação.....	117
5. CONSIDERAÇÕES.....	121
REFERÊNCIAS	122
ANEXOS	140

CAPÍTULO 1

1. Revisão Bibliográfica

1.1. Poluentes orgânicos persistentes (POPs)

O crescimento populacional e o aumento da urbanização necessitam de crescimento industrial na mesma medida, em setores como agricultura, pesquisa e indústrias, em diversas áreas: têxtil, tintas, papel, curtumes, fertilizantes químicos, resíduos biomédicos, eletroeletrônicos, mineração de petróleo, automóveis e também das indústrias farmacêuticas. Devido à má gestão e mau acompanhamento das leis ambientais o aumento da industrialização gera grande aumento de poluentes orgânicos e inorgânicos nos solos, corpos aquáticos e no ar (BHAVYA et al., 2021).

Poluentes orgânicos emergentes (POPs) são um grupo de compostos químicos perigosos que se originam das atividades antropogênicas durante a produção, utilização ou descarte de materias primas ou produtos (BOULKHESSAIM et al., 2022). Muitos POPs apresentam natureza hidrofóbica, baixa solubilidade em água, alta adsorção, baixa taxa de degradação e são altamente tóxicos mesmo em baixas concentrações, por serem bio-acumuladores e bio-magnificadores. Por isso são altamente persistentes em meio ambiental e possuem alta capacidade de transferência, uma vez que podem ser lixiviados pela água e ar, e assim podem contaminar regiões distantes do local da fonte de contaminação. A característica hidrofóbica dos POPs faz com que sejam lipofílicos e se acumulem em tecidos gordurosos, bio-acumulando, uma vez que podem passar de organismo para organismo através da cadeia alimentar (BHAVYA et al., 2021; BOULKHESSAIM et al., 2022; BUSTOS BUSTOS; SANDOVAL-GONZÁLEZ; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, 2022; MEHMOOD et al., 2017). Uma vez que os POPs podem contaminar corpos aquáticos, água potável, solo e ar, eles são grandes causadores de impactos negativos para saúde humana e ambiental (KUMARI et al., 2022b), causando diversas doenças como: desregularizadoras do sistema endócrino,

comprometimento do tecido cerebral, crescimento atrofiado, asma, problemas neurológicos, reprodutivos e também câncer (MEHMOOD et al., 2017).

Os POPs são divididos em três categorias: pesticidas, produtos e subprodutos químico-industriais. Os pesticidas são produzidos intencionalmente e tem o objetivo de eliminar pragas, enquanto os subprodutos químico-industriais são produzidos não intencionalmente. Durante a Convenção de Estocolmo, 22 tipos de moléculas orgânicas apolares foram classificadas como POPs. Os Organoclorados (OCs) compreendem a maior classe de POPs, incluindo aldrin e diclorodifeniltricloroetano (DDT), seguidos por pesticidas organofosforados (OPs), depois por retardadores de chama e hidrocarbonetos poliaromáticos (PAHs) e outros produtos químicos (PCBs de bifenilos policlorados); e os subprodutos (BOULKHESSAIM et al., 2022).

Os antibióticos são utilizados a bastante tempo para prevenir doenças bacterianas e também na promoção do crescimento de animais em todo mundo (AYANKOJO et al., 2022; GUO et al., 2023), por isso estão entre os poluentes da indústria farmacêutica mais detectados em ambientes aquáticos, uma vez que os antibióticos são moléculas altamente estáveis, e mantem suas características mesmo quando eliminados pela urina e fezes (BUSTOS BUSTOS; SANDOVAL-GONZÁLEZ; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, 2022). Os antibióticos são encontrados em efluentes, rios e em águas subterrâneas, devido ao descarte irregular de efluentes e também pela ausência de métodos de remediação efetivos (BHAVYA et al., 2021).

A presença de baixas concentrações de antibióticos no meio ambiente acarreta problemas para humanos, animais e plantas como: interrupção do sistema metabólito renal e nervoso, e no caso de plantas pode interromper o crescimento e dificultar a fotossíntese (AYANKOJO et al., 2022), mas o principal problema é o surgimento de bactérias resistentes a antibióticos, sendo assim um grande problema para saúde global. Em 2019 a Organização Mundial da Saúde (OMS) classificou a resistência a antibióticos como uma das 10 maiores ameaças a saúde global. A União Européia e países do bloco econômico gastaram em torno de 1,5 bilhões de euros por ano para tratar

677.000 infecções de superbactérias, sendo assim um problema econômico (AYANKOJO et al., 2022).

Os métodos químicos, biológicos e físicos de estações de tratamento de esgoto não conseguem obter eficácia na remediação dos POPs. Os meios tradicionais de remediar POPs como carvão ativado, iodo ativado, osmose reversa e oxidação química, podem gerar subprodutos que podem ser ainda mais nocivos e assim necessitem de mais uma etapa de tratamento de resíduos, e assim encarecendo o processo (BOULKHESSAIM et al., 2022). As nanotecnologias são alternativas mais baratas e mais eficientes (BHAVYA et al., 2021), e a utilização de sistemas nano-heterogêneos agregam diversidade e resistência ao tratamento dentre os diversos métodos estão: nano-adsorção, nano-membranas e nano-catálise (BOULKHESSAIM et al., 2022). A catálise é uma via eficiente, ecológica, sustentável, inovadora que vem sendo bastante utilizada no tratamento de POPs (BOULKHESSAIM et al., 2022; KUMARI et al., 2022b), como: fotocatalisadores (BUSTOS BUSTOS; SANDOVAL-GONZÁLEZ; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, 2022; KUMARI et al., 2022a) e foto-eletrocatalisadores (KUMARI et al., 2022b). Os processos foto-oxidativos são rápidos (KUMARI et al., 2022a), seletivos e promovem a degradação de diversos POPs via produção de espécies oxidativas (BOULKHESSAIM et al., 2022).

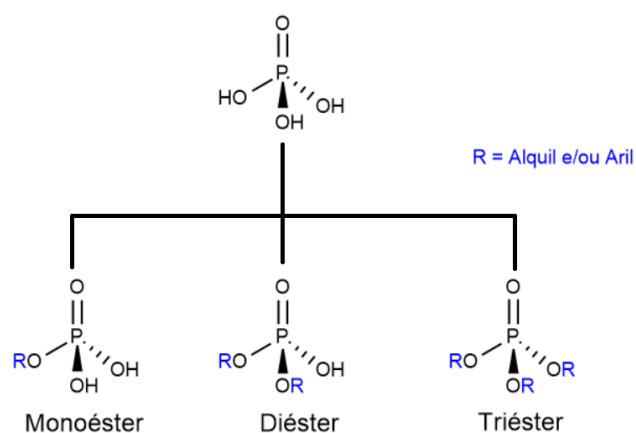
Os pesticidas e inseticidas compõem a maior parte dos poluentes emergentes, uma vez que o uso desses materiais cresce cada vez mais com o aumento da demanda de produção alimentar (BHAVYA et al., 2021). Sabe-se que diversas doenças em humanos são causadas por contaminação por pesticidas como: doenças neurológicas (RICHARDSON et al., 2019), Parkinson (HATCHER; PENNELL; MILLER, 2008), problemas endócrinos, metabólicos e até câncer (ALVES et al., 2014). Os compostos organofosforados são os principais componentes de herbicidas, pesticidas e inseticidas. Nas últimas décadas o consumo de organofosforados tem aumentado drasticamente, e a exposição aguda ou crônica aos POPs pode produzir níveis variados de toxicidade em humanos, animais, plantas e insetos (SIDHU et al., 2019). A maioria dos pesticidas organofosforados são conhecidos por serem fortes inibidores da acetilcolina hidrolase, acetilcolina-esterase (AChE) (PATISAUL et

al., 2021), e esses compostos também interferem no metabolismo e ação de hormônios endógenos e, assim, levam a vários efeitos biológicos adversos, incluindo atividade de desregulação endócrina e promoção de carcinogenicidade, neurotoxicidade, toxicidade reprodutiva, hepatotoxicidade e teratogenicidade (ALVES et al., 2014), genotoxicidade, distúrbios hepato-renais, manifestações psiquiátricas e neurite (SIDHU et al., 2019).

1.2. Ésteres de fosfato

Os ésteres fosfóricos são essenciais para o armazenamento e transmissão de informações genéticas, além de atuarem no funcionamento biológico e estarem presentes em diversas funções celulares essenciais para o funcionamento de organismos vivos (KIRBY; MORA; NOME, 2013; KUCHMA et al., 2010; PEACOCK, 2021; WANDERLIND et al., 2019). Os derivados do ácido fosfórico que podem ser encontrados na natureza e estão presentes nos processos acima citados são os mono- e diésteres de fosfato (SAENGER, 1984) (**Figura 1**), e a importância destes está diretamente relacionada com a estabilidade da ligação P-O (WOLFENDEN; SNIDER, 2001). A hidrólise espontânea do 2,4-dinitrofenil fosfato, por exemplo, tem tempo de meia vida de 180 anos a 100 °C (KIRBY; YOUNAS, 1970). Dessa forma, a natureza utiliza dos fosfodiésteres, DNA e RNA, para preservar e assegurar a perpetuação de informações genéticas (KIRBY; YOUNAS, 1970).

Figura 1 Representação estrutural dos ésteres de fosfato, de acordo com o número de substituintes alquil e/ou aril.



Fonte: A autora

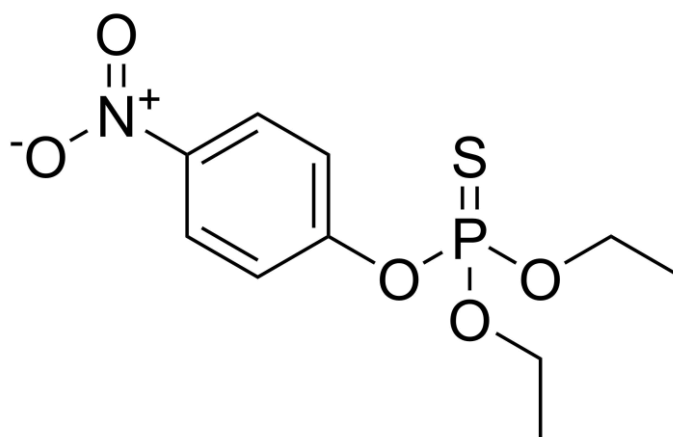
Os triésteres de fosfato não são encontrados na natureza em quantidades significativas, pois foram desenvolvidos para aplicações industriais e são comumente encontrados em plastificantes (SAILLENFAIT et al., 2018), pesticidas (WANDERLIND et al., 2019), retardantes de chamas (SAILLENFAIT et al., 2018; WANDERLIND et al., 2019), como reagentes na preparação de polímeros organofosforados e complexantes de metais pesados. Ainda, os triésteres de fosfato foram empregados como armas químicas, devido à alta toxicidade desses compostos frente a sistemas biológicos, já que inibem a enzima acetilcolinesterase, que atua em processos de neurotransmissão, o que podem levar a um colapso do sistema nervoso central (DOMINGOS et al., 2003).

A estabilidade dos ésteres de fosfato, em decorrência da alta estabilidade da ligação P-O, faz com que os resíduos de triésteres de fosfato sejam um grande problema no que se refere a qualidade de águas e solos. Em 1993, na cidade de Paris, 170 países, dentre eles o Brasil, assinaram a Convenção Internacional Mundial sobre a Proibição do Desenvolvimento, Produção, Armazenamento e de Uso de armas de guerra (CPAQ), que entrou em vigor em 1997 (DOMINGOS et al., 2003), porém ainda existe inúmeros estoques de armas químicas espalhados pelo globo assim cresce o interesse

em meios efetivos e baratos que promovam a degradação dessas substâncias em produtos menos nocivos (IYER; IKEN; DAMANIA, 2013).

Outro grande problema enfrentado com relação aos ésteres de fosfato é a grande demanda de agrotóxicos, principalmente no Brasil, uma vez que o tipo de produção agrícola aqui empregado fez com que o país se tornasse o maior consumidor de agrotóxicos do mundo desde 2008, só na região sul do Brasil entre os anos de 2012 e 2014 foi registrado o uso de 9,81kg/ha de agrotóxicos e a aplicação aérea é de aproximadamente 900 milhões de litros por ano em todo o país (SANTOS; MANCUSO; TOEBE, 2022). Já no ano de 2018 estima-se que 549.280 toneladas de agrotóxicos foram utilizadas no Brasil. A situação se agrava ainda mais, pois foram registrados no Brasil entre 2016 e 2019 mais de 1.200 pesticidas e herbicidas, incluindo 193 contendo produtos químicos proibidos na União Européia (EU) (LOPES-FERREIRA et al., 2022).

Em 2017 a Fundação Oswaldo Cruz (FIOCRUZ) elaborou uma revisão sobre o anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05 do MS, de 03/10/2017, que define os procedimentos para o controle e a vigilância da qualidade da água para consumo humano e seu padrão de potabilidade na antiga Portaria MS/GM 2914/2011 (FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ, 2020b). Nesta portaria a FIOCRUZ sugere que o Brasil adote os limites definidos na Comunidade Europeia para agrotóxicos em água, pois no Brasil o limite de detecção de alguns agrotóxicos chega a ser 70 vezes maior do que na União Europeia. Ressalta-se a importância de definir um limite máximo de ingredientes ativos possíveis em uma única amostra, pois no Brasil não existe legislação que determine limites e quantidades máximas de agrotóxicos que podem ser detectados em uma única amostra de água. Por fim, esse documento ressalta a importância de continuar medindo a presença de agrotóxicos banidos em águas potáveis, uma vez que na nova portaria do Ministério da saúde esses agrotóxicos deixam de ser monitorados, entre eles o organofosforado Paration (**Figura 2**) (FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ, 2020), porém esses poluentes são altamente persistentes bioacumuladores, e nocivos à saúde humana (CHOPRA; SHARMA; CHAMOLI, 2011; LANGENBACH, 2013).

Figura 2 Representação estrutural do agrotóxico paration.

Fonte: A autora

Em nível de comparação, se o Brasil adotasse os limites definidos na Comunidade Europeia para agrotóxicos em água, só no estado de Santa Catarina (SC) mais de 50 municípios teriam que suspender seu abastecimento de água (LORENZ et al., 2021). Deste modo, o desenvolvimento de sistemas de detoxificação química é fundamental, sendo que esses devem ser simples, baratos e utilizarem reagentes estáveis (SMITH, 2008).

No que se refere a degradação de poluentes orgânicos, a catálise biomimética vem ganhando cada vez mais espaço. Uma vez que reações catalisadas por enzimas podem aumentar a velocidade de reações em torno de 10^{10} a 10^{12} vezes em condições reacionais brandas (KUAH et al., 2016), as hidrolases, por exemplo, catalisam a clivagem de diferentes tipos de ligações, com mais de 1.200 diferentes tipos de estrutura (SOUSA et al., 2015), tornando-se uma excelente inspiração para produção de catalisadores que promovam clivagem efetiva desses contaminantes.

1.3. Sistemas catalíticos inspirados em enzimas

Enzimas são macromoléculas biológicas com alta atividade catalítica, que tem importante papel na ciência e na vida, atuando em mais de cinco mil dos processos biológicos (KUAH et al., 2016; LI et al., 2020b; NELSON, 2019). As reações enzimáticas possuem características além de sua alta eficiência catalítica, pois o processo catalítico ocorre em condições verdes, ou seja, em meios brandos (GENG et al., 2021). Sabe-se que a maioria das enzimas são proteínas, porém alguns ácidos nucléicos possuem atividade catalítica, como as ribozimas (LI et al., 2020b). Geralmente a estrutura das enzimas é constituída a partir de vinte aminoácidos, e o sítio catalítico é normalmente montado em cadeias laterais de aminoácidos com cofatores (CHENG; WANG; WEI, 2017). A maioria das enzimas proteicas desdobra-se em estruturas tridimensionais formando um centro hidrofóbico que é revestido por uma região hidrofílica, assim fornecendo especificidade para que a reação aconteça na porção hidrofóbica e a região hidrofílica permanece em contato com a fase aquosa (KUAH et al., 2016), essa estrutura tridimensional resultante das interações intermoleculares que as enzimas naturais apresentam resulta em sua alta atividade catalítica (HAN et al., 2021).

As reações catalisadas por enzimas apresentam incrementos nas velocidades de reações em torno de 10^{10} a 10^{15} vezes (KUAH et al., 2016), em condições brandas: temperatura ambiente, pressão atmosférica, meio aquoso e pH neutro. Além disso, normalmente essas reações apresentam alta regio- e estereo-seletividade (CHEN; MA, 2016; CHENG; WANG; WEI, 2017). A atividade catalítica das enzimas é relacionada a fatores como: (i) estabilização do estado de transição; (ii) concentração/encaixe do substrato nos sítios ativos e (iii) cooperatividade entre os grupos reativos nos sítios ativos (CHEN; MA, 2016; GIUSTI et al., 2014).

Por apresentarem alta eficiência catalítica as enzimas naturais possuem ampla gama de aplicações industriais, biomédicas, farmacológicas (CHENG; WANG; WEI, 2017), agrícolas, médicas e de energia (GENG et al., 2021). Porém, as enzimas naturais apresentam algumas desvantagens como alto custo de extração, purificação, perda da funcionalidade durante o

armazenamento, baixa estabilidade operacional e desnaturação adversa. Por esses fatores diversos pesquisadores buscam formas de criarem enzimas artificiais que apresentem funções semelhantes às enzimas naturais, mas que não tenham tantas limitações (CHENG; WANG; WEI, 2017; GENG et al., 2021). Além disso, buscam-se meios de elucidar mecanismos enzimáticos visando esclarecer processos biológicos, e aplicações em diversos processos tecnológicos (ORTH et al., 2008, 2010).

O termo biomimético foi utilizado a primeira vez para descrever a química inspirada em sistemas biológicos. Nesta área os pesquisadores utilizam princípios e conceitos biológicos para desenvolver novos processos químicos (MARCHETTI; LEVINE, 2011; TAYLOR et al., 2022; XIE et al., 2019). A química biomimética abrange uma área gigantesca de aplicações e pesquisas que são inspiradas nos processos biológicos, tais como: estudo de enzimas artificiais, síntese, processos químicos, automontagem de pequenas moléculas semelhantes à automontagem biológica e a catálise biomimética. Na catálise biomimética o foco dos pesquisadores é imitar características enzimáticas e aumentar a eficiência catalítica. Busca-se a alta afinidade dos sítios catalíticos com o substrato, alta rotatividade de reações catalisadas por e o aumento da constante de velocidade da reação quando comparada com a reação não catalisada (MARCHETTI; LEVINE, 2011; TAYLOR et al., 2022). A alta afinidade do substrato aos sistemas catalíticos é resultante de uma série de interações intermoleculares, tais como balanço entre interações hidrofóbicas e hidrofílicas, e também da otimização dos sítios ativos, no qual há resíduos de aminoácidos catalíticos que se completam e propiciam a distribuição de cargas (MARCHETTI; LEVINE, 2011).

Na sequência, apresentam-se diferentes caminhos para mimetizar a interação do substrato com o sítio catalítico de enzimas, como a formação de microambientes hidrofóbicos, e mimetização dos resíduos de histidina e serina, por exemplo.

1.4. Microambientes hidrofóbicos em catálise biomimética

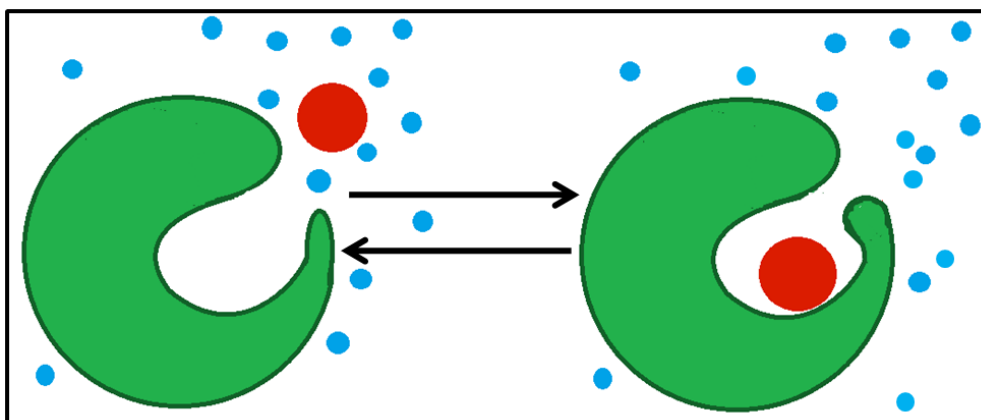
Ao longo de muitos anos as enzimas evoluíram para promover reações catalíticas cada vez mais eficientes (RESMINI, 2012). Por isso são conhecidas por serem os materiais mais sofisticados em catálise, pois são capazes de aumentar significativamente a velocidade das reações, possuem alto régio- e estereo-seletividade e alta afinidade com o substrato (CHEN; MA, 2016; MARCHETTI; LEVINE, 2011).

A alta afinidade de ligação do substrato com o sítio ativo se dá através de distribuição de cargas dos resíduos catalíticos, e da hidrofobicidade presente nos microambientes catalíticos (GENG et al., 2021; HAN et al., 2021). Os microambientes hidrofóbicos são resultados da estrutura tridimensional da enzima, uma vez que os blocos de construção enzimáticos são proteínas com característica anfifílica, que após o dobramento formam cavidades hidrofóbicas (ABEDANZADEH et al., 2022; HAN et al., 2021). Para muitas reações enzimáticas os sítios catalíticos geralmente possuem um ambiente hidrofóbico (CHEN; MA, 2016), uma vez que a alta afinidade com o substrato se dá através de interações hidrofóbicas do substrato com o sítio catalítico (HAN et al., 2021). Isso porque muitos mecanismos catalíticos enzimáticos ocorrem via mecanismo ácido-base geral, e se o meio catalítico fosse aquoso, seria necessário a dessolvatação do substrato para que a reação ocorresse, de maneira que o microambiente hidrofóbico aumenta significativamente a velocidade da reação, pois não se faz necessário a dessolvatação para promover a reação catalítica (CHEN; MA, 2016; MARCHETTI; LEVINE, 2011; RAYNAL et al., 2014). Além disso, a dessolvatação resulta na maior estabilização do estado de transição (MARCHETTI; LEVINE, 2011; RAYNAL et al., 2014).

O espaço confinado e hidrofóbico do sítio catalítico funciona como um microrreator, aproximando o substrato dos resíduos de aminoácidos com atividade catalítica (ABEDANZADEH et al., 2022; HAN et al., 2021). Uma vez que o substrato possui características hidrofóbicas, este pode ser atraído para dentro do sítio catalítico devido a forças de atração hidrofóbica, e diminuição da

interação dos substratos hidrofóbicos com a água (**Figura 3**) (MARCHETTI; LEVINE, 2011).

Figura 3 Representação da atração do sítio ativo enzimático pelo substrato via hidrofobicidade.

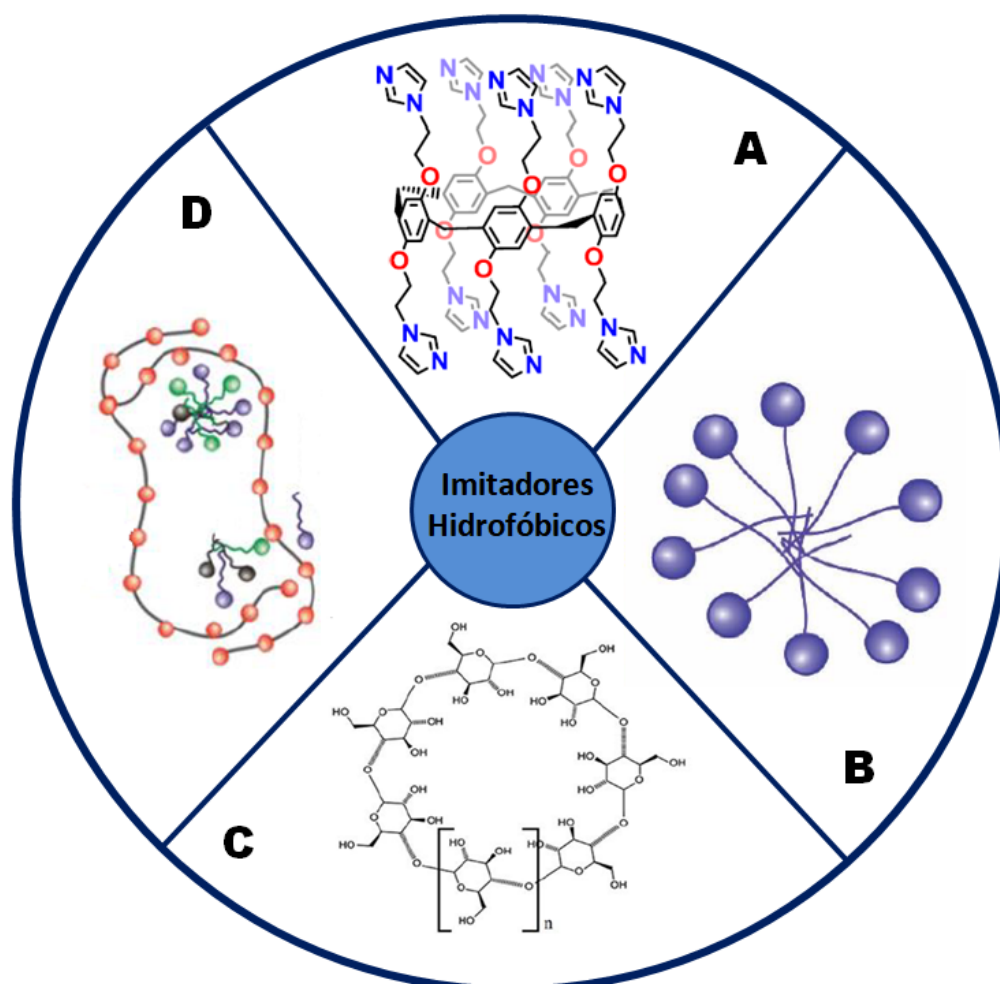


Fonte: A autora

Desde modo, nas últimas décadas vem crescendo exponencialmente o número de pesquisas com interesse em reproduzir os grandes efeitos catalíticos das regiões hidrofóbicas dos sítios catalíticos, que são aplicados em indústrias alimentícias, farmacêuticas, médicas, agrícolas, entre outras (DUARAH; HALDAR; PURKAIT, 2020; KRALOVA; SJÖBLOM, 2009; REN et al., 2019; SHAH et al., 2021).

Dentre os mais diversos tipos de mimetizadores hidrofóbicos estão as micelas produzidas a partir de surfactantes (GOKHALE; CHEN; DOYLE, 2022; MENG et al., 2020), ciclodextrinas (KANCHANA et al., 2020; TIAN; HUA; LIU, 2020), pilararenos (LAN et al., 2020; ZHANG et al., 2020), copolímeros anfífilicos em blocos (JIN et al., 2021; YAMAMOTO et al., 2022), complexos supramoleculares de polímeros e surfactante (DEMOS et al., 2021; GEROLA et al., 2017), micelas mistas de surfactantes, entre outros (**Figura 4**). Os sistemas mimetizadores de microambientes hidrofóbicos anteriormente citados são produzidos para os mais diversos objetivos: síntese orgânica, extração, sistemas de liberação controlada, encapsulamento de fármacos e catálise de reações (GOKHALE; CHEN; DOYLE, 2022; LAN et al., 2020; SHAH et al., 2021; TIAN; HUA; LIU, 2020).

Figura 4 Representação estrutural de alguns sistemas mimetizadores hidrofóbicos, A) Pilararenos, B) Micelas, C) Ciclodextrinas e D) Complexos polímeros-surfactantes



Fonte: A autora

1.5. Grupos funcionais mimetizadores de resíduos de aminoácidos em catálise

O desenvolvimento de nanoreatores inspirados por enzimas é uma área de interesse crescente, com base na estrutura local do sítio ativo. Neste sentido, buscam-se além dos microambientes hidrofóbicos, sistemas contendo resíduos de aminoácidos (serina, aspartato e histida) (NOTHLING et al., 2020).

Enzimas esterases e proteases, que clivam ésteres e aminas, em condições biológicas na ausência de ácido e base, utilizam a água como

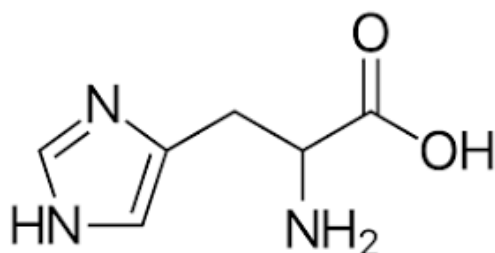
nucleófilo, porém uma vez que a água é um nucleófilo fraco, grupos adicionais são utilizados para aumentar a velocidade das reações. Esses grupos ativam a carbonila do substrato e estabilizam o estado de transição (BOSE; ZHAO, 2021; XUE et al., 2021). Por exemplo, as proteases aspárticas utilizam um par de carboxilatos próximos para promover a catálise (BOSE; ZHAO, 2021).

As glicosidases são enzimas que catalisam a quebra das ligações glicosídicas, ou seja, hidrolisam carboidratos e glicoconjugados (BORIŠEK et al., 2018a; COINES; RAICH; ROVIRA, 2019). Koshland em 1953 propôs que a quebra da ligação glicosídica geralmente ocorre via catálise ácido/base geral, com o auxílio de dois resíduos de carboxilato (KOSHLAND, 1953). Sabe-se que a quebra da ligação glicosídica resulta na retenção ou inversão da configuração do átomo anomérico (BORIŠEK et al., 2018b). O mecanismo de retenção inicia-se com um ataque do resíduo de carboxilato ao carbono anomérico, em seguida outro resíduo de ácido carboxílico atua como catalisador ácido protonando o oxigênio da ligação glicosídica, facilitando a liberação do grupo de saída. Deste modo, tem-se a formação de uma ligação covalente entre o substrato e a enzima. Posteriormente, o resíduo que atuou na etapa anterior como catalisador ácido agora atua como catalisador básico ativando uma molécula de água, que ataca o intermediário glicosil-enzima (BORIŠEK et al., 2018a; COINES; RAICH; ROVIRA, 2019; KÖTZLER et al., 2018).

A histidina (HIS) (**Figura 5**) carrega uma cadeia lateral heteroaromática de imidazol única e desempenha um papel insubstituível em peptídeos e proteínas (GAN et al., 2022), o átomo de nitrogênio pode atuar como doador ou aceptor de elétrons dependendo do estado de protonação (IYER; KRISHNA DEEPAK; SANKARARAMAKRISHNAN, 2018; LIU et al., 2021a), isso porque o pKa quase neutro de um próton N-H ligado a cadeia lateral do imidazol faz com que o mesmo possa atuar como ácido ou base sob condições biológicas (LIU et al., 2021b; POGOSTIN et al., 2019). Além disso, o anel imidazol da histidina também participar de interações não covalentes através da nuvem de elétrons π aromáticos (KRISHNA DEEPAK; SANKARARAMAKRISHNAN, 2016). Dentre as funções proteicas da histidina estão coordenação com metais, interação dos

elétrons π com cátions metálicos, transporte de próton, doação e aceitação de ligação de hidrogênio e catálise nucleofílica (CHEN et al., 2019; KRISHNA DEEPAK; SANKARARAMAKRISHNAN, 2016).

Figura 5 Representação estrutural do resíduo de histidina.



Fonte: A autora

Em uma análise de um grupo de enzimas (223 enzimas), mostrou que a histidina está entre os 7 principais resíduos catalíticos que possuem atividade dominante em catálise. A atividade catalítica dos resíduos de histidina é bem diversificada: catálise ácida e básica geral, catálise nucleofílica, transporte de prótons e elétrons, (KRISHNA DEEPAK; SANKARARAMAKRISHNAN, 2016) e ligações de hidrogênio (DONG et al., 2006). Devido a todas as habilidades de ligações, interações e catálise, cresce o interesse em pesquisas que visam mimetizar as habilidades da histidina, principalmente em reações de hidrólises de ésteres de fosfato (SILVA; ORTH, 2020)

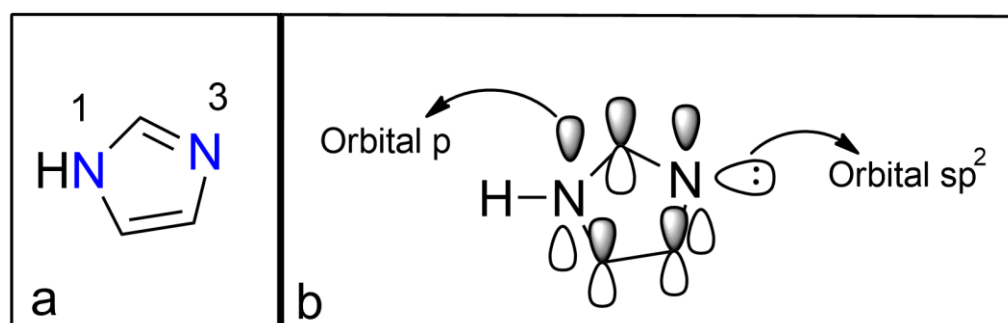
1.6. Imidazol

1.6.1. A Química do Imidazol

O imidazol é um heterociclo composto com 5 membros, planar no qual há apresenta de dois átomos de nitrogênio nas posições 1 e 3 do anel (ANDREI; ANDREI; ROXANA, 2021; KERRU et al., 2019; SHALMALI; ALI; BAWA, 2018; SILVA; ORTH, 2020). O imidazol também apresenta em sua estrutura 6 elétrons " π " em ressonância, um desses pares de elétrons é oriundo do nitrogênio que está ligado ao hidrogênio (N-H) conferindo a essa molécula aromaticidade e alta estabilidade (**Figura 6**) (GUPTA; KANT, 2013; SILVA;

ORTH, 2020). Além disso, o imidazol apresenta momento de dipolo de 3,61 D, e deste modo, é altamente solúvel em água e em solventes polares, (GUPTA; KANT, 2013; SILVA; ORTH, 2020). O imidazol apresenta dois tautômeros e possui característica anfótera podendo atuar como ácido ou base, dependendo do meio (GUPTA; KANT, 2013; SHALMALI; ALI; BAWA, 2018; SILVA; ORTH, 2020).

Figura 6 a) Estrutura do imidazol e b) representação dos orbitais moleculares



Fonte: A autora

Anéis de imidazol estão presentes na natureza em abundância, estando presentes no corpo humano e desempenhando papel crítico em diversas estruturas (MOLINA; TÁRRAGA; OTÓN, 2012), dentre estas, aminoácidos essenciais como histidina, histamina (CAMPOS et al., 2016; KERRU et al., 2019; MOLINA; TÁRRAGA; OTÓN, 2012; SHALMALI; ALI; BAWA, 2018; SILVA et al., 2019) e alcalóide de polocarpina (SHALMALI; ALI; BAWA, 2018). O imidazol desempenha papel essencial em reações biológicas que ocorrem nos sítios ativos da histidina, tais como transferência e clivagem de grupos acil e fosforil, como no RNA, e em processos de sinalização e formação de fosfo-histidina (CAMPOS et al., 2016; SILVA et al., 2019; SILVA; ORTH, 2020).

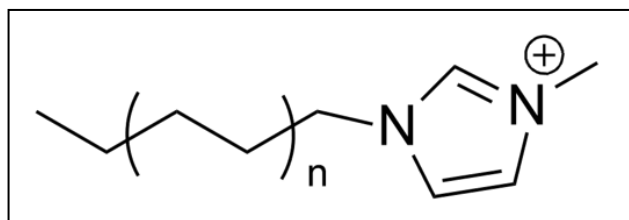
Nos últimos anos, pesquisas envolvendo o imidazol tem relação com a sua capacidade de ligar-se a metais e de fazer ligações de hidrogênio com fármacos e proteínas (MOLINA; TÁRRAGA; OTÓN, 2012). Inúmeros estudos

relatam a atividade dos derivados de imidazol em uma ampla gama de aplicações biológicas e farmacológicas, tais como: anticâncer, antifúngico, anti-inflamatório, antimicrobiano, antibióticos, anti-hipertensivos, antidiabéticos (ANDREI; ANDREI; ROXANA, 2021; CAMPOS et al., 2016; KERRU et al., 2019; SHALMALI; ALI; BAWA, 2018), sedativos e antidepressivos (SHALMALI; ALI; BAWA, 2018; WANDERLIND et al., 2019).

Derivados de imidazol também são importantes para modelar sítios enzimáticos e projetar catalisadores promissores que visam o designer de enzimas artificiais (SILVA; ORTH, 2020), uma vez que se sabe da importância dos grupos imidazólicos nucleofílicos presentes em resíduos de histidina frente as reações de transferência de grupos fosforil e clivagem de fosfato presente no RNA (CAMPOS et al., 2016; SILVA et al., 2019). Além disso, a junção das características do imidazol e do efeito hidrofóbico em catálise pode ser alcançada pela utilização de derivados alquilados do imidazol, como possíveis organocatalisadores biocompatíveis, simples e baratos.

1.6.2. Alquilimidazóis: De líquidos iônicos a surfactantes

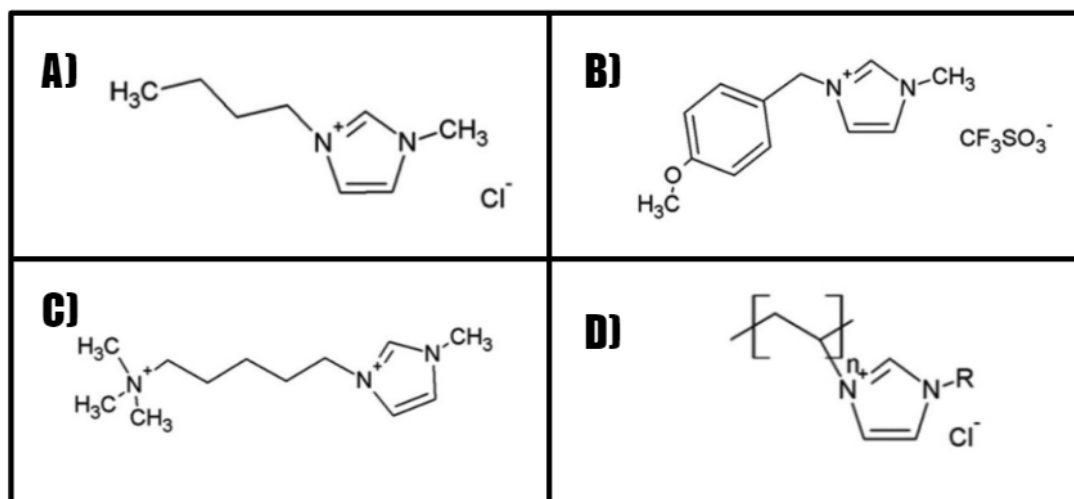
Os derivados alquilados do imidazol podem apresentar diferentes estruturas químicas, que podem ser estruturas catiônicas imidazólicas com presença de diferentes contra-íons ou alquilimidazóis neutros dependendo do pH e do meio (**Figura 7**) (SHMUKLER et al., 2022a). Essa diversidade de possíveis estruturas representa um vasto campo de estudos e aplicações, podendo atuar como líquidos iônicos e surfactantes, uma vez que os alquilimidazóis podem apresentar um ou mais segmentos hidrofóbicos, e em alguns casos possuem estrutura e características dos surfactantes com caráter anfifílico, apresentando características de autoagregação em meio aquoso (BAI; LOPES; BASTOS, 2008a; GENG et al., 2010; SILVA; ORTH, 2020; SMIRNOVA; SAFONOVA, 2012).

Figura 7 Representação esquemática do alquil imidazólio.

Fonte: A autora

Líquidos iônicos (IL) podem ser considerados uma classe relativamente nova de materiais que são constituídos de sais orgânicos, onde o cátion volumoso é orgânico e o ânion é inorgânico (**Figura 8**) (DARABI; ZARE, 2020; DONG et al., 2006; FABRE; MURSHED, 2021; SHMUKLER et al., 2022a; SMIRNOVA; SAFONOVA, 2012). São uma ótima alternativa aos solventes comuns, pois possuem baixo ponto de fusão, baixa pressão de vapor, estabilidade térmica e elétrica (BAI; LOPES; BASTOS, 2008a; DARABI; ZARE, 2020; KAPER; SMARSLY, 2006), não voláteis, não tóxicos e não inflamáveis (DONG et al., 2006; JAVADIAN et al., 2013; PEI et al., 2022; SHMUKLER et al., 2022a), características essas que são importantíssimas para os solventes verdes (FABRE; MURSHED, 2021; SMIRNOVA; SAFONOVA, 2012).

Figura 8 Representação estrutural de líquidos iônicos A) 1-butil-3-metilimidazólio pareado com os ânions cloreto, B), triflato de 1-(p-metoxibenzil)-3-metilimidazólio C) cátion 1-(trimetilamônio)-5-(3-metilimidazólio)pentano e D) poli(cloreto de 1-vinil-3-metil



Fonte: A autora

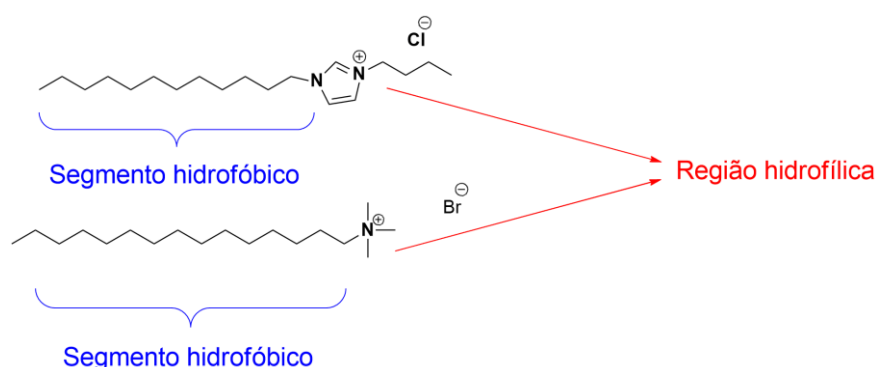
As propriedades físicas dos líquidos iônicos podem ser projetadas modificando seus constituintes, tanto o cátion orgânico como o ânion, podendo originar uma grande variedade de líquidos iônicos (DONG et al., 2006; FABRE; MURSHED, 2021; PEI et al., 2022). Por isso os líquidos iônicos apresentam diversas aplicações tais como, eletrólitos de baterias, células solares, catálise (FABRE; MURSHED, 2021; JAVADIAN et al., 2013; KAPER; SMARSLY, 2006), síntese, extração, produção de nanomateriais porosos (FABRE; MURSHED, 2021; SMIRNOVA; SAFONOVA, 2012), biossensores, nanorreatores sintonizáveis e materiais inteligentes avançados, como dispositivos fotoeletrônicos e robótica leve (PEI et al., 2022).

Além de atuarem como líquidos iônicos, os alquil-imidazóis apresentam características anfifílicas, com um ou mais segmentos hidrofóbicos e uma região hidrofílica (**Figura 09**), e deste modo, tem propriedades de auto-organização em meio aquoso, assim como os surfactantes comuns (BAI; LOPES; BASTOS, 2008a; FABRE; MURSHED, 2021; GENG et al., 2010). As estruturas anfifílicas inerentes aos ILs são capazes de formar nanoestruturas flexíveis de automontagem, como gotículas, micelas, vesículas e outros

agregados. Essas nanoestruturas baseadas em IL têm sido usadas como microrreatores para aumentar a atividade e a seletividade de muitas reações (PEI et al., 2022).

Os alquilimidazólios começam a formar pequenas micelas para cadeias hidrocarbônicas com mais de quatro átomos de carbono, e em concentrações relativamente altas. Esse tipo de composto possui comportamento similar aos surfactantes catiônicos e características de micelização parecidos com o brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) (SMIRNOVA; SAFONOVA, 2012), e assim a formação dos agregados micelares podem ser acompanhados por diferentes técnicas, como condutividade, tensão superficial, calorimetria (BAI; LOPES; BASTOS, 2008a; DARABI; ZARE, 2020; GENG et al., 2010; SMIRNOVA; SAFONOVA, 2012), espalhamento de luz (BAI; LOPES; BASTOS, 2008a; JAVADIAN et al., 2013; SMIRNOVA; SAFONOVA, 2012), RMN e fluorescência (SMIRNOVA; SAFONOVA, 2012). Os alquilimidazólios têm suas propriedades físico-químicas, concentração micelar crítica (CMC) e capacidade de formar ligações de hidrogênio afetadas por fatores como comprimento e posição do segmento hidrofóbico e o tipo do contra-íon (JAVADIAN et al., 2013).

Figura 9 Representação da semelhança estrutural entre líquidos iônicos e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).



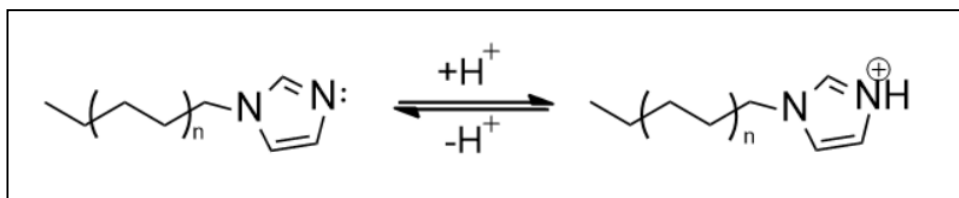
Fonte: A autora

Os valores de CMC dos agregados de alquilimidazólios diminuem com o aumento da cadeia hidrocarbônica, isso devido ao aumento das interações

hidrofóbicas causada pela agregação, esse padrão também é seguido por surfactantes tradicionais, porém quando se compara os valores de CMC dos surfactantes tradicionais com os alquilimidazólios é possível observar que o valor de CMC do alquilimidazólios tem valores menores de CMC (BAI; LOPES; BASTOS, 2008a; GENG et al., 2010; SMIRNOVA; SAFONOVA, 2012).

Os alquilimidazóis com apenas um único substituinte alquila, fazem parte da subclasse de líquidos iônicos, chamada de líquidos iônicos próticos (**Figura 10**), essas estruturas possuem um próton lábil, e combinam a estabilidade térmica e a alta ionicidade (SHMUKLER et al., 2022a). No que se refere a catálise, tem-se um grande interesse em alquilimidazóis desse tipo, visto que a estrutura química contendo uma região hidrofóbica e o grupo imidazol, possibilita mimetizar sítios ativos enzimáticos de histina unindo a hidrofobicidade e a presença de imidazol, como sítio ativo (SILVA; ORTH, 2020).

Figura 10 Líquidos iônicos próticos de alquilimidazóis em equilíbrio de protonação.



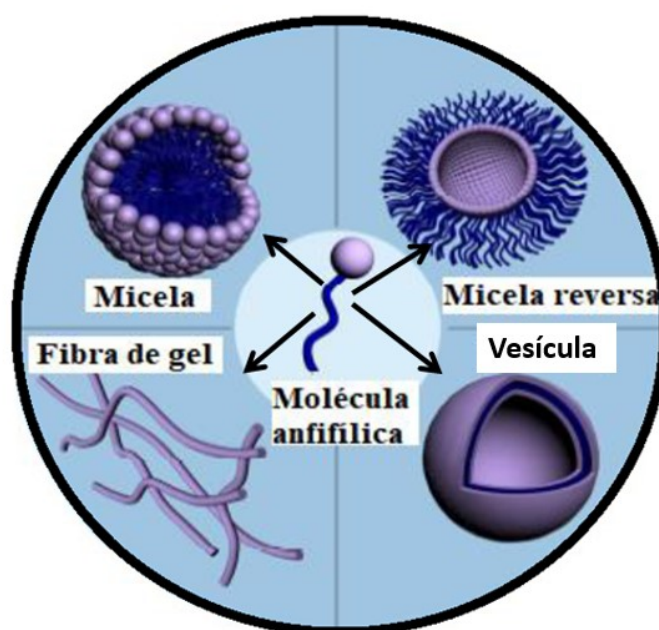
Fonte: A autora

1.7. Automontagens de moléculas anfifílicas: Micelas

Surfactantes são moléculas anfifílicas, que apresentam um seguimento hidrofílico e um seguimento apolar (GAWALI et al., 2020; PAL; PUNIA; DUBEY, 2021; PERINELLI et al., 2020). As porções hidrofílica e hidrofóbica são balanceadas e também tem a propensão de interagir através da combinação de várias forças não covalentes, conferindo aos surfactantes capacidade de automontagem, que dependendo da estrutura molecular da molécula anfifílica,

do solvente e do modo de interação entre si podem gerar diferentes estruturas de espécies automontadas como micelas, microemulsão, micela reversa, vesícula, géis, cristais líquido, entre outros (**Figura 11**) (HOU et al., 2022; SARKAR et al., 2018).

Figura 11 Representação de diferentes estruturas de automontagens supramoleculares (micela, micela reversa, vesículas e fibras de gel) originadas de moléculas anfifílicas.



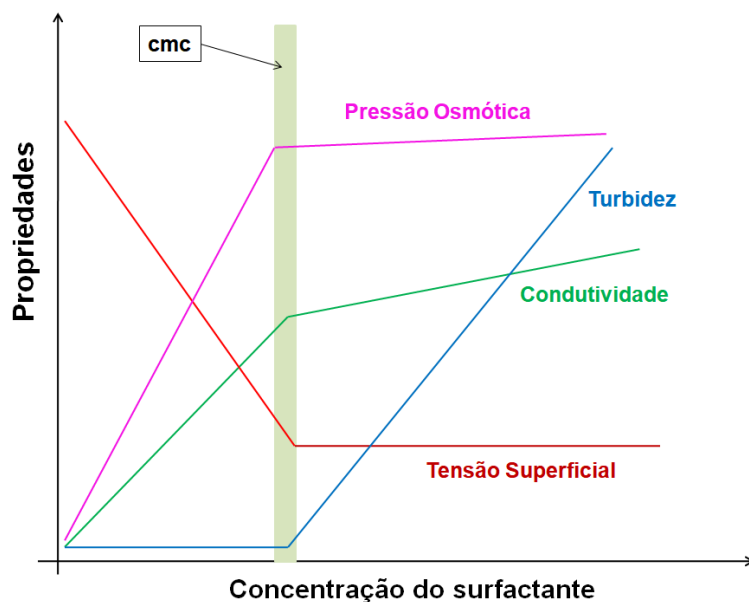
Fonte: A autora

As micelas são a forma mais simples de estrutura automontada. As micelas são formadas pela solubilização de moléculas anfifílicas geralmente em água, de modo que as cabeças polares sejam solubilizadas pela água e seu segmento hidrofóbico fique na parte interna da micela, distante das moléculas de água (SARKAR et al., 2018; WANG; SONG, 2022). A formação de micelas ocorre acima de certa concentração de surfactante, denominada de concentração micelar crítica (CMC). O valor de CMC é dependente principalmente do comprimento da cadeia hidrofóbica (PERINELLI et al., 2020; WANG; SONG, 2022), os valores de CMC dependem tanto da estrutura do surfactante, solvente, temperatura, presença de aditivo, líquido iônico, surfactantes, polímeros e até medicamentos (PAL; PUNIA; DUBEY, 2021).

Quando se comparam surfactantes com o mesmo tamanho de cadeia, observa-se que os valores de CMC dos surfactantes dipolares iônicos e neutros são menores do que dos surfactantes iônicos, devido à ausência de repulsão eletrostática comum entre grupos polares iônicos (EVANS, 1988; EVANS; NINHAM, 1986).

O processo de micelização leva a bruscas variações das propriedades físico-químicas da solução em função da concentração do surfactante (JO et al., 2017; MANIASSO, 2001), tais como, condutividade, pressão osmótica, viscosidade, tensão superficial, entre outras (MANIASSO, 2001). Isso faz da CMC um dos parâmetros físico-químicos mais importantes a serem determinados para moléculas anfifílicas (PERINELLI et al., 2020; WANG; SONG, 2022). Diferentes técnicas podem ser utilizadas para determinar a CMC, por exemplo, condutimetria, tensão superficial, fluorescência, espectroscopia e espalhamento de luz (KUMAR et al., 2022) (**Figura 12**).

Figura 12 Variações nas propriedades físico-químicas dos surfactantes após a concentração micelar crítica (CMC).

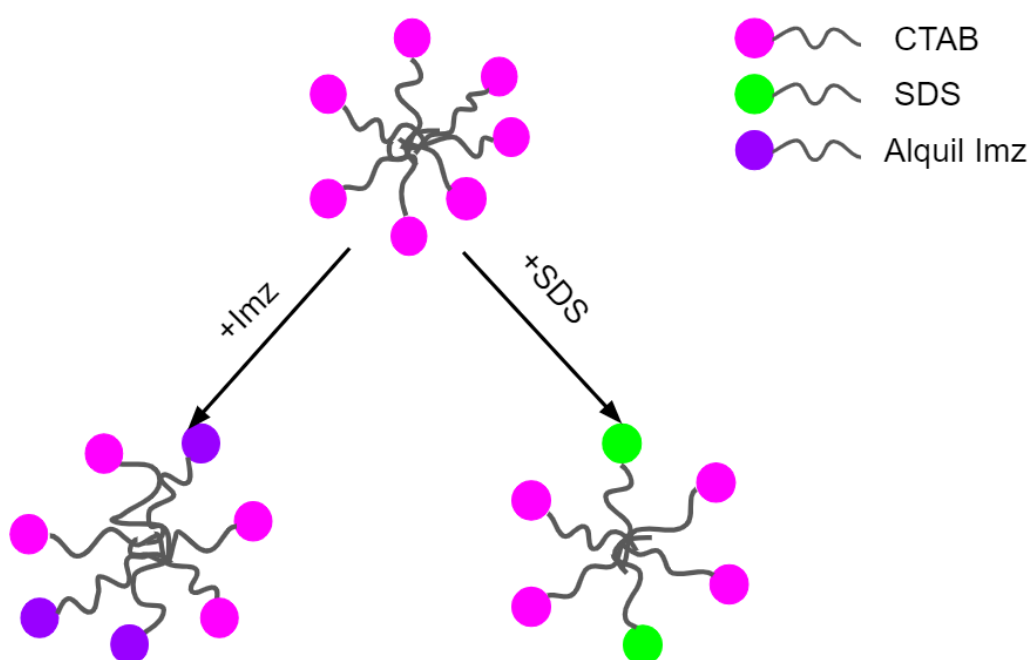


Fonte: A autora

1.8. Micelas mistas

Além das micelas convencionais há diversos trabalhos que reportam a formação de agregados micelares baseados em misturas de surfactantes funcionais e inertes (**Figura 13**) (ANOARDI; FORNASIER; TONELLATO, 1981a). Misturas de surfactantes podem ter uma tendência de formação de agregados diferentes de soluções com apenas um surfactante (CHABBA et al., 2015; YU et al., 2022). Os agregados micelares mistos dependem da estrutura do surfactante, assim como nas micelas que contém apenas um único surfactante, e o equilíbrio entre monômeros e micelas mistas também depende das estruturas dos surfactantes envolvidos e da composição do meio (SCAMEHORN, 1986).

Figura 13 Adição de um segundo surfactante a micela de CTAB originando uma micela mista.



Fonte: A autora

Interações ente moléculas de surfactante em misturas binárias produzem sinergismo ou antagonismo (sinergismo negativo) em diferentes composições em solução aquosa (BAGHERI, 2021; JAFARI-CHASHMI; BAGHERI, 2018). O estado de sinergia nada mais é do que a interação dos surfactantes misturados, podendo favorecer a atração ou a repulsão entre as

moléculas no sistema misto. O efeito sinérgico em surfactantes que possuem região hidrofílica de cargas similares, como catiônica-catiônica, aniônica-aniônica e, não iônico-não iônico, é praticamente desprezível. Já nos casos de surfactantes com regiões hidrofílicas de cargas opostas ocorrem grandes efeitos sinérgicos devido atração eletrostática entre os grupos da cabeça hidrofílica (JAFARI-CHASHMI; BAGHERI, 2018; NAQVI; KABIR-UD-DIN; PANDA, 2021). Os sistemas binários de surfactantes em solução aquosa apresentam sinergismo em termos de redução de tensão superficial e da diminuição do valor de CMC de ambos os componentes da mistura binária, dependendo da magnitude dos parâmetros de interações e CMC dos surfactantes isolados (POŠA, 2014).

As misturas de surfactantes geralmente apresentam melhor desempenho do que os surfactantes isolados (BAKSHI; KAUR, 2005a). Por exemplo, o efeito sinérgico produzido através de misturas de surfactante melhora propriedades tensoativas, formação de misturas, formulação de produtos de limpeza, detergência e umectação (JAFARI-CHASHMI; BAGHERI, 2018). A composição e a concentração podem ser otimizadas para cada aplicação prática, uma vez que a formação dos agregados de micelas mistas depende não só da concentração das espécies e de aspectos físico-químicos da solução, mas também da proporção entre as espécies. Os melhores desempenhos das micelas mistas podem ser explicados por interações sinérgicas dos blocos constituintes representados pelos diferentes tipos de surfactantes (ISHIKAWA et al., 1991a).

A agregação de surfactantes comuns com líquidos iônicos também apresenta menores valores de CMC e tensão superficial em comparação com os componentes individuais (FAROOQ et al., 2017; NAZAR et al., 2021). Na maioria dos estudos os sistemas binários de surfactantes e LI, a CMC do surfactante depende da concentração e da estrutura do LI (FAROOQ et al., 2017, KESARWANI et al., 2021). Sistemas mistos de surfactantes e líquido iônico apresentam diversas aplicações, separação, geração de espumas, tecnologia de dispersão (FAROOQ et al., 2017), biológica, farmacêutica (NAQVI; KABIR-UD-DIN; PANDA, 2021), aumento de solubilidade de compostos, cosméticos, indústria alimentícia (POŠA, 2014) e catálise (BUTT et

al., 2022; DIB et al., 2022; BOSE; BHATTACHARJEE; GOSWAMI, 2022; BUTT et al., 2022).

1.9. Sistemas Catalíticos biomiméticos automontados contendo imidazol

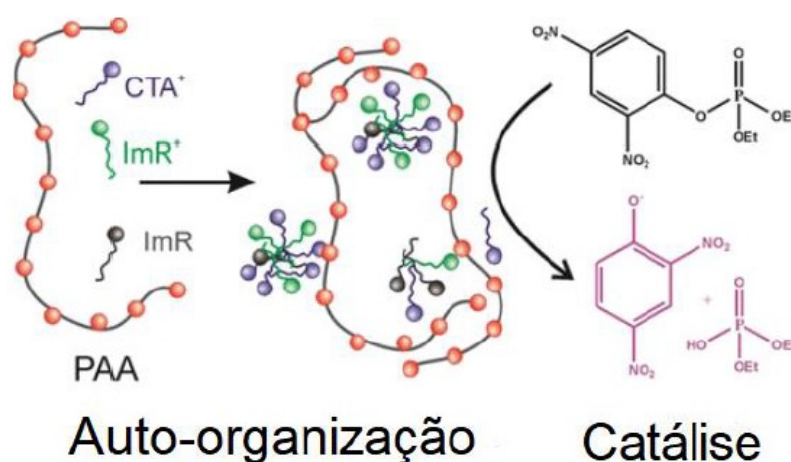
A automontagem é um processo de associação presente na natureza, que é impulsionado por interações intermoleculares (FENG et al., 2017; OSORNO et al., 2021; SARKAR et al., 2018). Muitos processos biológicos são iniciados via montagem cooperativa de complexos supramoleculares, dentre esses processos estão resposta imune, locomoção e transcrição celular. Esses processos biológicos são capazes de realizarem o processo inverso de automontagem, que são rigidamente controlados pelos organismos através de múltiplos organismos conectados (FENG et al., 2017). Embora esses processos sejam muito comuns na biologia, é muito difícil de alcançar tamanha complexidade em laboratório (WILLIAMS et al., 2009). A automontagem a partir de moléculas anfifílicas simples representou uma evolução para química supramolecular, pois estes foram capazes de elucidar processos desde a formação de membrana plasmática até a geração de transportadores de informação genética, sendo esses processos regidos por interações não covalente entre as espécies (OSORNO et al., 2021; SARKAR et al., 2018). Em laboratório o processo de automontagem acontece através de mudanças graduais nas condições como, temperatura, concentração de moléculas, polaridade do solvente, pH e força iônica (WILLIAMS et al., 2009).

Em busca de catalisadores que imitem as características enzimáticas, a automontagem é uma estratégia de interesse. Giusti e colaboradores realizaram a síntese e caracterização de um polímero contendo grupos carboxilato e imidazol (PAIM), e avaliaram sua atividade catalítica em reações de clivagem do dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP), *p*-nitrofenil acetato (PNPA) e *p*-nitrofenil caprilato (PNPC). O polímero mostrou-se um catalisador promíscuo aumentando a velocidade de todas as reações. Para o DEDNPP, os

resultados mostraram uma aceleração de 667.000 vezes, em comparação com a constante de velocidade de segunda ordem em água. Para a reação de desacilação de PNPA o aumento da velocidade da reação foi de aproximadamente 3×10^7 vezes, em comparação com a constante de segunda ordem para a hidrólise espontânea do substrato. O efeito da complexação do PAIM com CTAB na reação de desfosforilação do DEDNPP foi avaliado por Gerola e colaboradores (GEROLA et al., 2017). A associação entre o polímero e o surfactante (em concentrações abaixo da concentração micelar crítica) possibilitou a formação de microdomínios hidrofóbicos, possibilitando a compartimentalização do substrato próximo ao sítio catalítico. O complexo auto-organizado mostrou um grande efeito catalítico na reação de desfosforilação do DEDNPP, e esse efeito foi maior do que a soma dos efeitos individuais do polímero e do surfactante.

Demos e colaboradores (DEMOS et al., 2021), investigaram a automontagem de macromoléculas funcionais (poliácido acrílico - PAA, CTAB e alquilimidazol-ImR) via abordagem não covalente, dando origem ao complexo PAA/CTAB/ImR (**Figura 14**). Para a reação de desfosforilação do DEDNPP em meio aquoso, as macromoléculas isoladas PAA, ImR e CTAB não apresentaram atividade catalítica relevante. Um grande aumento na constante de velocidade foi observado após a formação do complexo, devido à formação de microambientes hidrofóbicos, que possibilitaram a partição do DEDNPP para regiões próximas ao sítio catalítico. A constante de velocidade de desfosforilação do DEDNPP na presença do catalisador foi cerca de $1,5 \times 10^7$ vezes maior do que a constante de velocidade de segunda ordem em sistemas aquosos. Em comparação com a constante de velocidade de segunda ordem para a desfosforilação DEDNPP com imidazol livre ($k_{lm} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), a constante de velocidade no sistema supramolecular aumentou $1,5 \times 10^2$ vezes.

Figura 14 Representação da auto-organização do PAA e os surfactantes ImR e CTAB e a aplicação desse sistema na catálise da desfosforilação do DEDNPP.



Fonte: Reimpresso com a permissão de Self-Assembled Multifunctional Nanoreactors for Dephosphorylation Reactions; Willian Demos, Catiunaiara R. Bittencourt, Luigi Nardino, Faruk Nome, and Adriana P. Gerola. *ACS Applied Nano Materials* **2021** 4 (1), 644-651 DOI: 10.1021/acsnm.0c02943

Os trabalhos discutidos acima evidenciam a importância do alquilimidazol e microambientes hidrofóbicos no desenvolvimento de catalisadores bioinspirados, com potencialidades multifuncionais para futuras aplicações práticas. Além disso, o comportamento similar a enzimas observados abrem caminho para estudos fundamentais na compreensão de enzimas naturais. Ressalta-se a facilidade de obtenção e variedade de características possíveis para agregados automontados a partir de várias macromoléculas, surfactantes e líquidos iônicos, possibilitando a obtenção de materiais com características distintas para a aplicação em catálise. Portanto, a combinação de diferentes macromoléculas funcionais é uma estratégia para o desenvolvimento de nanocatalisadores baratos, eficientes e seletivos com características semelhantes às enzimas.

1.10. Catálise Heterogênea

Na catálise heterogênea o catalisador está em uma fase diferente dos reagentes, normalmente o catalisador heterogêneo é um sólido cujo superfície é a sede da atividade catalítica (NIEMANTSVERDRIET; SCHLÖGL, 2013). A catálise heterogênea é relatada desde o século 19, quando Faraday foi um dos primeiros cientistas a mostrar a capacidade da platina em facilitar a oxidação, nos anos seguintes muitos outros processos catalíticos foram facilitados como reações de hidrogenação, desidrogenação, isomeria, e polimerização (GEORGE, 1995). Exemplo dessas reações são os catalisadores automotivos que promovem a oxidação do CO e a redução de NO_x em monocristais de platina, e catalisadores robustos para síntese de amônia (FRIEND; XU, 2017). Portanto fica claro porque 90% dos processos químicos utilizam catalisadores em pelo menos uma de suas etapas de fabricação, e o uso de catalisadores é cada vez mais importantes, seja por fatores ambientes ou econômicos (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

Dentre as vantagens da catálise heterogênea sobre a catálise homogênea estão a facilidade de separação e recuperação do catalisador, alta estabilidade térmica e elétrica, potencialmente mais baratos, e a presença de múltiplos sítios ativos. Já entre as desvantagens, estão moderada taxa de conversão, sítios ativos não uniformes, baixa eficiência e seletividade moderada (CHEN et al., 2018; HELWANI et al., 2009).

Existem muitas famílias de catalisadores sólidos como, metais, óxidos, sulfeto, carbono (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012; NIEMANTSVERDRIET; SCHLÖGL, 2013), carbonetos, nitritos, fosfetos, cloretos (NIEMANTSVERDRIET; SCHLÖGL, 2013), podendo ser materiais a granel ou suportados. Suportes comuns são alumina, zircônia, titânia, carbono e sílica (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012). Catalisadores sólidos que podem ser funcionalizados e apresentam diversas aplicações na química fina, como o preparo de nanomateriais, análise bioquímica, conversão e utilização de energia, entre outros (FENG et al., 2022).

Catalisadores sólidos com capacidade de serem funcionalizados normalmente apresentam alta área superficial, resistência ao atrito, eventual porosidade, estabilidade elétrica e térmica. Os materiais porosos ou mesoporosos podem ser enxertados com partículas funcionais nos poros, aumentando assim a atividade catalítica, nanopartículas mesoporosas de sílica por exemplo, permitem a funcionalização com diferentes grupos a partir da reação do grupo hidroxila da sílica com a molécula de propriedade catalisadora (FECHETE; WANG; VÉDRINE, 2012).

1.11. Partículas mesoporosas de sílica

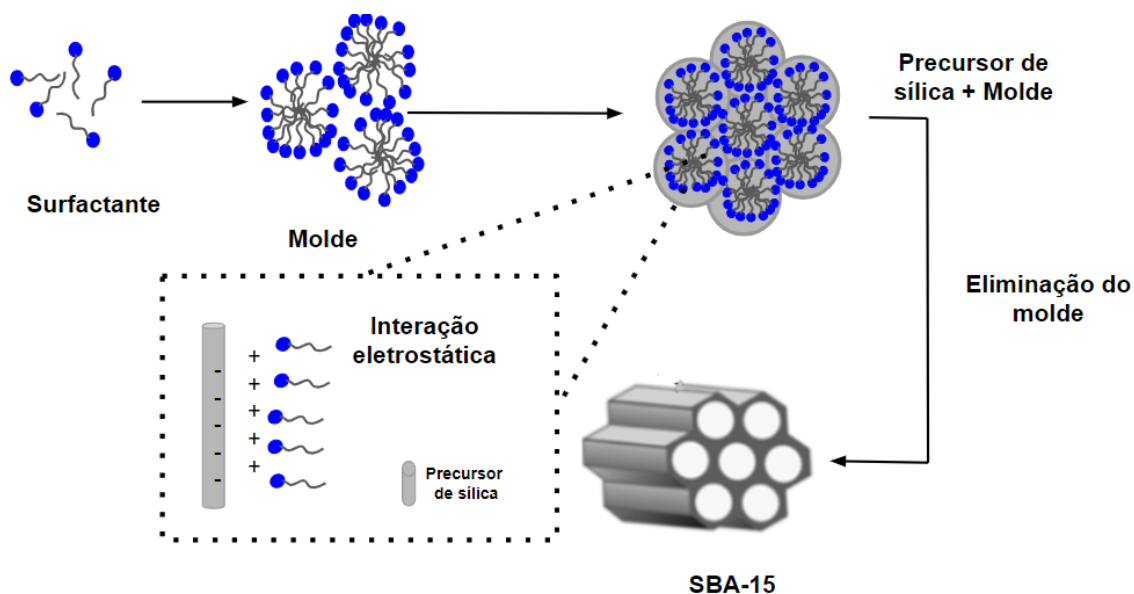
Nas últimas décadas a síntese de materiais na escala nanométrica tem recebido atenção de diversos pesquisadores, uma vez que esses materiais apresentam vasta gama de aplicações.

Estando o dióxido de silício (SiO_2) entre os minerais mais abundantes da terra, cresce o interesse na síntese de nanopartículas a partir desse mineral abundante e barato (FENG et al., 2016). A síntese de nanopartículas a base de sílica é relativamente simples, por exemplo, o método de Stober 1968 envolve a hidrólise de tetraalquilsilicatos em solução alcoólica e água usando amônia como catalisador (MOREIRA; DIAS; CORREIA, 2016). A partir dessa síntese foram criadas diversas rotas sintéticas que produziram diferentes tipos de nanopartículas de sílica, sendo as nanopartículas mesoporosas de sílica uma dessas classes e foco do trabalho.

As nanopartículas mesoporosas de sílica (**NMS**) são definidas como um tipo de material com microporos e nanoporos com diâmetros que podem variar de 2 a 5 nm por isso recebem o nome de mesoporosas. As MSN foram sintetizadas pela primeira vez no início da década de 1990 por Yanagesawa e Mobil (VALLET-REGÍ, 2022). Na síntese de NMS a automontagem de moléculas anfifílicas em água foram a chave para a formação dos poros (VALLET-REGÍ, 2022), o precursor de sílica (tetraetilortosilicato de sódio-TEOS) é incorporado a surfactantes em solução alcoólica e meio básico, onde inicialmente ocorre a hidrólise do precursor de sílica e posteriormente ocorre a condensação do óxido de sílica ao redor na nanopartícula, após a eliminação do solvente leva a

formação de nanoesferas e nanobastões na estrutura da sílica condensada (Figura 15) (NICULESCU, 2020).

Figura 15 Representação da formação do SBA-15.



Fonte: A autora

A partir das modificações do método acima foi possível criar diversas subclasses de MSN (MOREIRA; DIAS; CORREIA, 2016). O tamanho e a forma dos poros da MSN dependem da modelagem micelar, por exemplo géis de silicato e surfactante contendo amônio quaternário gera poros de tamanho de 3 nm, e dependendo da composição molar do meio reacional geram arranjos hexagonais (MÖLLER; BEIN, 2017).

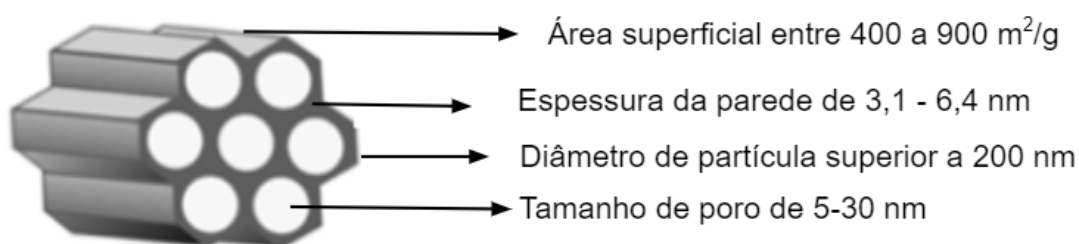
Devido às características morfológicas altamente definidas, alta área de superfície e volume de poros, os quais possuem tamanhos e formas muito bem definidos, facilidade de funcionalização da superfície, estabilidade coloidal, rigidez e alta dispersão, esses materiais têm cativado a atenção de diversos pesquisadores (KANKALA et al., 2020; NICULESCU, 2020; PORRANG et al., 2022). Tais características aumentam o interesse dessas nanopartículas em diversas aplicações, tais como absorção, dessorção, biomedicina, dispositivos ópticos (FENG et al., 2016; KANKALA et al., 2020), aditivo em alimentos e cosméticos (FENG et al., 2016), bioimagem (FENG et al., 2016; KANKALA et

al., 2020), entrega de fármacos, engenharia de tecido, proteínas (KANKALA et al., 2020), célula a combustível (VALLET-REGÍ, 2022), magnetismo, sensores, catálise (FENG et al., 2016; KANKALA et al., 2020) e fotocatálise (VALLET-REGÍ, 2022).

A variedade de morfologia, mesoestruturas e dimensão podem ser obtidos através do controle das condições reacionais tais como temperatura, pH, concentração e tipo do surfactante e fonte de sílica, resultando em várias mesoestruturas dos mais variados tipos: desordenadas, hexagonais, mesoféricas cúbicas e lamelares, e até semelhantes a Buracos de minhocas. A morfologia das partículas pode ser esferas, esferas ocas, fibras, túbulos, viroides, fibras, e muitas outras estruturas (WU; MOU; LIN, 2013).

A NMS conhecida como amorfo de santa bárbara (SBA-15), possui estrutura hexagonal bem ordenada com canais paralelos uniformes, sua síntese é dependente do pH durante o processo de síntese e os moldes de moléculas anfifílicas utilizadas são copolímeros tribloco. Essas estruturas apresentam diâmetro de partícula superior a 200 nm, área superficial entre 400 e 900 m²/g e tamanho de poro que varia de 5-30 nm, além disto, a espessura da parede pode variar de 3,1-6,4 nm o que garante estabilidade mecânica e hidrotérmica para a SBA-15 (FENG et al., 2016) (**Figura 16**).

Figura 16 SBA-15 e medidas médias de área superficial, espessura de parede, diâmetro de partícula e tamanho de poro



Fonte: A autora

A superfície da sílica pode ser funcionalizada com várias porções orgânicas, através da reação dos grupos silanol (Si-OH) da superfície da sílica com clorossilanos e alcoxisilano (LUECHINGER; PRINS; PIRNGRUBER,

2005; MOITRA et al., 2014), e como há grande variedade de silanos comercialmente disponíveis permite que quase todos os principais grupos funcionais orgânicos possam ser suportados na matriz de sílica (GRAFFIUS; BERNARDONI; FADEEV, 2014; LUECHINGER; PRINS; PIRNGRUBER, 2005). Um grupo frequentemente usado na funcionalização da sílica é o grupo aminopropil, por ser uma amina primária e altamente nucleofílica, pode atuar como ligante entre a superfície de sílica e qualquer espécie orgânica que tenha um bom grupo de saída, um bom exemplo dessa funcionalização é a funcionalização do TEOS e o 3-aminopropil-trialcoxilano (APTES) (LUECHINGER; PRINS; PIRNGRUBER, 2005).

Há duas técnicas comuns utilizadas para funcionalização em suporte de sílica, a primeira é a co-condensação, onde mistura-se o grupo funcional e o precursores de sílica, deste modo a funcionalização é mais homogênea, porém em mesoporos essa técnica não é viável devido ao processo de calcinação para a retirada do molde, a segunda é a funcionalização pós-síntese a funcionalização ocorre após a formação da nanopartícula, essa última sendo mais apropriada para o mesoporo (ZAHARUDIN et al., 2020).

O SBA-15 pode ser aplicada em catálise devido à alta área superficial que pode ser modificada ou funcionalizada (FENG et al., 2016), uma vez que se pode ancorar diversas moléculas tais como partículas magnéticas, sítios ativos, e moléculas fotoativas (MÖLLER; BEIN, 2017).

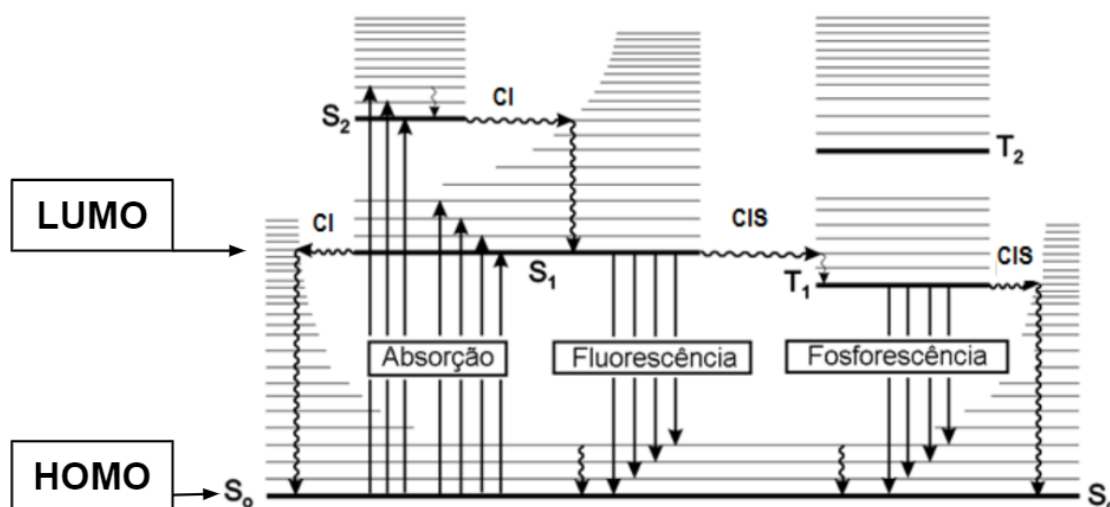
São bem relatados na literatura suporte de sílica mesoporosa para óxido de titânio (TiO_2), esse fotocatalisador gera quantidade significativa de espécies reativas de oxigênio e por isso apresenta diversas aplicações (DING; SUN; SHAN, 2005; GARCÍA et al., 2021; QIAN et al., 2014; QIAO et al., 2022). Nos últimos anos a funcionalização de MSN com moléculas orgânicas fotoativas vem sendo relatado, Zhang e colaboradores observaram a formação de $^1\text{O}_2$ a partir de MSN ligado porfirina (ZHANG et al., 2013), Estevão e colaboradores funcionalizaram a MSN com rodamina B e verteporfina e observaram a formação de $^1\text{O}_2$ este sistema foi utilizado para degradação de ácido úrico (MARTINS ESTEVÃO et al., 2016), Mendoza e colaboradores observou a foto-oxidação de diversas moléculas orgânicas como: metionina, ciclopentadieno,

citrianelol, trifenilfosfina, α -terpineno a partir $^1\text{O}_2$ gerado pela rosa de bengala ancorada na MSN (MENDOZA et al., 2018).

1.12. Princípios de fotocatalise

Segundo a IUPAC, a fotocatalise pode ser definida como uma reação catalítica que envolve a absorção de luz (FU; LI; LI, 2019). Na natureza, as plantas utilizam da fotossíntese para realizar a conversão de energia solar em energia química, convertendo CO_2 e H_2O da atmosfera em carboidrato (GAO et al., 2020).

Processos fotofísicos e fotoquímicos regem os princípios da fotocatalise, no qual a absorção de fótons por moléculas fotoativas promove elétrons para estados de maior energia. Nesse processo, ocorre a transição de elétrons do orbital molecular de maior energia ocupado (HOMO) para o orbital molecular de menor energia desocupado (LUMO), ou seja, com a absorção de luz ocorre a excitação eletrônica do estado fundamental para o estado excitado. Esses processos de transição eletrônica podem ser visualizados pelo diagrama de Jablonski (**Figura 17**) (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012). A molécula no estado fundamental singleto (S_0) ao absorver um fóton ($h\nu$) é promovida para níveis de maior energia, como o primeiro estado excitado singleto S_1 ou segundo estado excitado singleto S_2 . As transições eletrônicas de mesma multiplicidade, como as desativações de estados S_2 para S_1 , são processos conhecidos como conversão interna (CI). Tal processo envolve desativações por colisões devido a movimentos de rotação, translação e vibração das moléculas. O tempo de vida do estado excitado S_1 é da ordem de 10^{-9} s. Tal estado pode ser desativado por CI ou por emissão de fluorescência (LAKOWICKZ, 1999; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Figura 17 Representação do diagrama de Jablonski.

Fonte: A autora

Para a conversão inter-sistema (CIS) ocorre a mudança da multiplicidade, isto é, a inversão de spin. Tal processo é induzido pelo acoplamento spin-órbita. Por exemplo, a molécula no estado excitado singlete (S₁) pode sofrer CIS para o estado tripleto excitado (T₁). Apesar da CIS ser proibida por spin, a presença de átomos pesados favorece o acoplamento spin-órbita, aumentando a probabilidade da inversão de spin, e, conseqüentemente, a mudança da multiplicidade (LAKOWICKZ, 1999; VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012). O processo de desativação do estado T₁ para S₁ pode ocorrer por colisões (CIS) ou pela emissão de luz (fosforescência), sendo esse último também proibido por spin, por esse motivo o estado T₁ apresenta um tempo de vida maior que o estado S₁, uma vez que a transição é proibida por multiplicidade (AVOURIS; GELBART; EL-SAYED, 1977). Além disso, há outros mecanismos de desativação do estado excitado como mudança conformacional, transferência de carga intramolecular e interação no estado excitado com outras moléculas (transferência de elétron, transferência de próton, transferência de energia, formação de excímeros e entre outros) (VALEUR; BERBERAN-SANTOS, 2012).

Muitos fotocatalisadores são semicondutores, que absorvem luz, e quando a energia do fóton absorvido é maior do que a energia necessária para

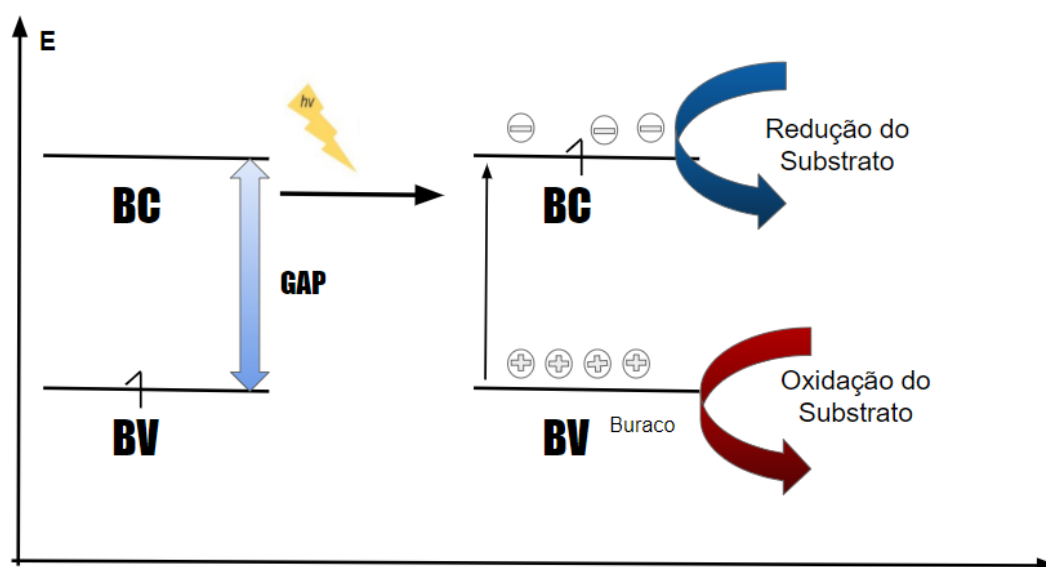
transferir um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC), “*Band Gap*”, ocorre a excitação do elétron (FU; LI; LI, 2019; LACOMBE; KELLER, 2012; ZHU et al., 2022). Nesse caso, o elétron é promovido para banda de condução, e portanto, a superfície do material é capaz de promover reações redox com o substrato (LACOMBE; KELLER, 2012). As reações fotocatalíticas são divididas em três etapas (**Figura 18**):

i) o elétron da banda de valência (BV) do semiconductor absorve o fóton incidente e sofre transição eletrônica para banda de condução (BC);

ii) a transferência do elétron para BC e, portanto, para superfície do material deixa a um buraco positivo na banda de valência;

iii) o elétron foto gerado é um agente redutor e os buracos oxidantes, portanto o substrato da reação que está em contato com a superfície do material pode ser reduzidas ou oxidadas. Por exemplo, os elétrons enriquecidos na banda de condução podem reduzir H_2O para H_2 , e CO_2 para CO , enquanto os buracos na banda de valência podem oxidar H_2O para O_2 e $\cdot OH$ e álcoois para enóis (ZHU et al., 2022).

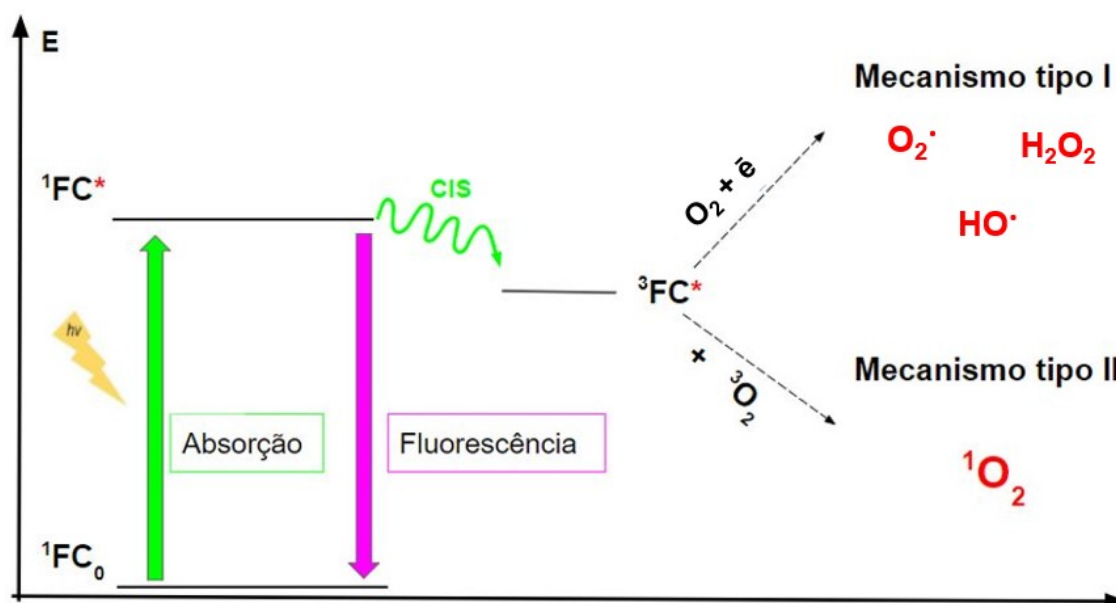
Figura 18 Representação genérica das transições eletrônicas que ocorrem em um semiconductor na presença de luz.



Fonte: A autora

A utilização de moléculas orgânicas como fotossensibilizadores (FS) em fotocatalise também é possível. Nesse caso, quando um FS é irradiado por luz em comprimento de onda adequado, na presença oxigênio molecular no estado fundamental, $^3\text{O}_2$, tem-se a formação espécies reativas de oxigênio (ROS), que podem atuar em processos fotocatalíticos (SZTANDERA et al., 2022). Quando o fotocatalisador (FC) no estado singleto fundamental ($^1\text{FC}_0$) é excitado por radiação luminosa adequada e promovido para o estado singleto excitado ($^1\text{FC}^*$), este pode sofrer conversão inter-sistema (CIS), em que ocorre a mudança da multiplicidade, convertendo o FC para estado tripleto excitado ($^3\text{FC}^*$). Uma vez no estado $^3\text{FC}^*$ pode transferir energia ou elétrons para o $^3\text{O}_2$, sendo esse processo permitido por spin, tem-se a geração de espécies reativas de oxigênio como, o oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$) ou radical hidroxil ($\cdot\text{OH}$). A transferência de energia e de elétrons resume os dois mecanismos fotoquímicos de fotocatalise fotossensibilizada (BUZZETTI; CRISENZA; MELCHIORRE, 2019; ZHU; WANG, 2017). O mecanismo fotoquímico tipo I ocorre via transferência de elétrons do fotocatalisador excitado ($^3\text{FC}^*$) para o $^3\text{O}_2$ formando espécies radicalares. Por outro lado, o mecanismo fotoquímico tipo II ocorre via transferência de energia do fotocatalisador excitado ($^3\text{FC}^*$) para o $^3\text{O}_2$ formando o oxigênio singleto ($^1\text{O}_2$), **Figura 19**, sendo tal espécie altamente eletrofílica e reativa, e ainda possui um tempo de vida apreciavelmente maior do que outras espécies reativas de oxigênio (EROs) (BUZZETTI; CRISENZA; MELCHIORRE, 2019; ZHU; WANG, 2017).

Figura 19 Representação esquemática dos processos fotoquímicos Tipo I (transferência de elétrons) e Tipo II (transferência de energia).



Fonte: A autora

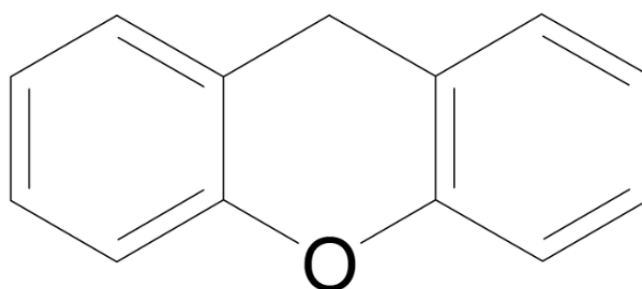
As aplicações dos fotocatalisadores é extremamente abrangente. Por exemplo, o oxigênio singlete é uma espécie que pode atacar moléculas altamente insaturadas, podendo ser utilizados em fotoeletroquímica, física de condutores, ciência de materiais, purificação de águas, química catalítica, fixação de N_2 , síntese seletiva de moléculas orgânicas, redução de CO_2 , degradação de poluentes, agente antibacteriano, entre outros (LI et al., 2021).

1.13. Xantenos como fotossensibilizadores orgânicos

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 (**Figura 20**). 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 (PERUSSI, 2007). Corantes da classe dos xantenos, com grandes sistemas π conjugados, como Rosa de bengala (RB), eosina y (EO) e fluoresceína, são baratos, apresentam baixa toxicidade, boa absorção de luz visível, fácil manuseio e bom desempenho

fotocatalítico quando comparado com alguns catalisadores orgânicos e organometálicos (LIU et al., 2020).

Figura 20 Estrutura química do xanteno.



Fonte: A autora

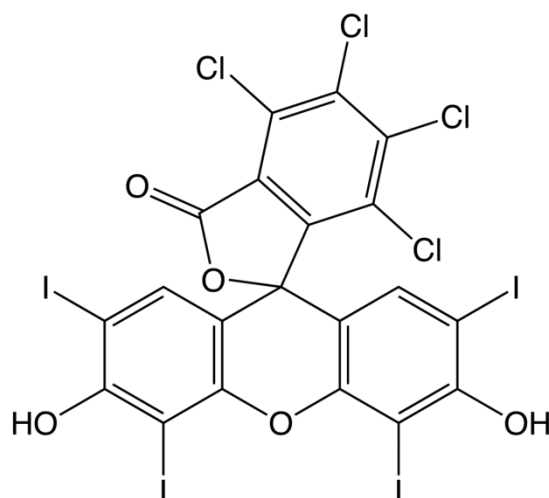
Os derivados do xanteno possuem grupos cromóforos e híbridos de ressonância devido à deslocalização dos elétrons, isso confere a essas moléculas características fotossensíveis, que podem ser fotoluminescentes (BONGARD et al., 2019; SOUSA; PINTO, 2005). O grupo cromóforo é responsável por realizar o processo de absorção de radiação eletromagnética na região do UV e visível podendo atuar como molécula fotossensibilizadora (VÁZQUEZ-ORTEGA; LAGUNES; TRIGOS, 2020). Alguns xantenos no estado excitado apresentam uma alta conversão intersistema levando a um alto rendimento quântico do estado triplete e, portanto, essas moléculas são capazes de transferir energia absorvida para outras moléculas que estejam em solução, como para oxigênio molecular ($^3\text{O}_2$) gerando oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) (VÁZQUEZ-ORTEGA; LAGUNES; TRIGOS, 2020). O $^1\text{O}_2$ é o primeiro estado excitado do oxigênio molecular, e é um excelente agente oxidante capaz de reagir com ligações duplas de moléculas biológicas, como ácidos graxos, lipídeos, bases nitrogenadas. Essa forte ação oxidativa faz com que o $^1\text{O}_2$ seja capaz de quebrar biomoléculas e atuar na terapia fotodinâmica (ODO et al., 2012; VÁZQUEZ-ORTEGA; LAGUNES; TRIGOS, 2020).

Os derivados de xanteno quando excitados possuem potencial redox comparado com de complexos de metais de transição (LEE; KWON, 2020). Após absorver radiação UV-vis o corante passa para o estado excitado e em seguida sofre conversão inter-sistema para o estado triplete de menor energia e com tempo de vida médio de 24 ms, essa espécie no estado triplete é mais oxidante e redutora que o estado fundamental (HARI; KÖNIG, 2014a; YOON et al., 2019). Átomos pesados como Br e I diminuem o rendimento quântico de fluorescência e aumentam a população no estado excitado triplete, devido ao aumento da taxa de conversão inter-sistema, assim aumentando as espécies fotorredutoras geradas (TRAN; OLMSTED, 1993; YOON et al., 2019).

O processo fotorredox dos xantenos pode se dar por duas maneiras, a primeira é a sensibilização fotorredutível na qual o corante xanteno é fotorreduzido na presença de redutor adequado e a segunda é a foto-oxidação do corante por um forte acceptor de elétrons (SOKOŁOWSKA; PODSIADŁY; STOCZKIEWICZ, 2008). Na presença de oxigênio o corantes xanteno podem fotosensibilizar o $^3\text{O}_2$ para $^1\text{O}_2$ e assim promover a oxidação de outras moléculas, já no processo redutivo, o corante no estado excitado perde um elétron para a molécula que será reduzida pelo agente redutor (HARI; KÖNIG, 2014a).

A Rosa de Bengala (RB) (**Figura 21**) é um xanteno utilizado na indústria têxtil e de alimentos (DEMARTIS et al., 2021). Sua principal aplicação industrial, é na fabricação de colírios com o objetivo de elucidar diagnósticos de doenças externas aos olhos (PERUSSI, 2007). A RB é muito conhecida pela sua grande capacidade de gerar oxigênio singlete. Isso porque, os átomos de iodo presentes na molécula favorecem o acoplamento spin órbita, comparativamente com outros derivados, este acoplamento spin-órbita, responsável pelo cruzamento inter-sistema para o estado triplete (NECKERS, 1989; VALDES-AGUILERA; NECKERS, 1989).

Figura 21 Representação estrutural do derivado de xanteno rosa de bengala (RB)



Fonte: A autora

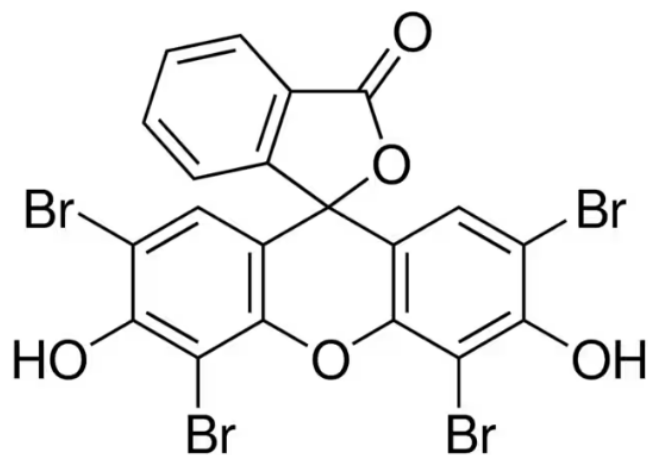
Algumas propriedades que possibilitam a utilização da RB em fotocatalise são: absorção de luz verde em comprimento de onda de 530 nm (MUN et al., 2022), baixa velocidade de fotobranqueamento, alto coeficiente de absorvidade molar ($1,1 \times 10^5 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ em 560 nm, em etanol) e o rendimento quântico de oxigênio singleto (0,75 em água e 0,86 em etanol), sendo um dos fotossensibilizadores conhecidos com maior rendimento quântico de oxigênio singleto (DA SILVA SOUZA CAMPANHOLI et al., 2021).

A eosina Y (**Figura 22**) é um derivado halogenado de xanteno, corante clássico que possui aplicação como corante de cosméticos, como indicador de pH, como indicador na determinação analítica de haletos por Fajans (HARI; KÖNIG, 2014b), em exames histológicos para coloração de citoplasma, hemácias, colágeno, fibras musculares e para contra-coloração de hematoxilina (DE FREITAS et al., 2021).

Após a excitação pela luz visível, a eosina Y sofre uma rápida converção intersistema para o estado triplete de energia mais baixa, que tem um tempo de vida de 24 ms (HÄNNINEN; HÄRMÄ; ALA-KLEME, 2011; MONTALTI et al., 2006). A eosina Y absorve a luz verde; o espectro UV-Vis mostra um pico característico em 539 nm com um coeficiente de absorvidade molar $\epsilon = 60,8 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (HARI; KÖNIG, 2014b). O estado excitado da eosina Y

também pode sofrer transferência de energia, e produzir espécies reativas de oxigênio, especialmente oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$) (DE FREITAS et al., 2021).

Figura 22 Representação estrutural da Eosina Y.



Fonte: A autora

CAPÍTULO 2

Nanorreatores micelares funcionalizados para reação de desfosforilação

1. INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de nanorreatores inspirados em enzimas com base na estrutura local do sítio ativo é uma área de crescente interesse. A este respeito, sistemas contendo resíduos de aminoácidos (serina, aspartato e histidina) combinados com a presença ao bolsão hidrofóbica são de particular interesse (NOTHLING et al., 2020). Na prática, o desenvolvimento desses nanorreatores é limitado pela dificuldade de obtenção de materiais que combinem a complexidade estrutural necessária e a atividade enzimática. Recentemente, o desenvolvimento de catalisadores inspirados em enzimas tem sido baseado em conceitos de química supramolecular, usando blocos de construção unimoleculares, como macrociclos, ciclodextrinas, calixarenos, étere de coroa ou estruturas automontadas de tamanho nanométrico, como micelas, vesículas, nanopartículas, nanotubos e nanogéis (CHADHA; ZHAO, 2014; DE MARTINO et al., 2018; DONG et al., 2011; DONG; LUO; LIU, 2012; LA SORELLA; STRUKUL; SCARSO, 2015). Por exemplo, micelas têm sido amplamente aplicadas como nanorreatores em síntese orgânica (DE MARTINO et al., 2018; DWARS; PAETZOLD; OEHME, 2005). O uso da catálise micelar representa um método simples para acelerar a velocidade das reações orgânicas em meio aquoso, uma vez que os surfactantes são relativamente baratos e de fácil acesso. Os efeitos micelares na taxa de reação são dependentes das estruturas dos reagentes e surfactantes empregados e, em muitos casos, o aumento da velocidade da reação é principalmente devido ao aumento da concentração local dos reagentes no microambiente micelar devido a interações hidrofóbicas e/ou eletrostáticas (ACHARJEE et al., 2020). Outro fator importante pode ser a mudança na natureza do microambiente quando o substrato passa da fase aquosa para o meio micelar, com a consequente diminuição da polaridade e aumento da viscosidade do microambiente da reação. Além disso, as orientações preferenciais dos

reagentes e as interações eletrostáticas podem contribuir para a estabilização dos estados de transição ou fundamentais (LA SORELLA; STRUKUL; SCARSO, 2015; MENGER; PORTNOY, 1967).

As micelas funcionais são obtidas pela organização de surfactantes contendo grupos reativos em solução aquosa. Assim, por exemplo, micelas funcionais de surfactantes catiônicos com grupos nucleofílicos ou ácidos, como imidazol, amino, carboxilato, hidróxido e grupos tiol quimicamente ligados ao grupo de cabeça polar, foram avaliados por seus efeitos catalíticos em uma variedade de reações (BROWN et al., 1980; NOTHLING et al., 2020). Além disso, misturas de surfactantes funcionais e inertes podem ser empregadas para produzir comicelas catalíticas (ANOARDI; FORNASIER; TONELLATO, 1981b).

Micelas baseadas em misturas de surfactantes têm considerável interesse fundamental e prático (ZAKHAROVA et al., 2003). Em muitos casos, misturas de surfactantes apresentam melhor desempenho na solubilização e reatividade de substratos orgânicos do que surfactantes isolados (BAKSHI; KAUR, 2005b). Além disso, a composição e concentração dos agregados micelares podem ser adaptadas para a aplicação alvo. Quando um melhor desempenho é verificado para micelas mistas, isso pode ser atribuído a interações sinérgicas entre os surfactantes constituintes (ISHIKAWA et al., 1991b). Esses efeitos sinérgicos são particularmente importantes em aplicações práticas, como emulsificação, solubilização, detergência, administração de fármacos, síntese de nanomateriais avançados, alimentos e cosméticos (ACHARJEE et al., 2020; CUI et al., 2010; LI et al., 2016; PAL; PILLANIA, 2015; SHARMA; CHAUHAN, 2014; SOHRABI et al., 2008). Dada a diversidade de tipos de surfactantes disponíveis, múltiplas combinações são possíveis, com diferentes propriedades e potencial para aplicação em catálise (CHOWDHURY et al., 2022; MIRGORODSKAYA et al., 1999; ZAKHAROVA et al., 2003).

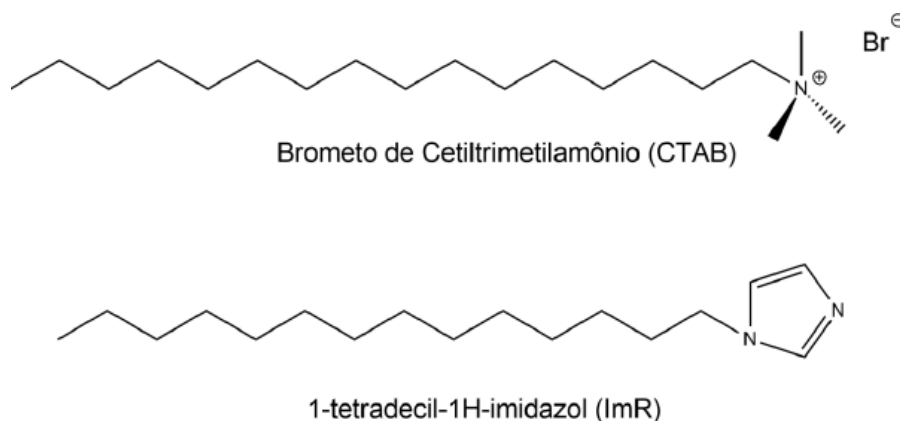
Neste trabalho investigamos a formação e propriedades catalíticas de micelas funcionais de 1-tetradecil-1H-imidazole (ImR) e de micelas mistas de ImR e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). O ImR tem grande potencial para catálise bioinspirada, pois combina um sítio ativo imidazólico com uma cadeia

hidrocarbonada que forma microambientes hidrofóbicos próximos ao sítio reativo. Entretanto, a solubilidade do ImR em meio aquoso é baixa, o que motivou a investigação de sistemas mistos de ImR com o surfactante catiônico CTAB. O início da formação de agregados micelares foi avaliado em função da razão molar CTAB/ImR (10/1, 5/1, 3/1 e 2/1) a partir de mudança na intensidade de fluorescência pireno. Os raios hidrodinâmicos e os potenciais zeta das micelas foram avaliados em função do pH. A razão molar CTAB/ImR exerce importante influência tanto na formação dos agregados micelares mistos quanto na eficiência com que esses agregados catalisam a hidrólise do dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP).

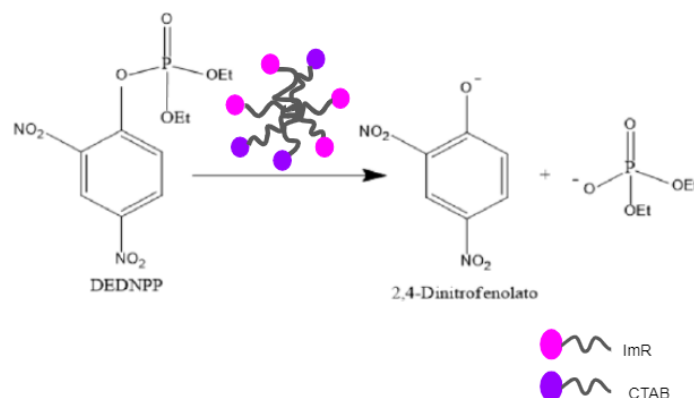
2. OBJETIVOS

Investigar a formação de micelas funcionais de 1-tetradecil-1H-imidazol (ImR₁₄) e micelas mistas de ImR e cetiltrimetilamônio (CTAB) (**Figura 23**), e avaliar o efeito catalítico dos sistemas micelares mistos sobre a reação de desfosforilação do dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) (**Esquema 1**).

Figura 23 Representação estrutural do CTAB e ImR.



Esquema 1 Desfosforilação do DEDNPP em sistema micelar misto de CTAB/ImR.



2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Avaliar a formação de micelas mistas para diferentes concentrações de CTAB/ImR em diferentes proporções.
- II. Comparar os valores de CMC experimentais com os valores de cmc teóricos para as micelas mistas.
- III. Avaliar o efeito do aumento da cadeia hidrofóbica do surfactante ImR sobre a cmc do CTAB na micela mista, **ImR_{C12}**– 1dodecildecil-1*H*-imidazol com 12 carbonos na cadeia alquílica, **ImR_{C14}**– 1tetradecil-1*H*-imidazol com 14 carbonos na cadeia alquílica, **ImR_{C16}**– 1hexadecil-1*H*-imidazol com 16 carbonos na cadeia alquílica.
- IV. Caracterização das micelas mistas formadas por CTAB/ImR utilizando as técnicas de espalhamento de luz dinâmico, potencial zeta e viscosidade.
- V. Avaliar a atividade catalítica das micelas mistas de CTAB/ImR nas diferentes proporções e em pHs diferentes, frente a reação de hidrólise do DEDNPP.
- VI. Investigar as características mecanísticas da reação de desfosforilação através do efeito isotópico cinético do solvente.

- VII. Avaliar o efeito catalítico de micelas mistas de CTAB/ImR frente a reação de desfosforilação do paraoxon.

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

O substrato dietil 2,4-dinitrofenil fosfato (DEDNPP) e os surfactantes alquilimidazólios (ImR_{C12}– 1dodecildecil-1*H*-imidazol, ImR_{C14}– 1tetradecil-1*H*-imidazol, e ImR_{C16}– 1hexadecil-1*H*-imidazol) foram disponibilizados pelo laboratório de catálise e fenômenos interfaciais (LACFI). O surfactante cetiltrimetilamônio (CTAB) foi adquirido da Sigma-Aldrich. A sonda fluorescente Pireno (Py) (pureza ≥ 99,0) foi adquirida pela Sigma-Aldrich e devidamente purificada e recristalizada. Os demais reagentes foram adquiridos da Sigma Aldrich, Carlo Erba, Merck, Acros e Vetec.

3.2. Metodologia

3.2.1. Avaliação da formação de micelas utilizando pireno como sonda fluorescente

A micropolaridade local dos sistemas micelares foi avaliada através da escala de polaridade pireno, que utiliza a razão entre as bandas de emissão I_I e I_{III}. Os espectros de emissão do pireno foram registrados em um espectrofluorímetro Cary Eclipse da Varian, com uma lâmpada de Xenônio de 450 W como fonte de excitação e tamanhos de fendas e voltagens ajustáveis. A concentração de pireno utilizada foi de 5x10⁻⁷ mol L⁻¹ e o comprimento de onda de excitação, λ_{exc} foi de 334 nm.

A análise foi iniciada com a adição de 2 mL do tampão bis-tris em pH 6, seguida de pequenas adições da solução estoque de ImR/CTAB até o volume máximo da cubeta. Adicionalmente, a formação de excímero de pireno no estado excitado, em torno de 475 nm, foi avaliada e associada com a formação de micelas (TURRO; KUO, 1986), nesse caso, de micelas mistas.

3.2.2. Determinação do tamanho micelar e potencial zeta

Os tamanhos hidrodinâmicos e o potencial Zeta das micelas foram determinados com o auxílio do equipamento de espalhamento dinâmico de luz Brookhaven Zeta Plus/Bi-MAS operando em 657 nm.

O tamanho e o potencial zeta dos sistemas micelares em diferentes pH para as proporções CTAB/ImR_{C14} 3/1 foram determinados. Os pHs das medidas foram mantidos com auxílio dos tampões: ácido cítrico/citrato de sódio (3-5,5), Bis-tris (5,5-7,5) e tris (7,5-9,0) em concentrações fixas de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹.

3.2.3. Cinética de desfosforilação do DEDNPP

As reações de hidrólise foram acompanhadas com um espectrofotômetro Cary 50 da Varian, acoplado a um banho termostaticador da Microquímica, modelo MQBTC99-20, e a um microcomputador com o sistema de aquisição e tratamento de dados CaryWinUV 3.00. Foram utilizadas cubetas de quartzo com capacidade de 3,5 mL e 1,0 cm de caminho ótico para a realização das medidas.

As reações foram iniciadas com a adição de uma alíquota de 15 µL da solução estoque $5,81 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹ de DEDNPP em acetonitrila (estocada em congelador) a 3 mL da solução tamponada, realizadas em cubetas de quartzo, com 1,0 cm de caminho ótico. A utilização desse volume de substrato faz com que sua concentração seja de $2,91 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. Os pHs das medidas cinéticas foram mantidos com auxílio dos tampões: ácido cítrico/citrato de sódio (3-5,5), Bis-tris (5,5-7,5) e tris (7,5-9,0), em concentrações fixas de $1,0 \times 10^{-3}$ mol L⁻¹. As medidas de absorvância foram realizadas automaticamente pelo equipamento da faixa de 200 a 600 nm, em intervalos predefinidos. As reações de hidrólise do DEDNPP foram acompanhadas pelo aparecimento do produto 2,4-dinitrofenolato (DNP) em 360 nm. Os dados de absorvância versus tempo foram armazenados diretamente em um microcomputador, e as constantes de velocidade de primeira ordem observadas, k_{obs} , foram calculadas, usando um programa de mínimos quadrados iterativo; os coeficientes de correlação foram > 0,999 para todas as cinéticas.

O efeito do pH na reação de desfosforilação do DEDNPP foi avaliado para o sistema micelar CTAB/ImR_{C14} 3/1 ([CTAB] = $7,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹ e [ImR₁₄] = $2,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹). Os tampões utilizados para manter o pH nas medidas cinéticas foram: Citrato (pK_{a1} 3,15 e pK_{a2} 4,77), Bis-tris (pK_a 6,5) e Tris (pK_a 8,25) todos na concentração de 1×10^{-3} mol L⁻¹. Todas as medidas foram realizadas a 25 °C. Os valores de pH das reação foram medidos a 25 °C no final de cada reação usando um medidor de pH 200 da Hanna Instruments. As medições do efeito do isótopo cinético de solvente foram realizadas para CTAB/ImR_{C14} 3/1 a pD (pH) 6,0. O pD foi corrigido pela relação $pD = pH + 0,4$ a 25 °C (COVINGTON et al., 1968).

3.2.4. Avaliação da cinética de desfosforilação do paraoxon

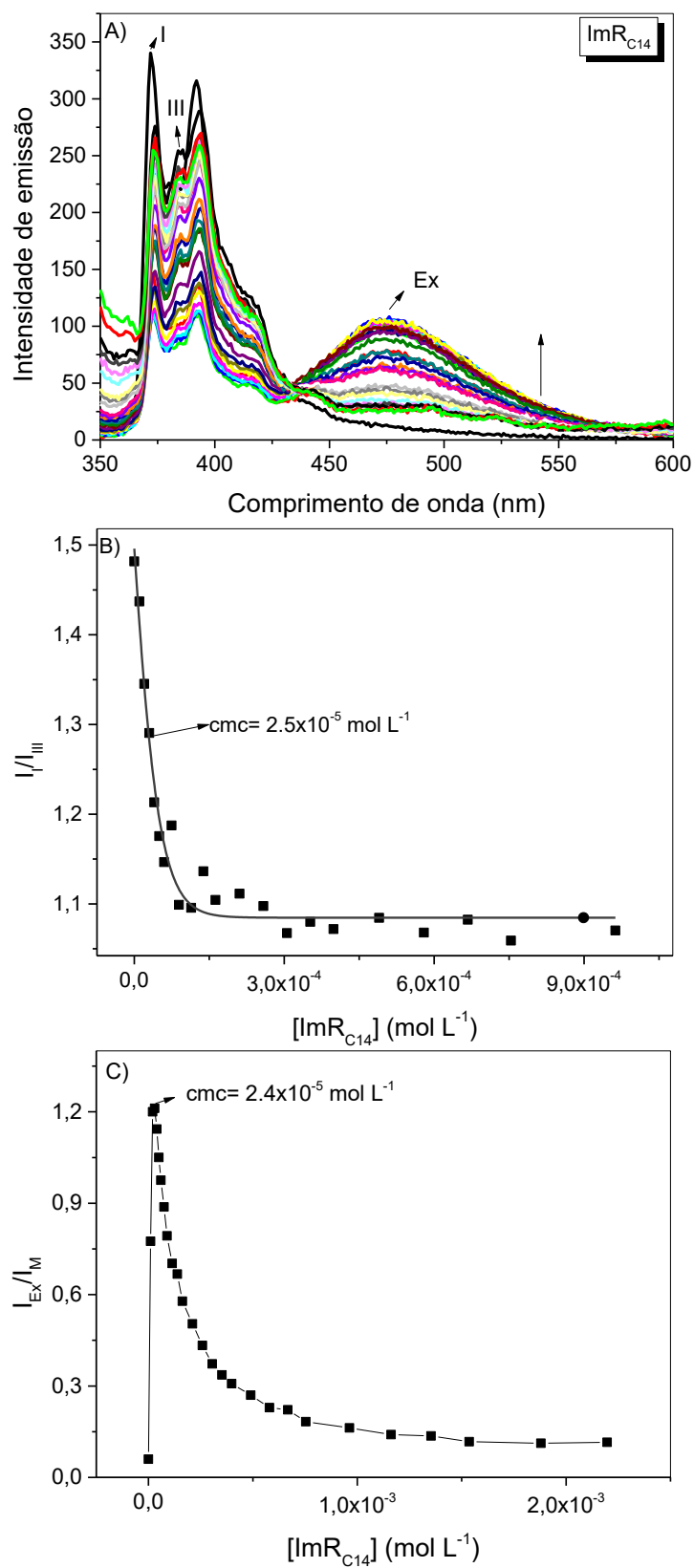
Uma alíquota (10 µL) de uma solução estoque de Paraoxon (0,01 mol L⁻¹ em acetonitrila) foi adicionada à 3 mL de uma solução aquosa tamponada em pH 9 contendo CTAB/ImR_{C14} 3/1 ([CTAB] = $7,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, [ImR_{C14}] = $2,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹), sob condições de pseudo-primeira ordem. A concentração final do substrato foi $3,3 \times 10^{-5}$ mol L⁻¹. As reações foram seguidas espectrofotometricamente monitorando o aparecimento do 2,4-dinitrofenolato em 400 nm. As medidas foram realizadas a 25 °C.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Caracterização de sistemas micelares funcionalizados com imidazol

A formação de micelas de ImR_{C14} foi avaliada por meio de estudos de fluorescência usando pireno como sonda de polaridade. Sabe-se que a razão das bandas de pireno I e III em 273 e 283 nm, respectivamente (**Figura 24A**), fornece uma escala comparativa de polaridade, chamada de escala de polaridade pireno. A formação de micelas leva a uma diminuição na razão I/III devido à incorporação da sonda em microambientes hidrofóbicos (PIÑEIRO; NOVO; AL-SOUFI, 2015). Através da **Figura 24B** pode-se observar que a CMC do ImR_{C14} foi $2,5 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$. A CMC também foi obtida pelo máximo da razão da banda do excímero de pireno pela banda de monômero ($I_{\text{Ex}}/I_{\text{M}}$, **Figura 24C**). Isso ocorre porque a formação de micelas leva a um aumento na concentração microlocal de pireno, deste modo aumentando a concentração local de pireno favorecendo a formação de excímeros de pireno (BAINS; PATEL; NARAYANASWAMI, 2011; BĀRAN et al., 2014; PANDEY et al., 2003). À medida que a concentração de micelas aumenta, a quantidade de pireno por micela diminui, levando à monomerização do pireno. A CMC determinada pela formação do excímero está de acordo com o valor obtido pela escala de polaridade pireno. O baixo valor de CMC do ImR_{C14} é interessante para a utilização deste sistema micelar como nanorreator em catálise homogênea, uma vez que uma pequena quantidade do catalisador pode ser utilizada.

Figura 24 A) Espectros de emissão do pireno em diferentes concentrações de ImR₁₄, pH 6 e 25 °C. (B) Razão das intensidades das bandas de emissão I e III (I/III) em função da concentração de ImR₁₄. (C) Razão da banda de excímero (475 nm) pela banda de monômero (383nm)

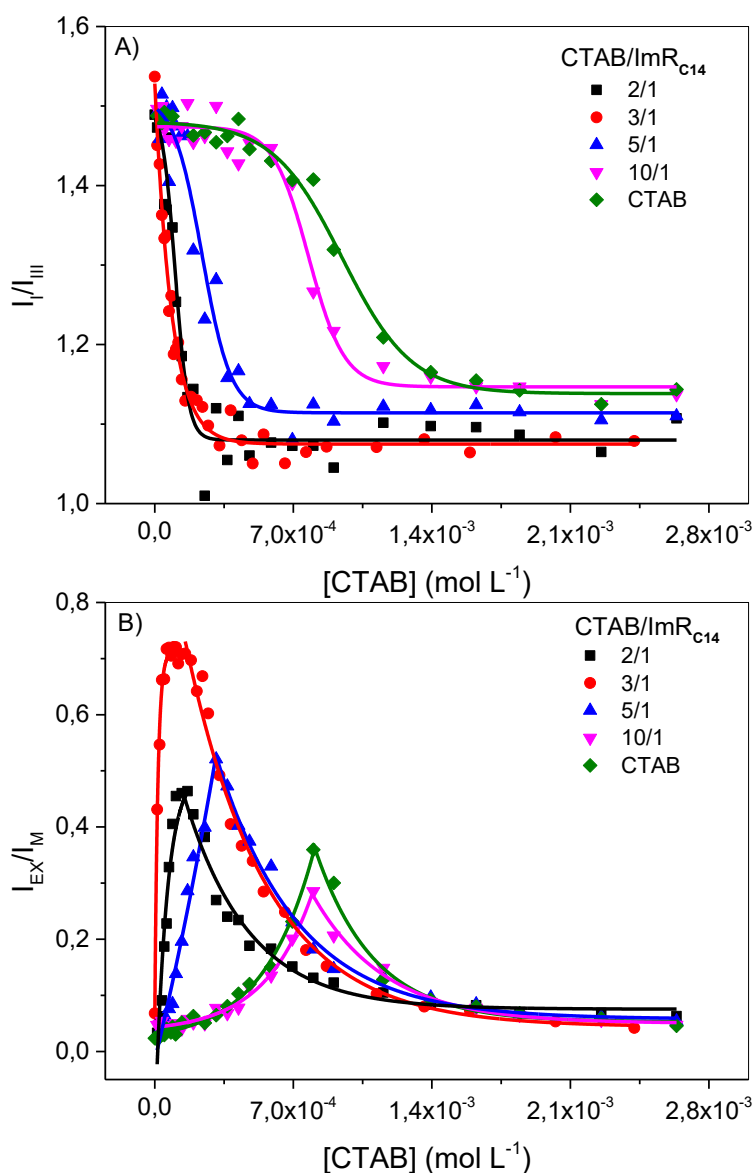


Apesar da formação de micelas em baixas concentrações de ImR_{C14} , a micela obtida se mostrou instável com o tempo, precipitando rapidamente. Uma alternativa para contornar essa limitação foi a utilização de sistemas mistos de ImR_{C14} e CTAB, deste modo o CTAB contribui para o aumento da solubilidade das micelas de ImR .

A CMC do CTAB foi determinada para controle utilizando pireno como sonda de fluorescência, os espectros de emissão do pireno e as razões $I_{\text{I}}/I_{\text{III}}$ e $I_{\text{EX}}/I_{\text{M}}$ em função da concentração de CTAB são mostrados no anexo 1, **Figura A1**, a CMC do CTAB foi de $9,2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, concordando com resultados da literatura (CIFUENTES; BERNAL; DIEZ-MASA, 1997).

Além disso, a CMC foi determinada na presença de diferentes proporções de CTAB/ ImR_{C14} (10/1, 5/1, 3/1 e 2/1). As **Figuras 25A e 25B** mostram as razões $I_{\text{I}}/I_{\text{III}}$ e $I_{\text{EX}}/I_{\text{M}}$ do pireno, respectivamente, em função da concentração de CTAB e em diferentes proporções de ImR_{C14} . Como pode ser visto na **Figura 25**, para a micela mista com maior proporção de CTAB avaliada (10/1) o comportamento observado foi muito próximo ao do CTAB puro. Por outro lado, para maiores proporções de ImR_{C14} observou-se que a diminuição da polaridade e a formação do excímero ocorreram em menores concentrações de CTAB, indicando a diminuição da CMC para esses sistemas micelares. Os valores de CMC obtidos são apresentados na **Tabela 1**. Os valores de CMC teóricos foram calculados pela **Equação 1**, que considera a formação de sistemas micelares mistos (ALI et al., 2016).

Figura 25 Razão entre as intensidades das bandas do pireno como função da concentração de CTAB, em diferentes proporções CTAB/ImR₁₄: (A) Razão das bandas I_I e I_{III}; e (B) Razão I_{EX}/I_M, as medidas foram obtidas em pH 6 e 25 °C. λ_{exc}= 334nm.



$$\frac{1}{CMC_T} = \frac{X_{ImR}}{CMC_{ImR}} + \frac{(1-X_{ImR})}{CMC_{CTAB}} \quad (1)$$

Onde, CMC_T é a CMC calculada, χ a fração molar de cada surfactante, e $CMC_{ImR_{14}}$ e CMC_{CTAB} são as concentrações micelares críticas de ImR₁₄ puro e CTAB puro.

Tabela 1 Valores de concentração micelar crítica do CTAB determinados através da mudança de polaridade (CMC_P), formação de excímero (CMC_E) e calculada (CMC_T) na presença de diferentes proporções de ImR_{14} ($CTAB/ImR_{14}$).

Proporção CTAB/ ImR_{14}	CMC_P ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)	CMC_E ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)	CMC_T ($10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$)
ImR_{14} Puro	0,25 ± 0,01	0,24 ± 0,01	0,25
2/1	1,00 ± 0,05	1,01 ± 0,04	0,71
3/1	0,81 ± 0,03	1,21 ± 0,05	0,92
5/1	2,41 ± 0,11	3,03 ± 0,10	1,3
10/1	7,80 ± 0,37	8,00 ± 0,42	2,2
CTAB Puro	9,50 ± 0,43	9,0 ± 0,35	9,5

Os resultados da **Tabela 1** indicam que os valores de cmc obtidos experimentalmente foram significativamente maiores que os valores de cmc calculados. E esse aumento foi mais acentuado para as maiores proporções de ImR_{14} . Como a **equação 1** é baseada em sistemas ideais, nos quais os surfactantes possuem estruturas semelhantes, a fuga da idealidade observada é compreensível. Isso porque o caráter anfifílico do ImR_{14} é limitado sendo uma molécula preferencialmente hidrofóbica, ou seja, estruturalmente diferente do CTAB. De fato, o ImR_{14} atuou como um aditivo hidrofóbico favorecendo a formação de micelas devido ao efeito hidrofóbico, o que resultou na diminuição da CMC do CTAB.

Esse resultado sugere um potencial de uso para esses sistemas micelares como nanorreatores homogêneos. Além disso, a CMC para a razão CTAB/ ImR_{14} 3/1 foi determinada pela tensão superficial, o valor obtido foi de $0,7 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (detalhes completos da análise aparecem no anexo, Figura A2) confirmando a CMC determinada por fluorescência.

4.2. Medidas de tamanho, potencial zeta e viscosidade dos sistemas micelares mistos

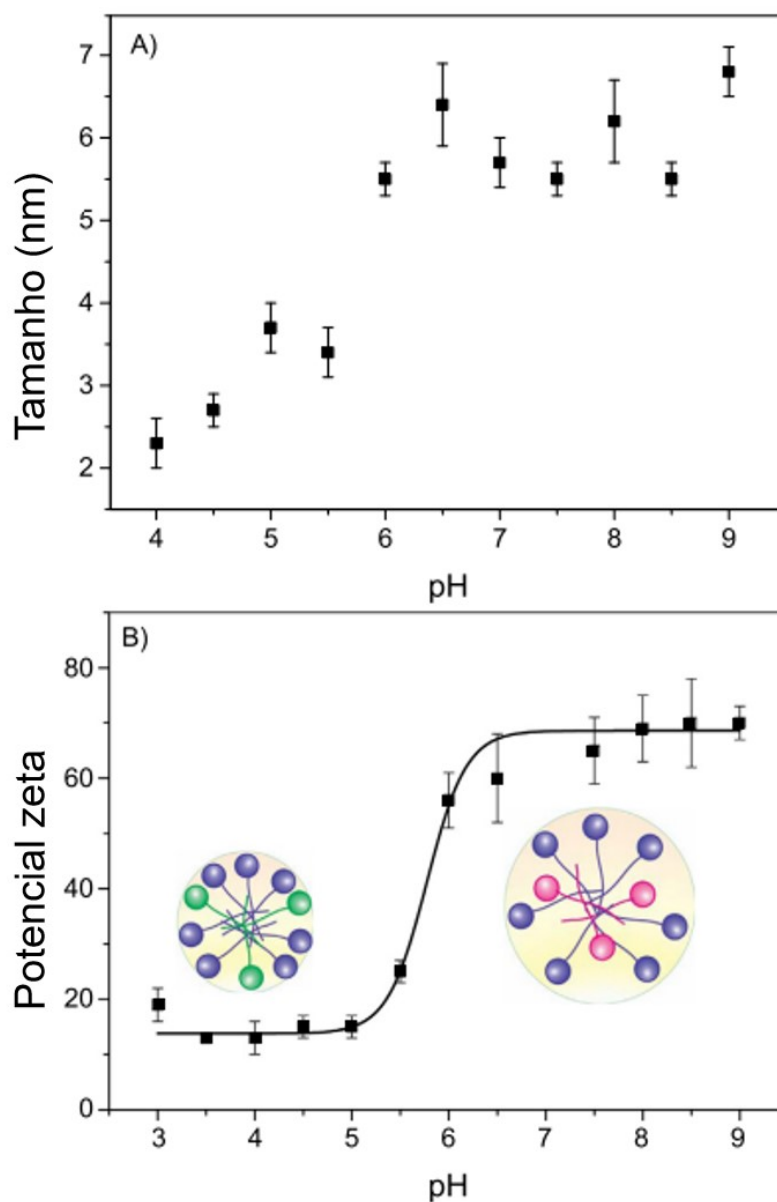
Com o objetivo de caracterizar os agregados de CTAB/ImR_{C14} foram realizados experimentos de tamanho hidrodinâmico e o potencial zeta dos sistemas micelares em diferentes pHs para a proporção CTAB/ImR_{C14} 3/1 (**Figura 26**), esse sistema foi escolhido por apresentar tamanho do seguimento hidrofóbico intermediário com realção aos estudos nesse trabalho, e a proporção 3/1 tem boa quantidade de grupos alquilimidazol e boa solubilidade.

As medidas do tamanho hidrodinâmico e do potencial zeta dos agregados micelares formados por uma razão molar de 3/1 de CTAB/ImR_{C14} em função do pH da solução forneceram uma racionalização para a falha da CMC do sistema micelar misto em conformidade com as expectativas da teoria da solução ideal. O diâmetro hidrodinâmico das micelas CTAB é em torno de 3 nm (PAN et al., 2014). Na presença de ImR, o tamanho micelar foi dependente do pH, para pH > 6 o diâmetro micelar médio foi de 6 nm (**Figura 26A**), enquanto em pH ácido o tamanho diminuiu. A variação de tamanho com o pH está relacionada à presença de aditivo (ImR), e à protonação do ImR em pH menor que 6, alterando as características micelares.

De maneira similar ao tamanho hidrodinâmico, o potencial zeta mostrou-se fortemente dependente do pH. Para pH > 6, o potencial zeta ficou em torno de +60 mV (**Figura 26B**), semelhante a micelas de CTAB, indicando que a superfície micelar é semelhante a superfície de micelas constituídas apenas por CTAB. Por outro lado, uma grande diminuição no potencial zeta foi observada para o pH <6, indicando que a superfície micelar deve conter o alquilimidazol, uma vez que agregados coloidais à base de alquilimidazólio possuem potencial zeta em torno de +30 mV (DUTTA et al., 2017a). Essas variações com o pH da solução podem ser atribuídas ao estado de protonação do ImR e aos efeitos resultantes nas características dos agregados micelares estabilizados por CTAB. Em pH > 6,5, o alquilimidazol não protonado é incapaz de atuar como co-surfactante e é incorporado na micela como um aditivo hidrofóbico. Nesse caso, a presença do aditivo não influencia o potencial zeta, que é semelhante ao das micelas de CTAB, mas provoca um aumento no tamanho dos agregados. Porém, em pH < 6, formam os íons alquilimidazólios,

que possuem características anfífilas e é capaz de atuar como co-surfactante na formação de agregados micelares mistos. Assim, as diminuições no diâmetro hidrodinâmico e no potencial zeta podem ser explicadas por mudanças na composição dos grupos catiônicos na superfície do agregado. Comparado a um grupo principal de amônio quaternário, um grupo imidazólio tem interações mais fortes com os contra-íons por meio de interações coulômbicas e ligações de hidrogênio (HUNT, 2017; SHMUKLER et al., 2022b). A interação mais forte do grupo cabeça do imidazólio com os contra-íons diminui a repulsão dos grupos cabeça (GOODCHILD et al., 2007; RAHMAN et al., 2022), diminuindo o diâmetro hidrodinâmico da micela e o potencial zeta micelar. Esses resultados são consistentes com o fato de que o tamanho e o potencial zeta das micelas de alquilimidazólio são menores do que os das micelas formadas a partir de surfactantes trimetilamônio com o mesmo comprimento de cadeia hidrofóbica (BAI; LOPES; BASTOS, 2008b; DUTTA et al., 2017b).

Figura 26 (A) Diâmetro hidrodinâmico e (B) potencial zeta de sistemas micelares CTAB/ImR₁₄ 3/1 ([CTAB] = 7,5x10⁻⁴ mol L⁻¹ e [ImR₁₄] = 2,5x10⁻⁴ mol L⁻¹) a 25 °C.

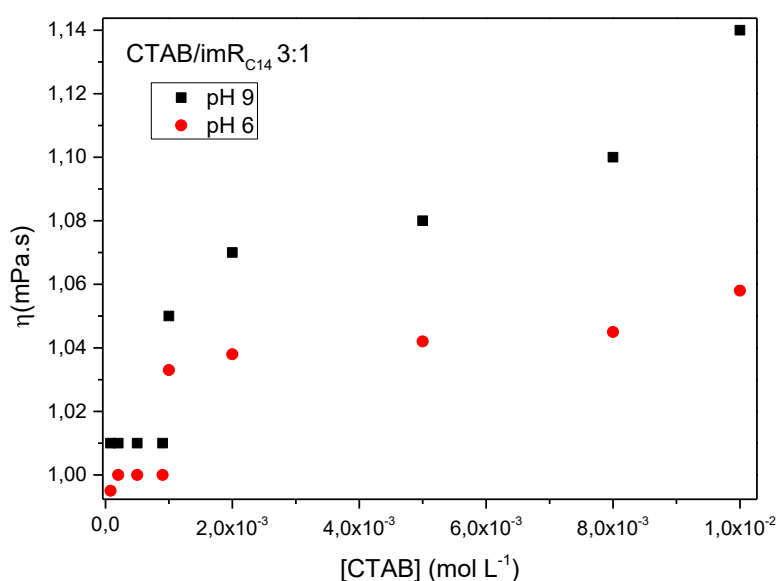


A viscosidade é uma medida da resistência que um líquido apresenta para fluir, e é um método simples e amplamente utilizado para determinar propriedades físicas e reológicas das soluções poliméricas (MEHRDAD; SAMADIANI; POORMOOSA, 2013). Já em sistemas micelares mistos, mudanças nas interações entre os surfactantes que compõem o sistema podem levar a mudanças morfológicas na micela mista, e essas mudanças

provocam alterações na viscosidade das soluções, essa mudança na viscosidade pode ser promovida por mudanças na proporção dos surfactantes, adição de sais, polaridade de solvente e mudanças de pH (NILSSON et al., 1998; PATEL et al., 2015).

Na **Figura 27** pode-se observar o perfil de viscosidade das micelas mistas de CTAB/ImR_{C14} em função da concentração, nos pH 6 e 9. É observado o aumento da viscosidade com o aumento da concentração dos surfactantes, esse aumento pode ser justificado pelo aumento da quantidade de micelas presentes em solução com o aumento da concentração dos surfactantes. O mais interessante vem a seguir, em todas as concentrações a viscosidade em pH 9 é maior que em pH 6, esse resultado corrobora com os resultados de tamanho e potencial zeta indicando que há um aumento do tamanho micelar em pH mais alcalinos, esse resultado é justificado pois quanto maior o raio hidrodinâmico da micela, maior é a resistência ao escoamento, e, portanto, maior será a viscosidade.

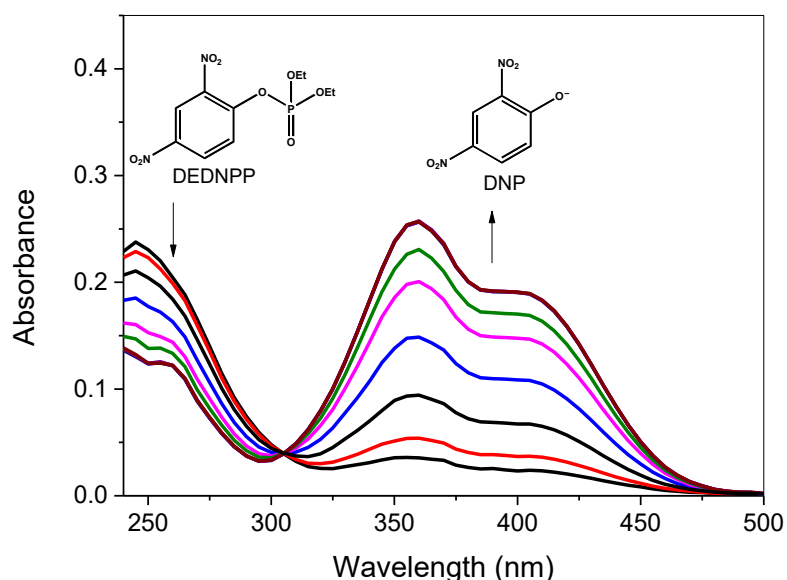
Figura 27 Viscosidade intrínseca das micelas mistas de CTAB/ImR14 3:1 em função da concentração em pH 6 e pH 9.



4.3. Reações de desfosforilação do DEDNPP no sistema micelar misto de CTAB/ImR_{C14}

O efeito catalítico de sistemas micelares mistos funcionalizados com grupos reativos de imidazol foi investigado através da reação desfosforilação do dietil-2,4-dinitrofenilfosfato (DEDNPP). As reações foram seguidas espectrofotometricamente em meio aquoso monitorando o produto 2,4-dinitrofenóxido em 400 nm (**Figura 28**).

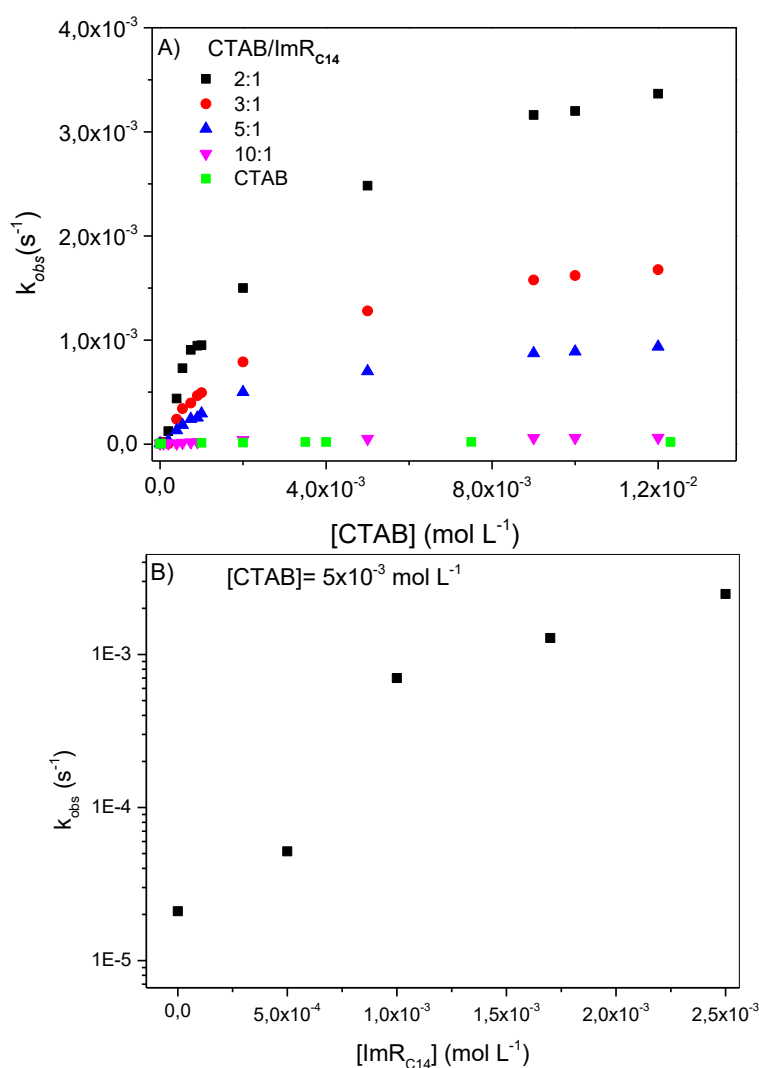
Figura 28 Espectros de absorção eletrônica para reação de desfosforilação de DEDNPP a 25 °C e pH 6.



As reações de desfosforilação de DEDNPP foram monitoradas em função da concentração de CTAB em diferentes proporções de CTAB/ImR_{C14}. Em todas as proporções, foi observado um aumento de k_{obs} com o aumento na concentração de CTAB após a micelização, ou seja, $[CTAB] > CMC$ (**Figura 29A**). Para a razão CTAB/ImR_{C14} 10/1, onde há a menor quantidade de ImR_{C14}, o perfil de k_{obs} foi semelhante ao CTAB puro. Porém, para sistemas com maiores proporções de ImR_{C14} o aumento de k_{obs} foi significativo e aumentou com a quantidade de ImR_{C14}. Para avaliar o efeito da concentração de ImR_{C14} sobre os valores de k_{obs} para a desfosforilação de DEDNPP, a concentração de

CTAB foi fixada. A reação apresentou dependência em relação ao ImR_{C14} como mostrado pelo gráfico na **Figura 29B**.

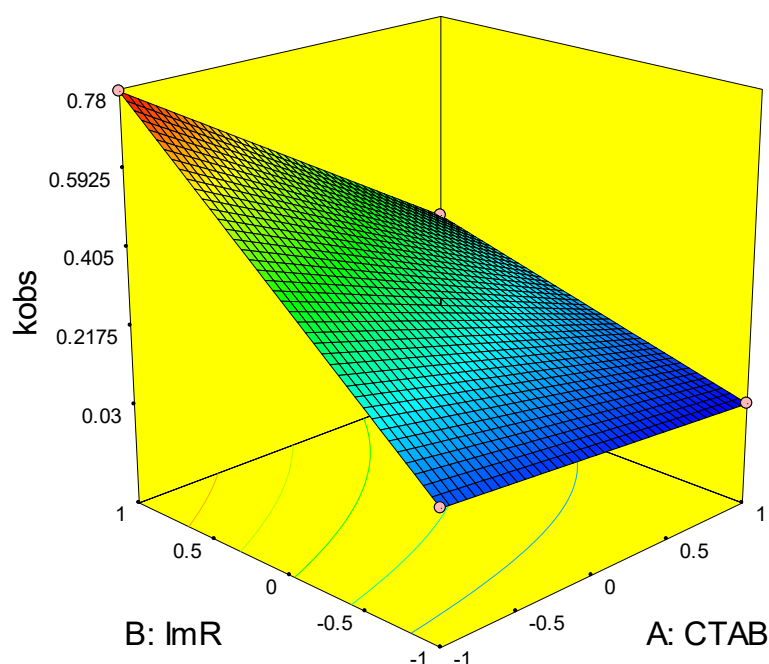
Figura 29 (A) Influência da concentração de CTAB na constante de velocidade observada, k_{obs} , para desfosforilação de DEDNPP, a 25°C e pH 6 (tampão Bis-Tris) e diferentes razões CTAB/ ImR_{C14} . (B) Influência da concentração de ImR_{C14} na constante de velocidade observada, k_{obs} , para desfosforilação de DEDNPP, a 25°C e pH 6 (tampão Bis-Tris) e $[\text{CTAB}] = 5 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$.



O gráfico de k_{obs} vs $[\text{ImR}_{\text{C14}}]$ para diferentes concentrações de CTAB é apresentado no anexo (**Figura A3**). Este resultado também pode ser visto ao avaliar os valores de k_{obs} como uma função da concentração de ImR_{C14} em diferentes proporções CTAB/ ImR_{C14} (**Figura A4**, em anexo).

Para visualizar o efeito da concentração de CTAB e ImR na desfosforilação do DEDNPP, realizou-se um planejamento fatorial com ponto central (para dados, ver **Tabela A1**). A dependência de k_{obs} (usado como uma resposta) com a concentração de ImR e CTAB é mostrada na **Figura 30**. Os efeitos principais e de interação são mostrados na **Tabela A1**. Valores mais altos de k_{obs} ocorrem no nível mais baixo de [CTAB] e no nível superior de [ImR₁₄] (região vermelha na **Figura 30**). Além disso, na região azul (nível inferior de [ImR_{C14}] e nível alto de [CTAB]) observaram-se k_{obs} menores. Os valores dos efeitos principais e de interação (**Tabela A1**), indicam a influência mais forte e positiva do fator [ImR_{C14}] (valor do efeito = +0,45) em comparação com a influência negativa do fator [CTAB] (valor do efeito = -0,29) para a desfosforilação do DEDNPP. O efeito de interação entre os fatores [ImR₁₄] e [CTAB] é negativo (valor do efeito de interação = -0,22). Este resultado mostra a importância do [ImR_{C14}] para aumentar k_{obs} e como a interação deste fator com o fator [CTAB] anula o efeito positivo. A menor atividade catalítica observada para as maiores proporções de CTAB pode estar relacionada à formação de um maior número de micelas com menor quantidade de ImR_{C14}, ou seja, as micelas apresentam menor número de grupos funcionais catalíticos. Para as maiores proporções de ImR_{C14}, os sistemas micelares apresentam maior quantidade de grupos ativos favorecendo a reação de desfosforilação.

Figura 30 Dependência de k_{obs} com os fatores $[ImR_{14}]$ e $[CTAB]$ para uma reação de desfosforilação do DEDNPP. Os resultados são baseados em um design fatorial 2^2 com ponto central.



Apesar da presença de CTAB não favorecer processo catalítico, sua presença foi necessária para a estabilização do sistema micelar funcionalizado. Além disso, a maior atenuação de k_{obs} foi observada para a proporção 10/1, enquanto variações menos significativas foram observadas nas demais proporções (**Figura A5**). Portanto, para avaliação do efeito do pH, optou-se por investigar a proporção $CTAB/ImR_{C14}$ de 3/1.

4.4. Mecanismo de desfosforilação do DEDNPP: perfil de pH e efeito isotópico cinético do solvente

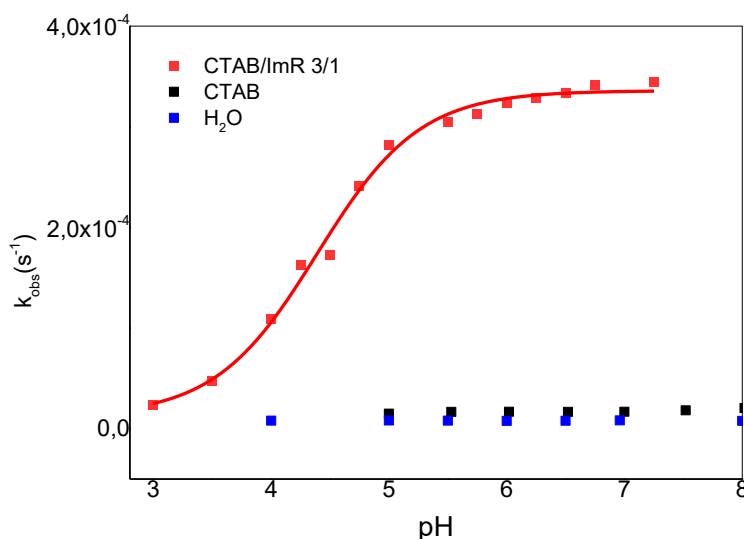
Com o objetivo de melhor compreender como a reação desfosforilação do DEDNPP foi realizado o perfil de pH para a reação de desfosforilação do

DEDNPP no sistema micelar misto CTAB/ImR_{C14} 3/1 (curva superior da **Figura 31**), a figura mostra que k_{obs} aumenta com o pH. As reações de hidrólise do DEDNPP em água e CTAB são mostradas para comparação. Os dados foram analisados usando a **equação 2**:

$$k_{obs} = k_0 + k_{Im}\chi_{Im} \cdot [ImR] \quad (2)$$

onde as constantes de velocidade k_0 e k_{Im} correspondem a constante de velocidade de primeira ordem para a reação de hidrólise espontânea ($8 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$) (ORTH et al., 2011) e a constante de velocidade de segunda ordem para a reação de DEDNPP com o imidazol, respectivamente. O termo χ_{Im} representa a fração molar das espécies neutras reativas do grupo imidazol em ImR.

Figura 31 Perfis de pH para a defosforilação do DEDNPP na presença de $[CTAB] = 7,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ e $[ImR_{C14}] = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$ (CTAB/ImR_{C14} 3/1) a 25 °C. Os dados da reação de hidrólise na presença e ausência de CTAB são mostradas para fins de comparação.

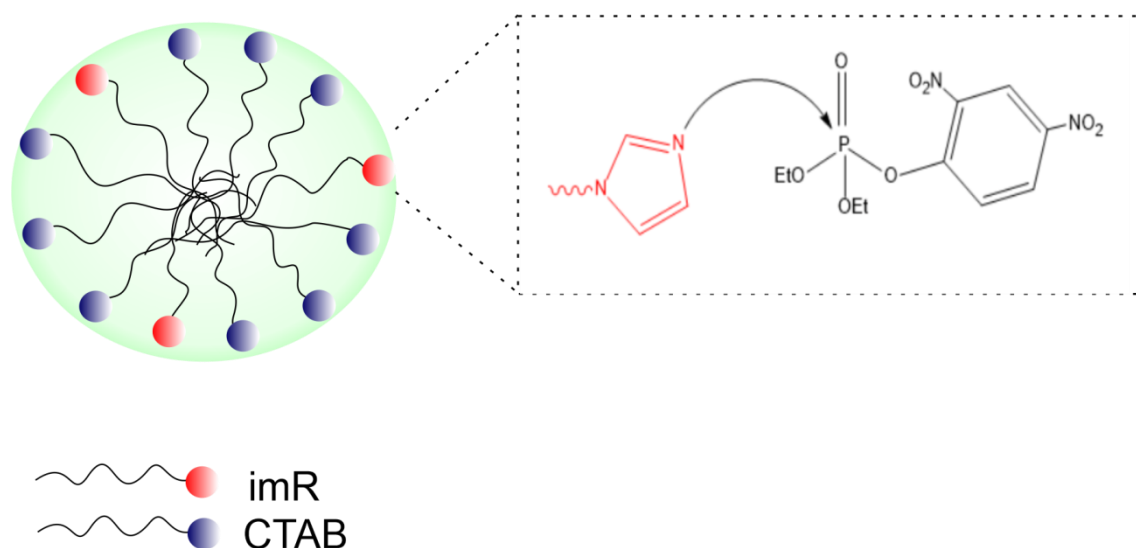


Os parâmetros cinéticos obtidos para a reação de defosforilação do DEDNPP são: $k_{Im} = 1,3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e o valor de pKa aparente é 4,5. O pKa aparente apresentou diminuição significativa em relação aos valores do imidazol em solução aquosa (pKa ~ 7) (ORTH et al., 2011). A diminuição do pKa indica a necessidade de maior quantidade de prótons para a protonação

do imidazol, indicando que o imidazol está incorporado na micela CTAB que repele prótons. Um grande aumento na constante de velocidade na presença de um sistema micelar funcionalizado foi observado. Ao comparar k_{im} com a constante de velocidade espontânea de segunda ordem, o aumento foi de 9×10^6 vezes. Em comparação com a constante de velocidade de segunda ordem para a desfosforilação do DEDNPP com imidazol livre ($k_{im-free} = 1,4 \times 10^{-2} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), foi observado um aumento catalítico de 10^2 vezes. Este último resultado destaca a importância dos sistemas micelares mistos para a atividade catalítica. Conforme discutido anteriormente, a presença de micelas ricas em ImR₁₄ foi necessária para garantir a atividade catalítica.

O efeito isotópico cinético do solvente (SKIE) para a desfosforilação do DEDNPP na presença de micela mista de CTAB/ImR a pH 6 mostrou a razão da constante de velocidades observadas em H₂O e D₂O (k_H/k_D) de 1,26, indicando que o grupo imidazólico atua como um nucleófilo (**Esquema 2**)(ORTH et al., 2011). Essa reação ocorre via derivado do fosforilimidazol, que é moderadamente reativo, com tempo de meia-vida de quase 6 h, decompondo-se em imidazol e dietilfosfato como produtos da reação.

Esquema 2 Representação do ataque nucleofílico do imidazol ao átomo de fósforo do DEDNPP em sistemas de micelas mistas de CTAB/ImR 3/1.



O grande efeito catalítico para os sistemas micelares mistos, associado à simplicidade de obtenção é uma vantagem para a aplicação em nanorreatores catalíticos eficazes para reações de desfosforilação. Nesse

trabalho, realizou-se o estudo cinético completo com o triéster DEDNPP por causa de seu bom grupo de saída ($pK_a = 4,07$). No entanto, o sistema pode ser investigado para a degradação do defensivo agrícola, como o paraoxon, com o 4-nitrofenóxido como grupo de saída ($pK_a = 7,14$). As condições experimentais foram (CTAB/ImR_{C14} 3/1, [CTAB] = $7,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, [ImR_{C14}] = $2,5 \times 10^{-4}$ mol L⁻¹, pH 9). O valor de k_{obs} para a desfosforilação do paraoxon foi 1×10^{-6} s⁻¹, que é $2,7 \times 10^4$ vezes maior do que a reação espontânea ($k_0 = 3,88 \times 10^{-11}$ s⁻¹). Os resultados são promissores e substanciais o suficiente para confirmar que nossas conclusões sobre a desfosforilação do DEDNPP podem ser estendidas aos pesticidas organofosforados.

4.5. Efeito da hidrofobicidade do ImR nos Sistemas micelares mistos de CTAB/ImR

Com o objetivo de avaliar a influência da hidrofobicidade do ImR sobre a CMC do sistema micelar misto de CTAB/ImR, utilizou-se aquilimidazóis com diferentes tamanhos de cadeia hidrocarbônica: 1dodecildecil-1*H*-imidazol (ImR_{C12}), 1tetradecil-1*H*-imidazol (ImR_{C14}) e 1hexadecil-1*H*-imidazol (ImR_{C16}), nas mesmas proporções utilizadas na caracterização das micelas mistas de CTAB/ImR_{C14}. Os valores de CMC foram determinados através da escala de polaridade pireno (CMC_P) (**Figura 32**), e através da formação de excímero (CMC_E) (**Figura 33**), e são mostrados na **Tabela 2**. Observa-se que os resultados de CMC_{EX} e CMC_P estão bem próximos um do outro, e a partir desses resultados fica evidente que a micela mista composta por CTAB/ImR_{C12} apresenta maior CMC do que as micelas mistas formadas por CTAB/ImR_{C14} e CTAB/ImR_{C16} nas proporções analisadas esse resultado vai de encontro com a literatura uma vez que a CMC é dependente da cadeia hidrofóbica, em outras palavras, quanto menor a cadeia hidrofóbica do surfactante maior será a concentração de surfactante necessária para atingir a CMC (PERINELLI et al., 2020), esse mesmo fenômeno é reportado também para micelas mistas (FAROOQ et al., 2017; POŠA, 2014). Assim como aconteceu para o ImR_{C14}, as

maiores proporções de ImR_{C12} e ImR_{C16} diminuíram a CMC do CTAB, em virtude do efeito hidrofóbico.

Figura 32 Razão entre as intensidades de emissão de I e III do pireno como função da concentração de CTAB, em diferentes proporções CTAB/ ImR . As medidas foram obtidas em pH 6 e 25 °C. ($\lambda_{\text{exc}} = 334\text{nm}$).

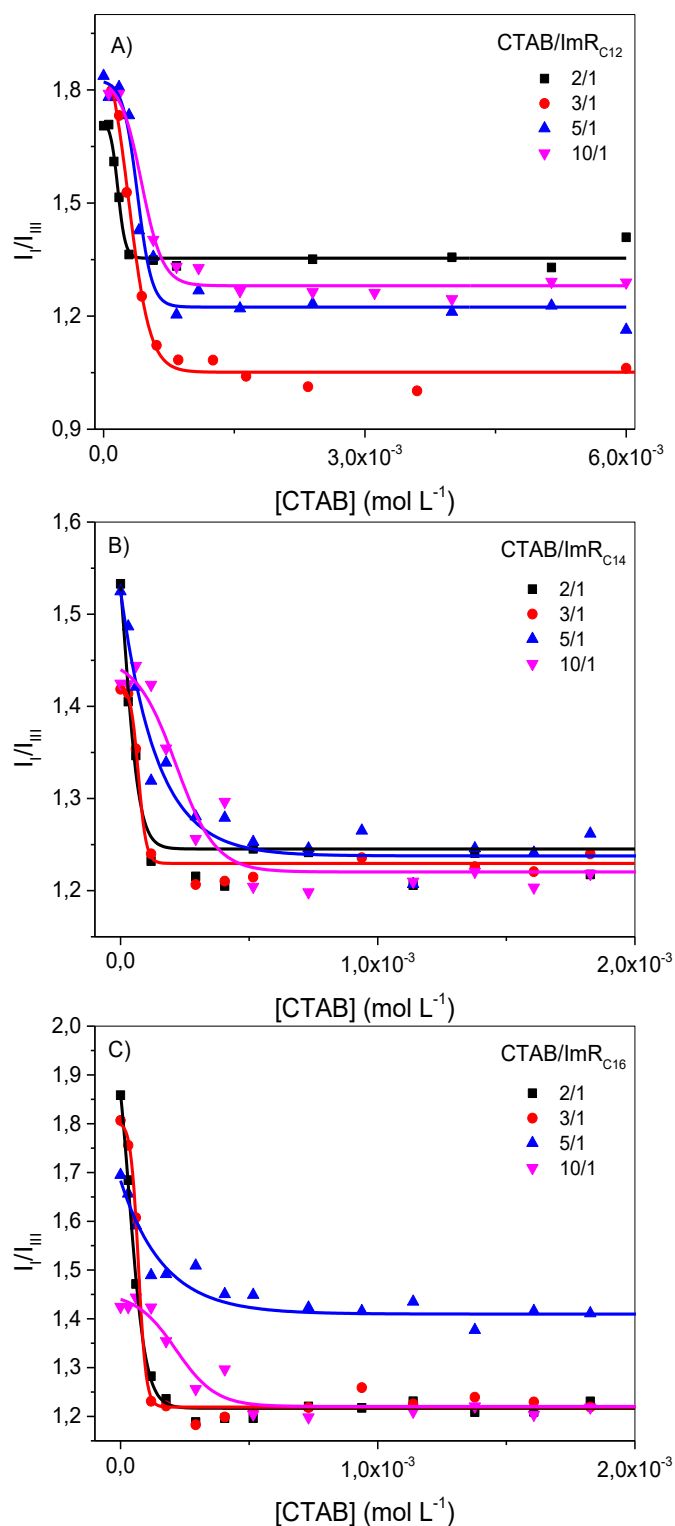


Figura 33 Razão entre as intensidades de emissão de excímero e monômero de pireno em função da concentração de CTAB em diferentes proporções CTAB/ImR. As medidas foram obtidas em pH 6 e 25 °C. ($\lambda_{exc} = 334\text{nm}$).

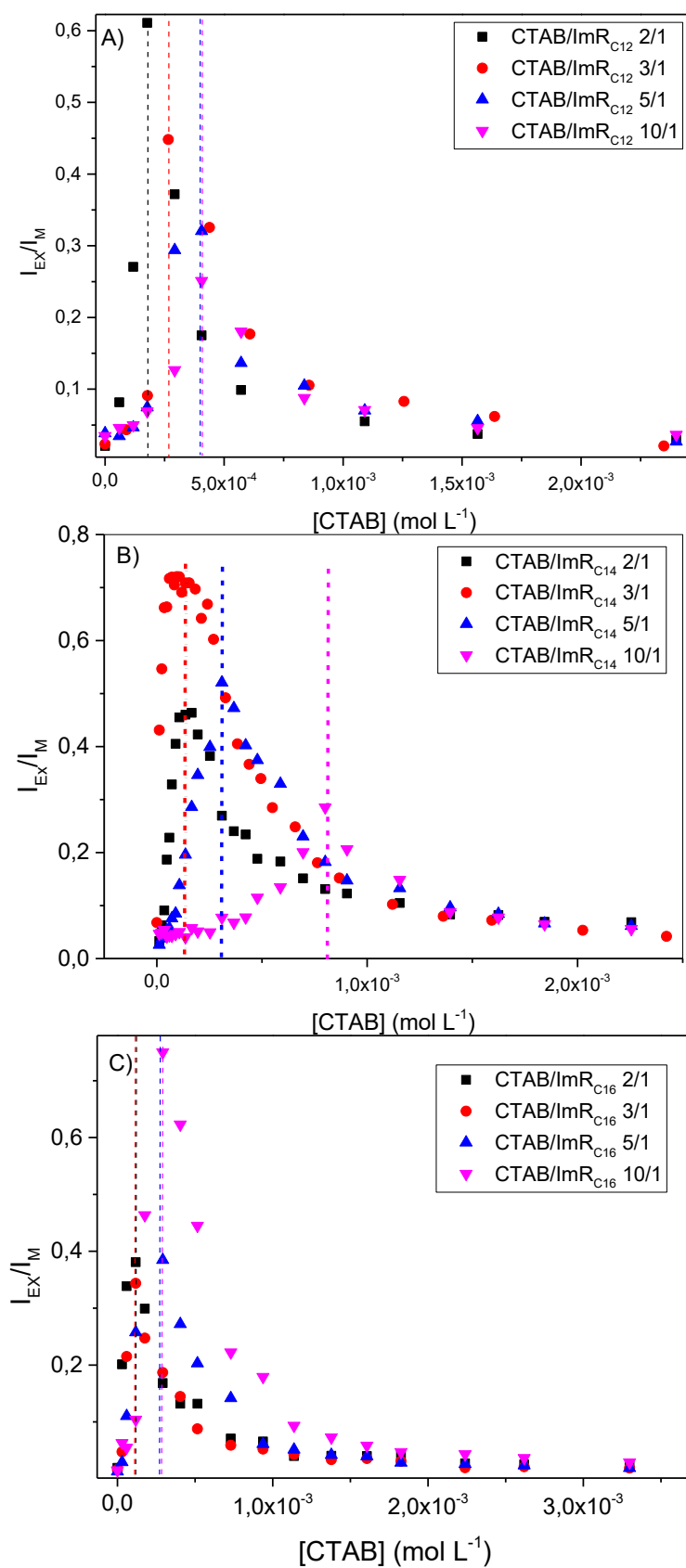


Tabela 2 Valores de concentração micelar crítica do CTAB determinadas através da mudança de polaridade (CMC_P), formação de excímero (CMC_{EX}) na presença de diferentes proporções de ImR.

Proporção (CTAB/ImR _{C12})	CMC_{EX} (10^{-4} mol L ⁻¹)	CMC_P (10^{-4} mol L ⁻¹)
2:1	1,77	1,46
3:1	2,62	2,79
5:1	3,95	3,72
10:1	4,05	4,96

Proporção (CTAB/ImR _{C14})	CMC_{EX} (10^{-4} mol L ⁻¹)	CMC_P (10^{-4} mol L ⁻¹)
2:1	1,01	1,00
3:1	1,21	0,81
5:1	3,03	2,41
10:1	8,00	7,80

Proporção (CTAB/ImR _{C16})	CMC_{EX} (10^{-4} mol L ⁻¹)	CMC_P (10^{-4} mol L ⁻¹)
2:1	0,95	0,65
3:1	1,14	0,85
5:1	2,90	1,70
10:1	3,00	2,10

Em adição, determinou-se os valores de constante de ligação (K_b) do pireno nos sistemas micelares utilizando a razão das intensidades das bandas I_I/I_{III}. Os resultados experimentais foram ajustados pela **equação 2** e são mostrados na **Tabela 3**.

$$RI = \frac{RI_0 + RI_m K_b [CTAB]}{1 + K_b [CTAB]} \quad (2)$$

Onde, RI é a razão das intensidades de I/I_{III} , RI_m é a razão das intensidades na presença de surfactante, e RI_0 é a razão das intensidades na ausência de surfactante, e $[CTAB]$ a concentração de CTAB.

Tabela 3 Valores de constante de ligação (K_b) do pireno nos sistemas micelares de CTAB/ ImR_{C12} , CTAB/ ImR_{C14} e CTAB/ ImR_{C16} .

Proporção (CTAB/ ImR)	K_b (10^3 L mol ⁻¹) CTAB/ ImR_{C12}	K_b (10^3 L mol ⁻¹) CTAB/ ImR_{C14}	K_b (10^3 L mol ⁻¹) CTAB/ ImR_{C16}
2:1	7,21	19,21	33,02
3:1	9,08	19,20	19,53
5:1	2,57	8,93	11,69
10:1	4,2	2,16	5,65

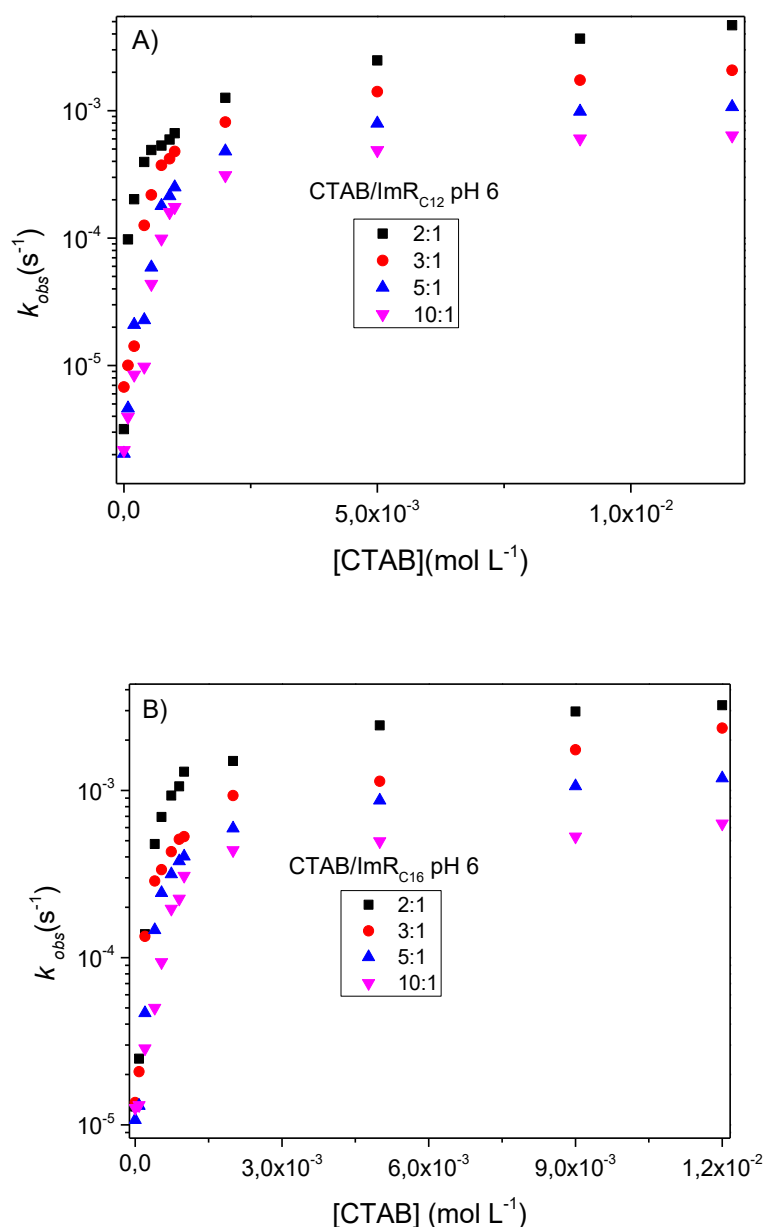
Os valores de K_b do pireno aos sistemas micelares mistos são apresentados na Tabela 5, e mostraram maiores valores de K_b em maiores proporções de ImR . Além disso, com o aumento da cadeia hidrocarbônica do ImR os valores de K_b aumentaram significativamente, mostrando que sistemas micelares mais hidrofóbicos apresentam maior interação com a sonda pireno. Os maiores valores de K_b em sistemas com maior hidrofobicidade, associado com a diminuição da CMC possibilita a aplicação destes sistemas em catálise, uma vez que o efeito hidrofóbico leva a uma diminuição da quantidade de surfactante utilizado, possibilitando a solubilização do ImR em sistema aquoso, e a aproximação de substratos hidrofóbicos aos sítios catalíticos.

4.5.1. Avaliação do efeito hidrofóbico do ImR nas reações de desfosforilação do DEDNPP

Com o objetivo de avaliar o efeito do seguimento hidrofóbico do ImR na atividade catalítica, utilizou-se os sistemas micelares mistos CTAB/ ImR_{C12} e CTAB/ ImR_{C16} frente a reação de desfosforilação do DEDNPP. A fim de comparação, manteve-se as proporções de CTAB e ImR no sistema

CTAB/ImR_{C14} e o mesmo pH, os perfis cinéticos dessas reações podem ser observados na **Figura 34**.

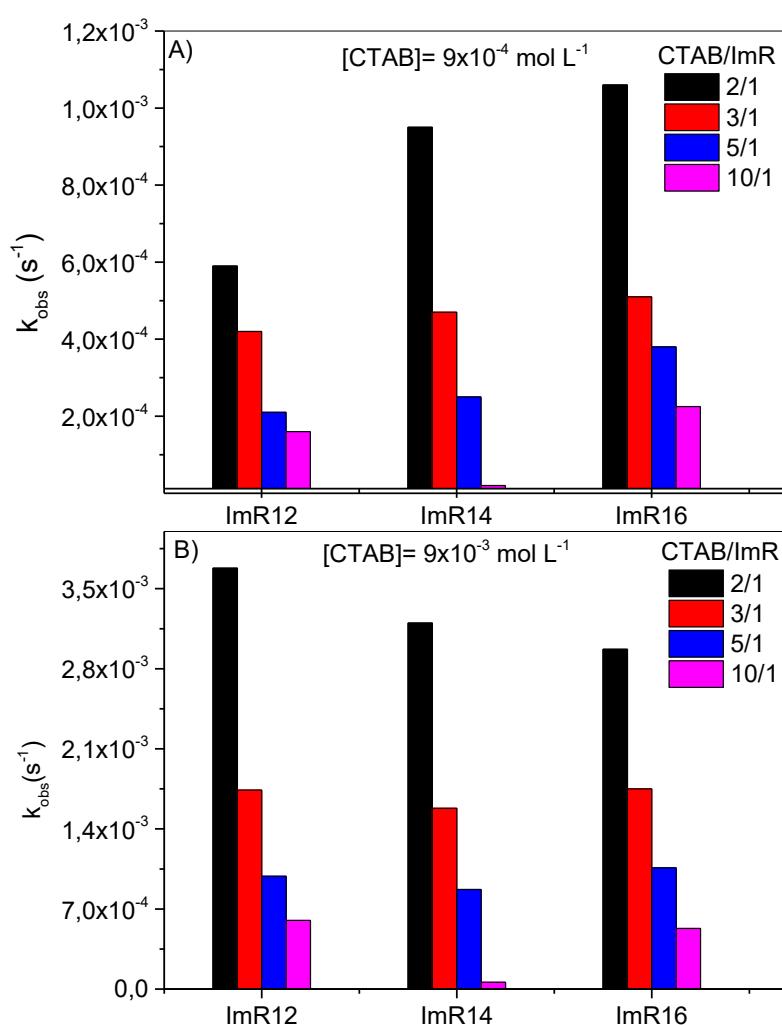
Figura 34 a) Influência da concentração de CTAB na constante de velocidade observada, k_{obs} , para desfosforilação de DEDNPP, a 25°C e pH 6 e diferentes razões CTAB/ImR_{C12}; b) Influência da concentração de CTAB na constante de velocidade observada, k_{obs} , para desfosforilação de DEDNPP, a 25°C e pH 6 e diferentes razões CTAB/ImR_{C16}.



Em todas as proporções analisadas das micelas mista de CTAB/ImR_{C12} e CTAB/ImR_{C16}, observa-se o aumento da constante de velocidade da reação após a formação de micelas [CTAB] > CMC. Para avaliar a influência do efeito

hidrofóbico, manteve-se constante as concentrações de CTAB e ImR (**Figura 34**). Como pode ser visto na **Figura 35**, para $[\text{CTAB}] = 9 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, em geral, tem-se um aumento da constante de velocidade com o aumento do segmento hidrofóbico. Como o substrato, DEDNPP, é uma molécula hidrofóbica, espera-se uma maior interação nos sistemas micelares com microambientes mais hidrofóbicos, assim como acontece com o pireno. A interação do substrato com o sistema micelar funcionalizado favorece o processo catalítico. Por outro lado, em concentrações elevadas de surfactante ($[\text{CTAB}] = 9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), o tamanho do segmento hidrofóbico do ImR não influenciou a reação. Isso porque nesse caso, as elevadas concentrações de CTAB levam a formação dos microambientes hidrofóbicos e o tamanho da cadeia de ImR não resulta em efeitos adicionais.

Figura 35 Comparação dos efeitos catalíticos de ImR₁₂, ImR₁₄ e ImR₁₆ nas micelas mistas de CTAB/ImR, frente a reação de desfosforilação do DEDNPP.



5. CONSIDERAÇÕES

Micelas nucleofílicas mistas com alto potencial catalítico foram obtidas neste trabalho pela combinação de alquilimidazol e CTAB. A razão CTAB/ImR afetou a formação de micelas e a atividade catalítica. É evidente que os sistemas com maiores proporções de CTAB apresentaram comportamento semelhante ao deste surfactante puro e com pouca atividade catalítica. Para maiores proporções de ImR houve grande diminuição da CMC e grande aumento do potencial catalítico. A presença de CTAB mostrou-se fundamental para a estabilidade do sistema para aplicação em catálise, enquanto maiores proporções de ImR aumentam a constante de velocidade para reação de desfosforilação do DEDNPP. Assim, micelas mistas de CTAB e ImR mostraram-se nanorreatores eficientes levando a um aumento de 9×10^6 vezes em relação à constante de velocidade de segunda ordem espontânea. Os resultados ilustram muito claramente o efeito da catálise nucleofílica pelo grupo imidazol em sistemas micelares mistos, em relação ao imidazol livre, o aumento foi de aproximadamente 10^2 vezes.

O efeito hidrofóbico relacionado ao tamanho da cadeia hidrocarbônica do ImR favoreceu o processo de micelização, de maneira que micelas mistas compostas por CTAB/ImR₁₂ apresentaram maior CMC do que as micelas mistas formadas por CTAB/ImR₁₄ e CTAB/ImR₁₆. Além disso, o pireno, sonda fluorescente hidrofóbica, ligou-se mais fortemente aos sistemas micelares mistos compostos por ImR com maior cadeia hidrocarbônica. O efeito hidrofóbico também afetou a constante de velocidade de degradação do DEDNPP em pequenas concentrações de surfactante, devido a interação do DEDNPP, substrato hidrofóbico, com os sistemas micelares com microambientes hidrofóbicos e aproximação do substrato aos sítios ativos. Em concentrações superiores a CMC, o tamanho do seguimento hidrofóbico do ImR não influenciou a reação, em virtude do efeito hidrofóbico do CTAB.

É importante destacar a simplicidade de obtenção deste sistema catalítico, utilizando pequenas quantidades de surfactantes, o que possibilita o desenvolvimento de metodologias sustentáveis para reações de desfosforilação.

CAPÍTULO 3

Sílica Mesoporosa (SBA-15) funcionalizada com derivados de xantenos: Síntese, caracterização e aplicação em reações de foto-oxidação.

1. INTRODUÇÃO

Os processos comumente utilizado para remediação de águas residuais contaminadas com antibióticos que são excretados pela urina e fezes de animais e humanos é realizado via processos físicos, químicos e biológicos utilizados em estações de tratamento de esgoto, esses métodos são pouco eficientes para degradação e purificação (GUO et al., 2023). Deste modo, os antibióticos estão entre os poluentes farmacêuticos mais detectados em corpos de água potáveis, rios, mananciais e águas marinhas (BUSTOS BUSTOS; SANDOVAL-GONZÁLEZ; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, 2022). A presença prolongada de antibióticos nesses meios pode originar cepas de bactérias resistentes, gerando uma grande questão de saúde pública (AYANKOJO et al., 2022; LI et al., 2020a).

Reações de foto-oxidação de poluentes farmacêuticos vem sendo pesquisadas nas últimas décadas, um exemplo é o método de reações Fenton. Nessa reação o Fe(II) é oxidado a Fe(III) por peróxido de hidrogênio, H₂O₂, o qual é reduzido ao íon hidroxila e ao radical hidroxila (KUMAR et al., 2019). Dentre os antibióticos foto-oxidados recentemente estão: Ofloxacina (MANDAL et al., 2022; RASOULZADEH et al., 2022), sulfametoxazol (ZHANG et al., 2023), metronidazol, amoxicilina, tetraciclina e ciprofloxacina (WANG; WANG; MA, 2017).

Reações de fotossensibilização geram dois tipos principais de espécies oxidativas, o radical hidroxila ($\cdot\text{OH}$) e oxigênio singlete ($^1\text{O}_2$). O oxigênio singleto é uma espécie que pode reagir com moléculas altamente insaturadas, podendo ser utilizados em fotoeletroquímica, física de condutores, ciência de materiais, separação de águas, química catalítica, fixação de N₂, síntese seletiva de moléculas orgânicas, redução de CO₂, degradação de poluentes, e

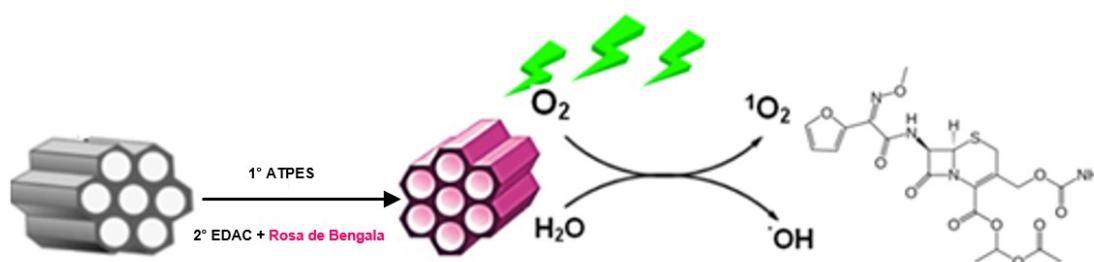
antibacteriano (LI et al., 2021). Deste modo, a utilização de fotocatalisadores é uma ótima alternativa para remediação de poluentes emergentes.

No presente trabalho os corantes rosa de bengala e eosina y como fotossensibilizador foram ancorados na sílicas mesoporosas conhecidas como amorfo de santa bárbara (SBA-15). As partículas do tipo SBA-15 possuem estrutura hexagonal bem ordenada com canais paralelos uniformes, com diâmetro de partícula superior a 200 nm, área superficial entre 400 a 900 m²/g e tamanho de poro que varia de 5-30 nm (FENG et al., 2016), assim o SBA-15 possui ampla área superficial que pode ser funcionalizada.

2. OBJETIVOS

Sintetizar partículas mesoporosas de sílica funcionalizadas com rosa de bengala (**Esquema 3**), e eosina Y, e aplicá-las na fotodegradação de poluentes emergentes, como a axetilcefuroxima.

Esquema 3 Representação da funcionalização da sílica mesoporosa com rosa de bengala e aplicação fotocatalítica do antibiótico axetilcefuroxima.



2.1. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- I. Sintetizar sílicas mesoporosas do tipo SBA-15, e funcionalizá-las com Rosa de Bengala (SBA-15/RB) e com eosina y (SBA-15/EO).
- II. Caracterizar as partículas funcionalizadas, SBA-15/NH₂, SBA-15/RB e SBA-15/EO, para determinar a funcionalização efetiva.
- III. Determinar o efeito fotocatalítico das partículas funcionalizadas com xantenos frente a foto-oxidação do ácido úrico.

- IV. Avaliar a atividade fotocatalítica das partículas funcionalizadas com xantenos frente a foto-oxidação do antibiótico axetilcefuroxima.
- V. Investigar os mecanismos dos processos de foto-oxidação da axetilcefuroxima com auxílio de sequestradores de espécies reativas de oxigênio.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

Os corantes rosa de bengala e eosina y foram adquiridos da Sigma-Aldrich, assim como os surfactante Pluronic P-123 (poli(etilenoglicol)-bloco-poli(propilenoglicol)-bloco-poli(etilenoglicol)), o complexante EDAC (1-Etil-3-(3'-dimetilaminopropil)carbodiimida) e o APTES (3-Aminopropil trietoxisilano). Os demais reagentes foram adquiridos da Sigma-Aldrich, Carlo Erba, Merck, Acros e Vetec.

3.2. Métodos

3.2.1. Síntese de partículas mesoporosas de sílica

Para a síntese das partículas de SBA-15, baseou-se na literatura com modificações (ZHAO et al., 1998). Inicialmente, extraiu-se o silício da cinza da casca de arroz (CCA), utilizando o método de lixiviação alcalina (MORI, 2003), para isso 6,0 g de NaOH e 8,0 g da CCA foram adicionados a um balão volumétrico contendo 80 mL de água destilada. A solução foi mantida em refluxo por 24 h a 70 °C, e após, filtrada a vácuo (Solução I). Em paralelo, preparou-se uma solução contendo 4,0 g do P-123 (agente direcionador), 120 mL de HCl e 30 mL de água destilada. A solução foi mantida sob agitação por 40 min, até a formação de uma solução homogênea (Solução II). Após, 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, transferiu-se a solução III para um frasco de vidro resistente à pressão, e o mesmo foi aquecido 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 a 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 obteve-se, 6,782 g da SBA- 15.

3.2.2. Funcionalização da SBA-15

Inicialmente, funcionalizou-se a SBA-15 através do método de funcionalização pós síntese. Para isto, utilizou-se o método de grafitização, 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 levada a refluxo a 150 °C por 24 h. Filtrou-se a solução a vácuo, e lavou-se o sólido com tolueno e diclorometano, e em seguida o material obtido foi seco no alto vácuo, obtendo um material impregnado com grupos amino (SBA-15/NH₂).

A funcionalização do SBA-15/NH₂ com rosa de bengala seguiu a metodologia utilizada por (MILETTO et al., 2020). Para isso 0,3g de SBA15-NH₂ foi suspenso em 50 mL de H₂O. Em seguida, 100 µL de uma solução de 3 mol L⁻¹ de RB em DMF foram adicionados junto com 100 µL de uma solução de 0,12 mol L⁻¹ de EDAC em água destilada. A reação foi agitada à temperatura ambiente no escuro por 4 h. O sólido resultante foi lavado 2x com água destilada, etanol e diclorometano. Para a síntese do SBA-15/EO a metodologia utilizada foi a mesma na síntese do SBA15-RB.

3.2.3. Fisissorção de nitrogênio

A fisissorção de nitrogênio (N₂) foi realizada para avaliar as propriedades texturais das partículas, utilizando o aparelho QuantaChrome Nova 2200e, a 77 K para as análises texturais da sílica, sendo o equipamento disponibilizado pelo laboratório LACFI - UFSC. Inicialmente, as amostras foram submetidas a um tratamento térmico por 3 horas a 300 °C e as isotermas foram realizadas à - 196°C. O tempo para equilíbrio térmico de cada ponto da isoterma foi de 400

segundos. A área superficial específica (AE) foi determinada utilizando-se os pontos de pressão relativa (p/p_0) de 0,05 até 0,30, aplicando o método BET (Brunauer-Emmett-Teller). A distribuição dos tamanhos de poros (DP) foi calculada pelo método de BJH (Barret-Joyner-Halenda), aplicado ao maior ponto de adsorção/dessorção da pressão relativa ($p/p_0 = 0,98$). A espessura da parede (EP) foi calculada através da diferença entre o parâmetro de cela unitária (a_0) e o diâmetro de poro.

3.2.4. Espectrofotometria de infravermelho (IV)

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 a 400 cm^{-1} , disponibilizado na Central de Análises do Departamento de Química.

3.2.5. Espectroscopia de Reflectância Difusa no Ultravioleta-Visível

Os espectros de reflectância difusa das sílicas mesoporosas nas regiões do ultravioleta e visível foram obtidos no equipamento Perkin Elmer, modelo Lambda 750, através de módulo acoplável, disponibilizado pelo laboratório de bioinorgânica e cristalografia (Labinc) do departamento de química da UFSC. Para a obtenção dos espectros, as amostras foram dispersas em pastilha de KBr espectroscópico.

3.2.6. Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em um modelo TGA-50 (Shimadzu, Tóquio, Japão). As análises foram feitas sob atmosfera inerte de N_2 (g), com taxa de aquecimento de 10 $^\circ\text{C min}^{-1}$ na faixa de 25 e 800 $^\circ\text{C}$. Os resultados foram tratados com o auxílio do software OriginPro[®] 9.0.

3.2.7. Análise elementar de CHN

As análises elementares foram realizadas em um equipamento CHNS/O modelo 2400 SeriesII (PerkinElmer, Massachusetts, USA) calibrado com padrão acetanilida, operando com gás de arraste hélio (grau 5.0), como gás de combustão oxigênio (grau 6.0), com temperatura de combustão de 925 °C e redução de 640 °C. As medidas foram realizadas na Central de Análises do Departamento de Química da UFSC.

3.2.8. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foi no equipamento JEOL JEM-2100, operando à 100 kV. As amostras foram preparadas a partir de uma pequena quantidade de SBA-15/NH₂ e 3 mL de etanol, posteriormente colocou-se em banho de ultrassom por 10 minutos para criar uma suspensão. Em seguida, gotejou-se poucas gotas dessa suspensão em grid de cobre e carbono, posteriormente deixou-se secar ao natural à temperatura ambiente. A análise foi realizada no Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina.

3.2.9. Estudo de lixiviação

Para o estudo de lixiviação foram preparadas soluções de 2 mL de água deionizada e 3 mg de SBA-15/RB e SBA-15/EO, separadamente essas foram mantidas sob agitação e alíquotas de 1 mL foram retiradas, centrifugadas e, posteriormente analisadas por espectroscopia de UV-vis (Varian, Cary 50) até atingir 27 h de análise. Após as medidas as alíquotas retiradas foram retornadas ao béquer.

3.2.10. Reações de foto-oxidação

Para a avaliação da atividade do fotocatalisador, foram realizados os seguintes testes de degradação do ácido úrico e do antibiótico axetilcefuroxima, esquematizados na **Tabela 4**.

Tabela 4 Condições experimentais das reações de foto-oxidações

	SBA-15/RB (mg)	SBA-15/EO (mg)	Água (mL)	Ác. Úrico (mol L ⁻¹)	Axetilcefuroxima* (μL)	DMSO (μL)	NaN ₃ (mol L ⁻¹)
1	3	-	5	1x10 ⁻³	-	-	-
2	-	3	5	1x10 ⁻³	-	-	-
3	3	-	5	-	10	-	-
4	-	3	5	-	10	-	-
5	3	-	5	-	10	-	6x10 ⁻³
6	3	-	4,89	-	10	100	-
7	-	3	5	-	10	-	6x10 ⁻³
8	-	3	4,89	-	10	100	-

* A concentração de axetilcefuroxima na cubeta é de 2,21 x10⁻⁵ mol L⁻¹.

- Os **testes 1 e 2** foram realizados para avaliar a foto-oxidação do ácido úrico na presença de SBA-15 funcionalizada com moléculas fotoativas.
- Os **testes 3 e 4** avaliaram a foto-oxidação da axetilcefuroxima na presença de SBA-15 funcionalizada com moléculas fotoativas.
- Nos **testes 5 e 6**, avaliou-se a formação de espécies reativas de oxigênio pelo sistema SBA-15/RB, frente a foto-oxidação do antibiótico axetilcefuroxima.
- Nos **testes 7 e 8**, avaliou-se a a formação de espécies reativas de oxigênio pelo sistema SBA-15/EO, frente a foto-oxidação do antibiótico axetilcefuroxima.

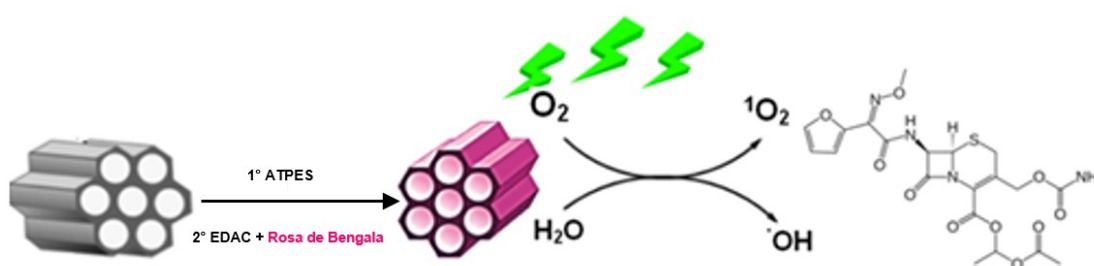
As soluções contendo os reagentes indicados na Tabela 01 foram colocadas sob agitação e iluminação por uma luz de LED verde. Alíquotas dessas soluções foram retiradas e medidas no espectrofotômetro UV-vis.

4. Resultados e Discussão

4.1. Síntese e Caracterização da sílica mesoporosa do tipo SBA-15 funcionalizada com moléculas fotoativas

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 36** está ilustrado o esquema de funcionalização com rosa de bengala.

Figura 36 Representação esquemática da obtenção da SBA-15 e SBA-15/RB.



A fim de obter informações sobre a funcionalização da nanopartícula de sílica pelos corantes, obtiveram-se os espectros das amostras sólidas na região do UV-vis. Na **figura 37** é possível observar os espectros da rosa de bengala pura e da SBA-15/RB a fim de comparação. A rosa de bengala mostrou uma banda mais intensa em 558 nm e um ombro em 523 nm, característicos da molécula (LUDVÍKOVÁ et al., 2016; PÉREZ-LAGUNA et al.,

2017). Para a SBA-15/RB observou-se uma banda alargada em 522 nm que é característica do rosa de bengala, indicando a funcionalização da sílica com a molécula fotoativa. De maneira similar, para a SBA-15/EO, observou-se no espectro de absorção (**Figura 38**) uma banda com absorção máxima em 514 nm, e essa banda de absorção máxima é atribuído na literatura a banda característica da eosina y (HOSSAIN et al., 2016; MAYANI; MAYANI; KIM, 2017), indicando a funcionalização do SBA-15 pelo corante eosina Y.

Figura 37 Espectros eletrônicos da Rosa de bengala pura e da SBA-15/RB.

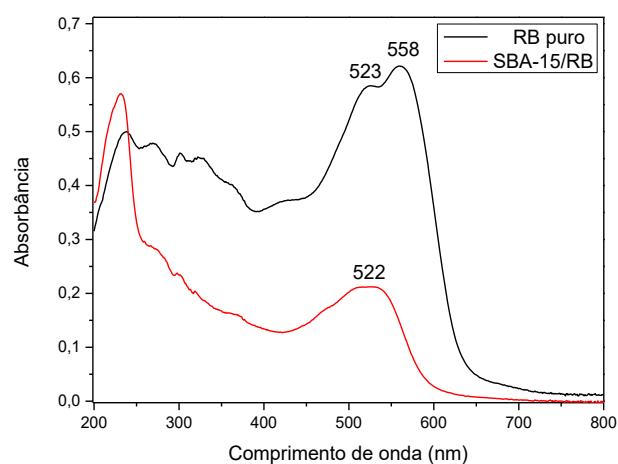
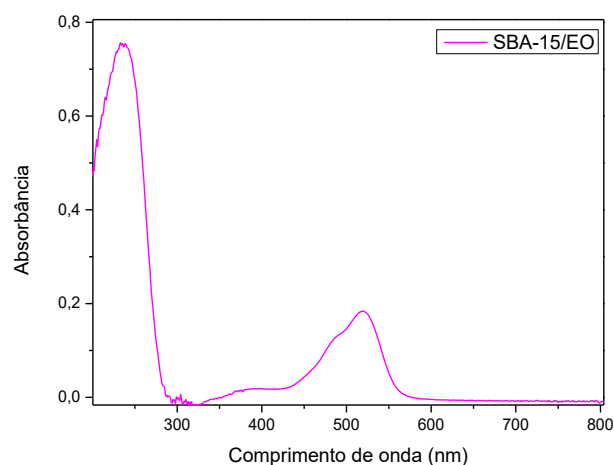
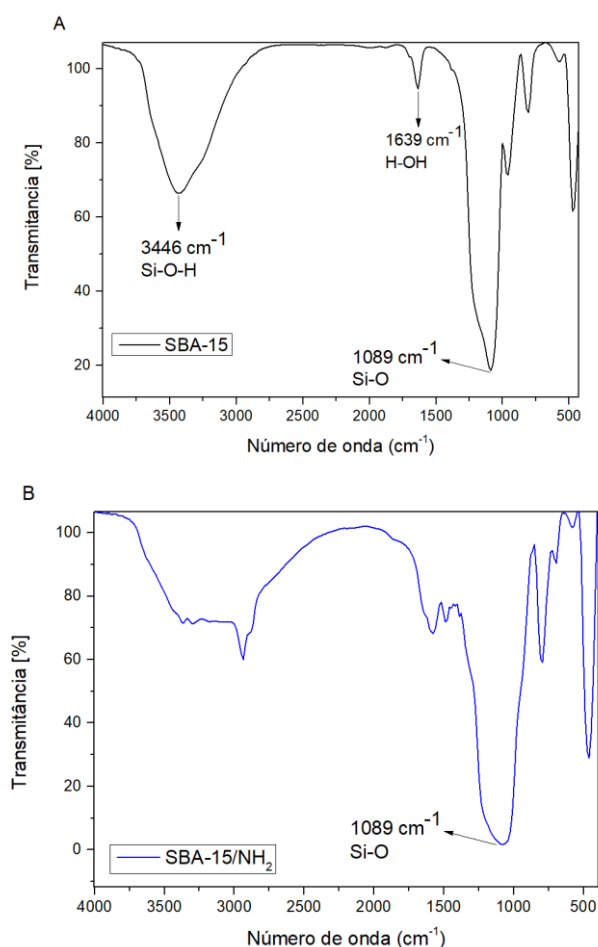


Figura 38 Espectro eletrônico na região do UV-vis para a SBA-15/EO.



Após a síntese da SBA-15 foi realizado o experimento de espectroscopia de infravermelho com objetivo de identificar bandas características de sílica. Os espectros de FT-IR para as amostras de SBA-15 foram registrados na região de 4000-400 cm^{-1} (**Figura 39A**). Para a SBA-15, bandas características foram observadas em 3446, 1639, 1089, 964, 820, 576 e 470 cm^{-1} , em concordância com resultados da literatura (GANJI et al., 2013). A banda larga em 3446 cm^{-1} é associada ao estiramento de hidroxila (ligada a hidrogênio) para silanol Si-O-H e as hidroxilas de água, enquanto a banda em 1639 cm^{-1} é decorrente da flexão de água H-OH. A banda mais intensa em 1089 cm^{-1} é resultante da vibração de estiramento interno do Si-O-Si da banda assimétrica do SiO_4 , enquanto a banda de estiramento simétrico ocorre em 820 cm^{-1} (M. SHAWKY et al., 2016). Em adição, as bandas em 470 e 964 cm^{-1} são devido a vibração de deformação angular Si-O e do alongamento da ligação Si-O de grupos Si-OH de superfície, respectivamente. O espectro de infravermelho para SBA15-NH₂ é mostrado na **figura 39B**. As bandas características da SBA-15 foram observadas próximo a 3500, 1584, 1097, 801, 573, e 467 cm^{-1} . Bandas adicionais foram observadas para SBA-15/NH₂ em 2935, 2878, 1489 e 694 cm^{-1} . As bandas em 2935 e 2878 cm^{-1} para SBA-15/NH₂ são associadas aos estiramentos CH dos grupos -CH₂, enquanto a banda em 1489 cm^{-1} e 694 cm^{-1} são devido a frequência de estiramento do NH₃⁺ e vibrações de flexão N-H, respectivamente (ANBU ANJUGAM VANDARKUZHALI et al., 2020). Em adição, para a SBA-15/NH₂ observou-se o alargamento da banda em torno de 3500 cm^{-1} , devido à sobreposição dos grupos silanol (Si-OH) e amina (-NH₂) com ligações de hidrogênio reticuladas.

Figura 39 Espectros de infravermelho para A) SBA-15 e B) SBA-15/NH₂.

Na **Figura 40** podemos observar os espectros de infravermelho de SBA-15/NH₂ e SBA-15/RB. As alterações sutis nos espectros de infravermelho são um indicativo da pequena funcionalização com rosa de bengala em relação ao suporte de sílica. Dentre as alterações observadas com a funcionalização é a diminuição da banda em 701 cm⁻¹ devido a flexão N-H, com a formação da amida secundária, e o aumento da intensidade das bandas em 473 e 800 cm⁻¹, que podem ser devido a sobreposição com os estiramentos C-I e C-Cl, respectivamente. Além disso, observou-se uma diminuição da largura da banda de 3000-3500 cm⁻¹, e a banda da sílica funcionalizada foi em 3400 cm⁻¹, característica de amidas (PAVIA, 2015). O acoplamento covalente entre a RB e a sílica funcionalizada com -NH₂ foi confirmado pela presença da banda em torno de 1350 cm⁻¹ devido ao modo de alongamento C-N da amida e pela banda em 1640 cm⁻¹ devido ao alongamento C=O da amida (MENDOZA et al., 2018). Os espectros do infravermelho da SBA-15/EO e da SBA-15/NH₂ são

mostrados na **Figura 41**. Pode-se observar o aparecimento de uma banda em torno de $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ que é característica de C=O de amida, indicando a funcionalização da sílica com EO, além do aumento da banda intensidade em 473 e 575 cm^{-1} , que podem ser devido a sobreposição com os estiramentos C-Br.

Figura 40 Espectros de infravermelho para as partículas de SBA-15 funcionalizadas, SBA-15/NH₂ e SBA-15/RB.

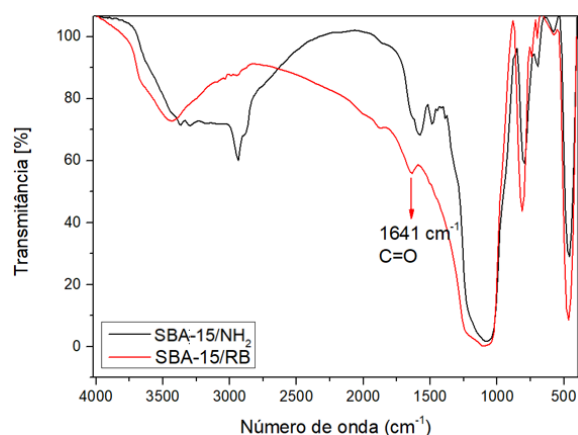
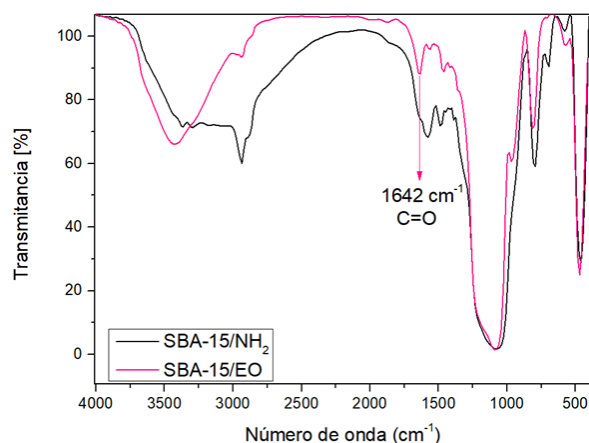


Figura 41 Espectroscopia de infravermelho de SBA-15/NH₂ e SBA-15/EO.



4.2. Análise termogravimétrica (TGA)

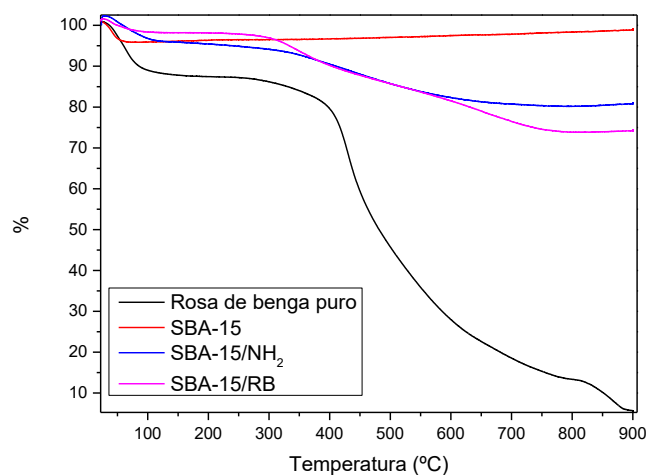
As análises termogravimétricas foram realizadas com o objetivo de avaliar a estabilidade térmica dos materiais obtidos, e determinar a quantidade de matéria orgânica degradada com o aumento da temperatura, e com auxílio de outras análises determinar a funcionalização de cada partícula de SBA-15.

Na **Figura 42** é possível observar o TGA da SBA-15 e da Rosa de bengala livres, assim como para as partículas de sílica funcionalizadas com APTES (SBA-15/NH₂) e com Rosa de bengala (SBA-15/RB). Para a SBA-15 tem-se uma perda de massa abaixo de 100 °C, que pode indicar perda de água. Para a SBA-15/NH₂ (azul), há diminuição da massa referente a perda de água até 108 °C, e outra região de perda de massa entre 280 °C e 755 °C indicando a perda matéria orgânica, proveniente do ATPES, indicando que houve a funcionalização do SBA-15.

Para a Rosa de bengala pura (curva em preto), observou-se a perda de massa até 100 °C, decorrente da evaporação das moléculas de água, e a perda de massa na região que vai de 320 a 820 °C, referente perda de matéria orgânica. Para as partículas de SBA-15/RB (curva rosa), a perda de massa iniciou-se a partir de 300 °C até 765 °C. A região inicial de perda de massa está em concordância com a observada para as partículas de SBA-15/NH₂, enquanto a temperatura final está em concordância com a amostra de rosa de bengala.

A porcentagem de massa perdida foi avaliada para cada amostra, indicando que as partículas de SBA-15 continham 2% de massa de água, enquanto para a SBA-15/NH₂, encontrou-se 18% de matéria orgânica oriunda da funcionalização com ATPES. Em adição, para as partículas de SBA-15/RB em torno de 25% de sua massa corresponde a matéria orgânica oriunda da funcionalização com ATPES e rosa de bengala.

Figura 42 Análises termogravimétricas da rosa de bengala pura, e das partículas de SBA-15, SBA-15/NH₂ e SBA-15/RB.



4.3. Análise elementar (CHN)

Após a determinação da porcentagem de matéria orgânica de cada uma das MSN funcionalizadas, realizou-se uma análise elementar para determinar a porcentagem de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) nas amostras, a fim de determinar o grau de funcionalização de cada uma das partículas de SBA-15. As porcentagens de C, N e H determinadas experimentalmente são mostradas na Tabela 8. Para calcular as porcentagens teóricas de carbono, nitrogênio e hidrogênio nas partículas, propuseram-se estruturas com possíveis funcionalizações para as partículas de sílica. Na **Figura 43** é possível observar a estrutura proposta para a SBA-15/NH₂, e na **Figura 44**, SBA-15/RB e SBA-15/EO. Nestas estruturas, considerou-se que apenas um grupo hidróxido da partícula de sílica ligou-se ao ATPES, e deste modo apenas um grupo etóxi foi substituído. Já para a funcionalização subsequente com os corantes, foi proposto que 33% dos grupos amino foram funcionalizados, e formaram amidas com o respectivo corante. As porcentagens de C, N, e H calculadas foram próximas das obtidas experimentalmente, sugerindo que a funcionalização segue as estruturas propostas.

Tabela 5 Porcentagens experimental e teórica de carbono, nitrogênio e hidrogênio.

	C (%)	H (%)	N (%)
Experimental			
SBA15	0,26	0,24	---
SBA15-NH₂	12,56	3,34	4,59
SBA15-RB	12,92	1,99	2,10
SBA15-EO	5,44	1,74	0,62
Teórico			
SBA15-NH₂	13,5	0,96	2,25
SBA15-RB	10,66	0,45	0,91
SBA15-EO	3,00	0,30	0,49

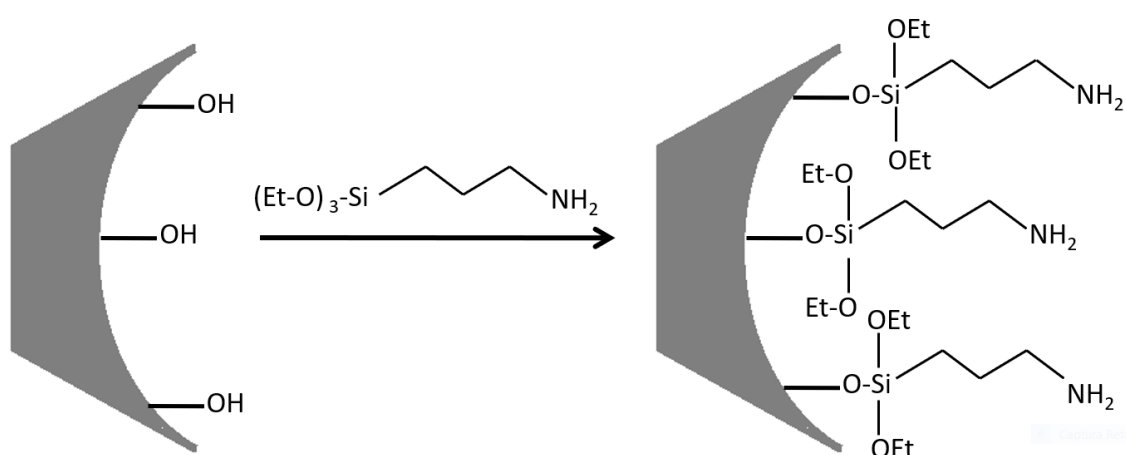
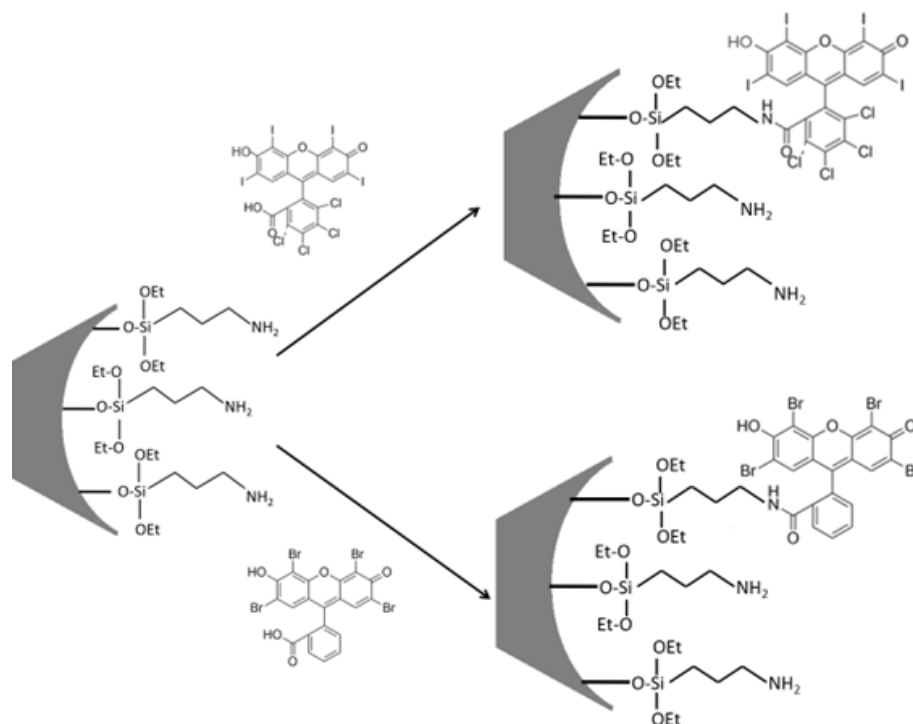
Figura 43 Estrutura proposta para a funcionalização do SBA-15 em SBA-15/NH₂.

Figura 44 Estrutura proposta para a funcionalização do SBA-15/NH₂ com rosa de bengala originando o SBA-15/RB e com eosina-y originando SBA-15/EO.



Quando se analisa a relação entre a SBA15-NH₂/SBA15-funcionalizados (**Tabela 6**) pode-se observar que para o SBA15-NH₂/SBA15-RB a quantidade de carbono é 1 x maior, indicando que houve boa funcionalização com o corante rosa de bengala. Já para SBA15-NH₂/SBA15-EO essa relação é apenas 0,43 maior indicando menor funcionalização com o corante eosina Y.

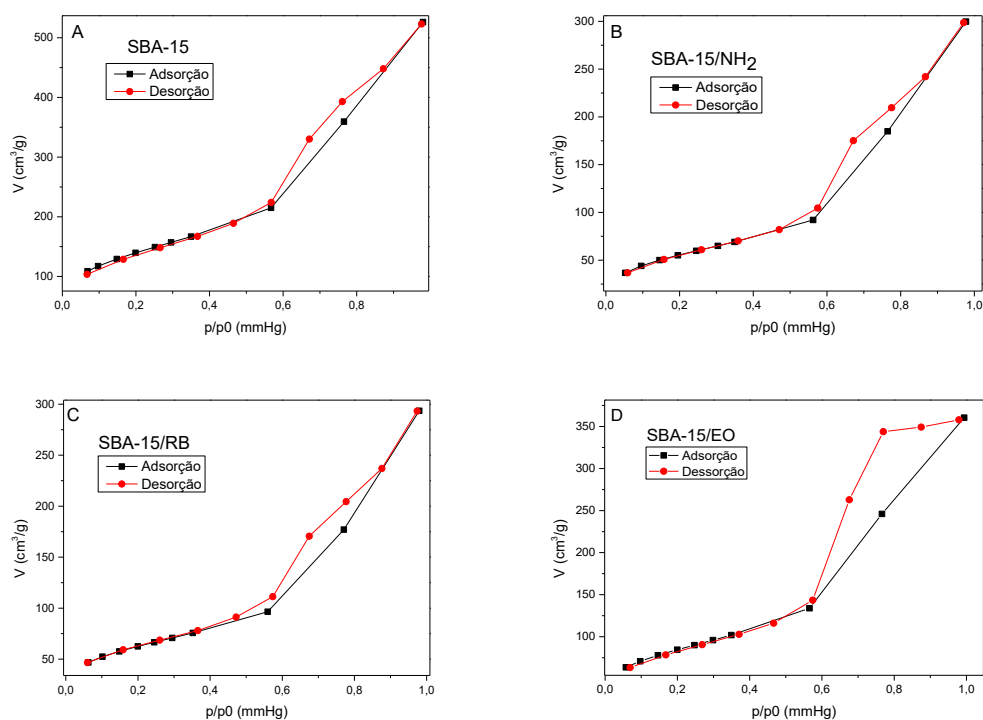
Tabela 6 Relação entre as SBA-15/NH₂ / SBA-15/Funcionalizados.

	C	H	N
SBA-15/RB / SBA-15/NH₂	0,92	0,59	0,46
SBA-15/EO / SBA-15/NH₂	0,43	0,53	0,13

4.4. Fisiossorção de Nitrogênio

A análise de fisiossorção de N_2 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 45** apresenta as isotermas obtidas através da fisiossorção de N_2 de todas as partículas sintetizadas.

Figura 45 Isotermas de fisiossorção de nitrogênio para SBA-15, SBA-15/NH₂, SBA15/RB e SBA-15/EO.



O loop de histerese entre $0,5 < p/p_0 < 0,9$ indicando características da amostra de geometria de gargalo foi observado na figura 46 A, B e C, indicando que essas partículas apresentam isoterma do tipo IV e histerese tipo H1, confirmando a formação da estrutura bidimensional de poros cilíndricos mesoporosos bem definidos (RAJABI; FAYYAZ; LUQUE, 2017). A figura 46 D apresentou linhas laterais quase verticais e paralelas típico de histerese tipo H2, indicando que com a funcionalização de eosina gerou aglomerados de partículas semelhante a bastonetes, uniformes em matriz muito regular (SACRAMENTO et al., 2019). Além das isotermas, os valores de área

específica, volume e diâmetros dos poros, também foram obtidos nesta análise e estão apresentados na **Tabela 7**.

Tabela 7 Propriedades texturais da SBA-15, SBA-15/NH₂, SBA15/RB e SBA-15/EO.

	Área superficial (m ² g ⁻¹)	Volume de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diâmetro de poro (nm)
SBA-15	408,214	0,758	5,609
SBA-15/NH₂	242,981	0,475	5,659
SBA-15/RB	226,046	0,445	5,683
SBA-15/EO	358,100	0,577	2,849

Quando compara-se os valores obtidos experimentalmente de área superficial, volume de poro e diâmetro de poro do SBA-15 com os valores reportados na literatura pode-se concluir que os resultados são bem satisfatório e encontram-se de acordo com a literatura (GHORBANI-CHOGHAMARANI; AGHAVANDI; MOHAMMADI, 2021; KHANH NGUYEN et al., 2020; RAJABI; FAYYAZ; LUQUE, 2017). Com o auxílio da tabela 7 é possível observar que tanto a área superficial quanto o volume de poro diminuem com o aumento do tamanho da molécula que o SBA-15 é funcionalizada. Indicado que a superfície e os poros da nanopartícula de sílica estão sendo preenchidos com os grupos funcionalizadores. É possível observar uma diminuição menos acentuada da área superficial e do volume de poro para a SBA-15/EO quando comparados com as outras partículas funcionalizadas, esse pode ser um indicativo de que houve uma menor funcionalização com a eosina y.

4.5. Tamanho hidrodinâmico das partículas mesoporosas

O tamanho hidrodinâmico das partículas mesoporosas de sílica pura e funcionalizadas foram medidos com objetivo de observar o aumento do tamanho das partículas em função da funcionalização. A **Tabela 8** traz os

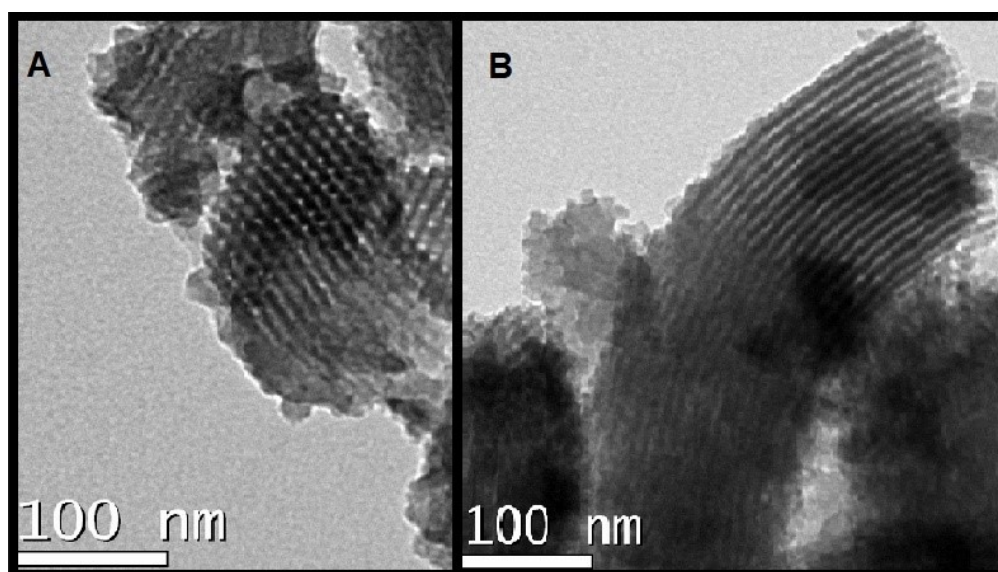
valores de tamanho médio das partículas, que variaram entre 70 e 500 nm. De maneira geral, a funcionalização aumentou o diâmetro médio das partículas.

Tabela 8 Diâmetro hidrodinâmico das partículas mesoporosas.

	Tamanho (nm)
SBA15	76
SBA15-NH2	159
SBA15-RB	296
SBA15-EO	451

4.6. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

Com o objetivo de obter informações relacionadas à morfologia do material obtido, foi realizada a análise de microscopia de transmissão eletrônica. Na **Figura 46** é ilustrada a imagem obtida na análise da sílica funcionalizada com amina (SBA-15/NH₂), evidenciando a formação de poros com diâmetro médio de $4,28 \pm 0,77$ nm (**Figura 46A**). Adicionalmente, observaram-se grandes domínios semelhantes a tiras altamente ordenadas (**Figura 46B**), confirmando o arranjo hexagonal bidimensional de canais unidimensionais com tamanho uniforme (HUANG et al., 2012).

Figura 46 Microscopia de transmissão eletrônica (TEM) do SBA-15/NH₂

4.7. Investigação da lixiviação das moléculas fotoativas

As análises de lixiviação foram realizadas com auxílio da espectroscopia de UV-Vis com o objetivo de avaliar a formação de ligação covalente do corante rosa de bengala e eosina Y com a SBA15, os resultados podem ser observados na **Figura 47** e **Figura 48**, respectivamente.

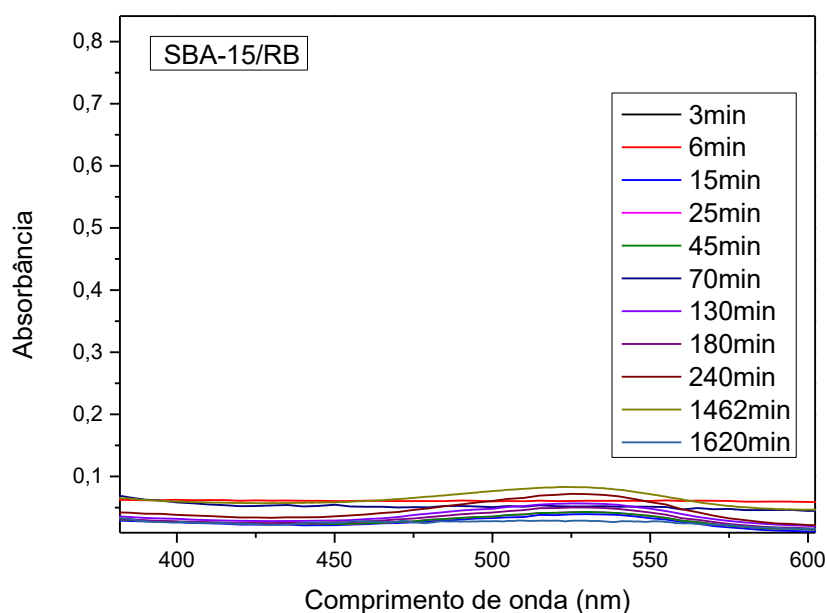
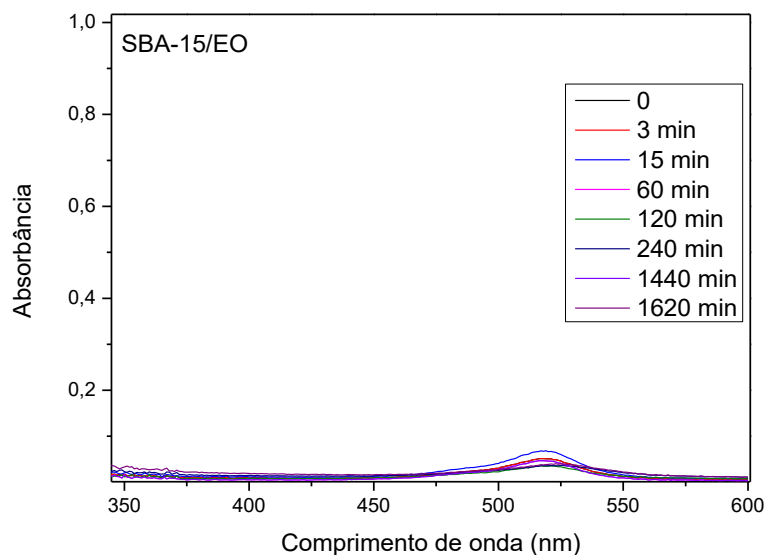
Figura 47 Espectro de absorvância de UV-Vis para SBA-15/RB no experimento de lixiviação.

Figura 48 Espectro de absorvância para SBA-15/EO no experimento de lixiviação.



A liberação do rosa de bengala e da eosina foi observada através do aumento da intensidade da absorvância em torno de 525 nm podemos observar que a variação na intensidade da absorvância não variou de modo significativo. As pequenas alterações observadas, principalmente para a EO, podem ser explicadas uma vez que pequenas partículas de SBA15-RB e SBA15-EO podem ter ficado dispersas no sobrenadante após a centrifugação. Deste modo, pode-se concluir que tanto o rosa de bengala quanto a eosina y estão fortemente ligadas a SBA-15, possibilitando a aplicação desses materiais como fotocatalisadores para degradação de poluentes emergentes.

4.8. Aplicações de SBA-15/RB e SBA-15/EO como fotocatalisador

Após a síntese e caracterização das partículas de SBA15-RB e SBA15-EO, as mesmas foram aplicadas para fotodegradação de moléculas orgânicas. Inicialmente foi avaliado o efeito fotocatalítico das partículas frente a sonda ácido úrico, e a fotodegradação de um antibiótico. Os resultados são discutidos a seguir.

4.8.1. Fotodegradação do ácido úrico

A foto-oxidação do ácido úrico por SBA15/RB e SBA15/EO foram observadas através da diminuição de máxima absorção do ácido úrico em 285 nm. Na **Figura 49** pode-se observar o espectro de degradação do ácido úrico por SBA-15/EO na presença de luz e na **Figura 50** é possível observar o decaimento da absorbância em 285 nm em função do tempo de reação. Analisando as **Figura 49 e 50** podemos concluir que a SBA15-EO promoveu a foto-oxidação efetiva do ácido úrico, quando há irradiação de luz (laser verde 530 nm) e na ausência de luz não há foto-oxidação (não mostrado), sendo assim, fica claro que há a formação de espécies reativas de oxigênio que promovem a reação. A cinética de degradação do ácido úrico foi ajustada a um modelo de primeira-ordem e a constante de velocidade foi $0,016 \text{ min}^{-1}$.

Figura 49 Espectro de degradação do ácido úrico ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$) por SBA-15/EO na presença de luz verde com $\lambda = 530 \text{ nm}$.

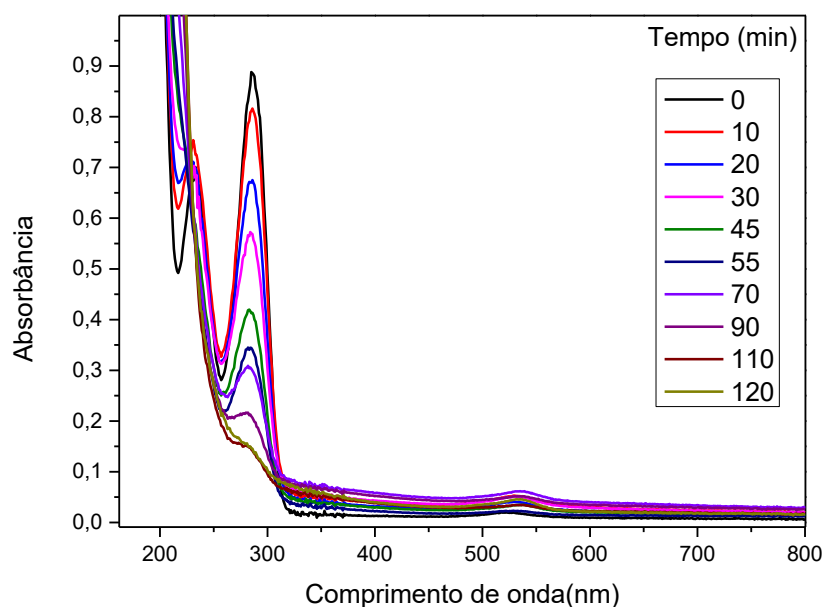
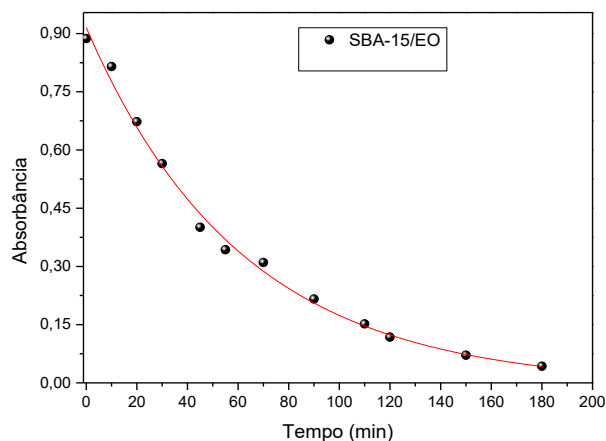
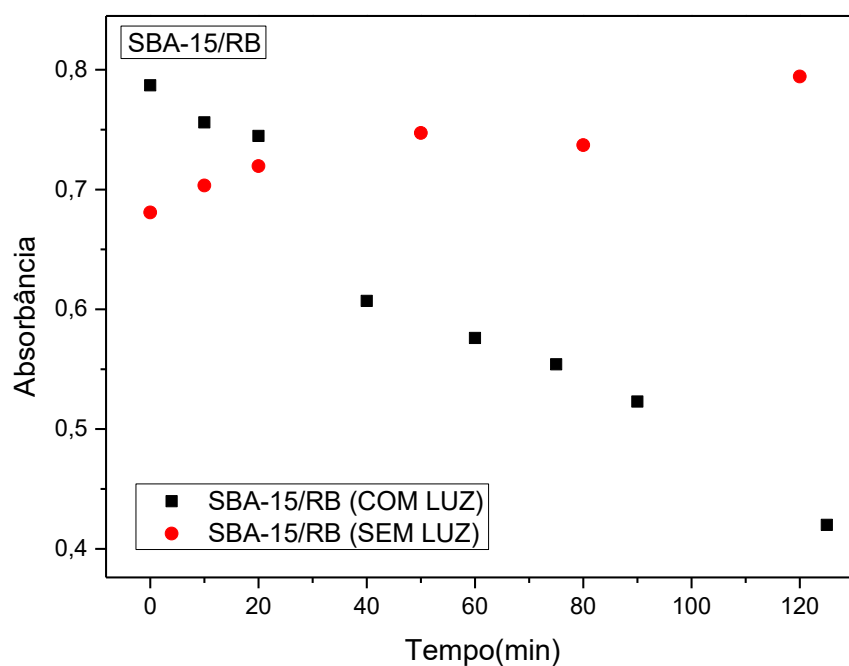


Figura 50 Cinética de degradação do ácido úrico ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$) por SBA-15/EO na presença de luz verde com $\lambda = 530 \text{ nm}$.



Posteriormente, avaliou-se a foto-oxidação do ácido úrico na presença de SBA15-RB, na ausência e presença de luz, como pode ser observado na **Figura 51**. Observa-se que na presença de luz a SBA15-RB promoveu a foto-oxidação efetiva do ácido úrico, e constante de velocidade de fotodegradação de $0,00562 \text{ min}^{-1}$.

Figura 51 Cinéticas de degradação do ácido úrico ($0,001 \text{ mol L}^{-1}$) por SBA-15/RB na presença de luz verde com $\lambda = 530 \text{ nm}$.

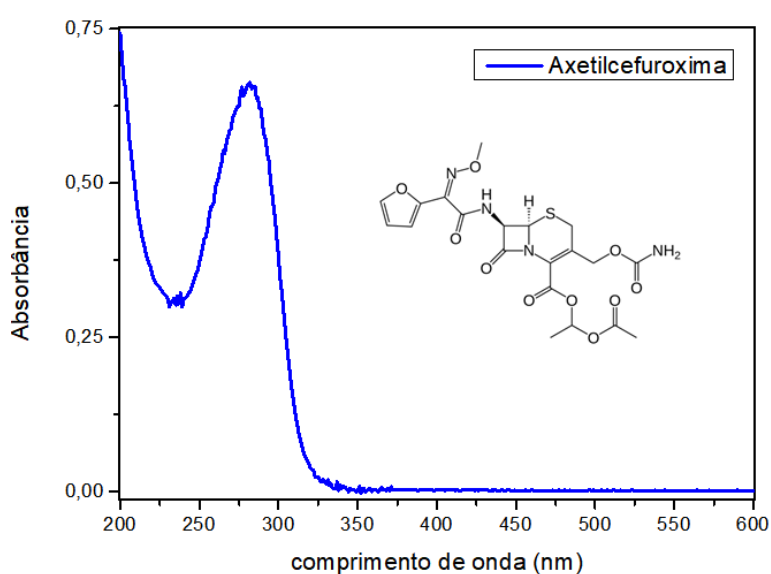


A partir desses resultados, os quais mostraram a formação de espécies foto-oxidantes, essas partículas foram aplicadas para foto-oxidação do antibiótico axetilcefuroxima.

4.8.2. Estudo de fotodegradação do fármaco Axetilcefuroxima

A axetilcefuroxima é o princípio ativo presente em diversos fármacos antibióticos que são comumente utilizados para tratar infecções na garganta. A axetilcefuroxima utilizada no presente estudo foi extraída de um comprimido de fármaco Mefex contendo 500 mg de axetilcefuroxima o comprimido foi macerado e a axetilcefuroxima foi extraída com álcool etílico. O produto extraído foi identificado através da espectroscopia de UV-vis (**Figura 52**). O comprimento de onda de absorbância máxima da axetilcefuroxima foi observado 290 nm e é característico da axetilcefuroxima. Utilizou-se o coeficiente de absorvidade molar do fármaco ($4,6 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) (BINTE AMIR; HOSSAIN; MAZID, 2013) para determinar a concentração da amostra.

Figura 52 Espectro de absorbância da axetilcefuroxima extraída em etanol, e estrutura do fármaco.



A reação de foto-oxidação da acetilcefuroxima foi acompanhada por UV-vis, pela diminuição da intensidade da banda em 390 nm ou pelo aumento da banda em 245 nm. Os espectros de absorbância da foto-oxidação da acetilcefuroxima por SBA-15/EO na ausência e presença de luz é observado na **Figura 53**. Analisando a **Figura 53**, podemos observar que na ausência de luz não houve mudança na intensidade da banda em 290 nm, porém na presença de luz houve uma diminuição da intensidade da banda de 290 nm com o aumento do tempo de incidência de luz sobre a reação, por isso podemos concluir que a SBA-15/EO é um sistema que gera espécies reativas de oxigênio. A constante de velocidade de fotodegradação foi de $0,00938 \text{ min}^{-1}$.

Figura 53 Espectros de absorbância da acetilcefuroxima ($2,21 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) com 3mg SBA-15/EO A) na presença de luz e B) na ausência de luz verde de $\lambda=530 \text{ nm}$.

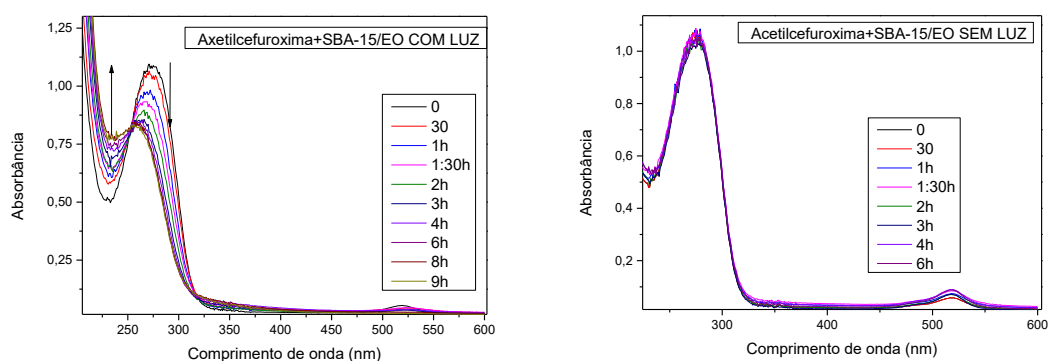
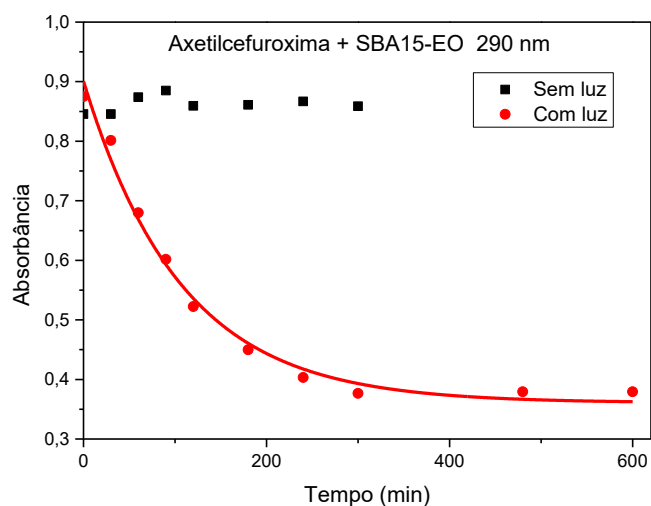
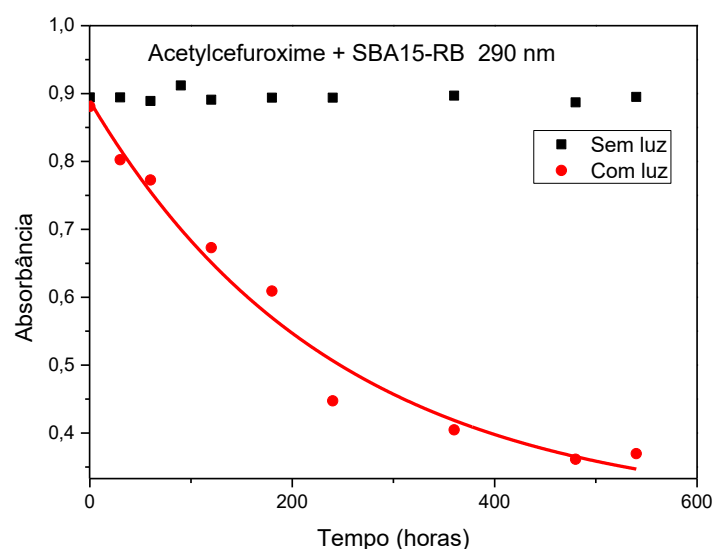


Figura 54 Cinética de fotodegradação da acetilcefuroxima ($2,21 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) com 3mg SBA-15/EO na presença e na ausência luz verde de $\lambda=530 \text{ nm}$.



A foto-oxidação da acetilcefuroxima também foi realizada pelas partículas de SBA-15/RB na ausência e presença de luz verde. Os espectros podem ser observados nos anexos **A6** e **A7**, respectivamente. Na **Figura 55** podemos observar que o perfil de foto-oxidação da SBA-15/RB foi similar ao perfil de degradação catalisado por SBA-15/EO, mostrando que esse sistema promove a foto-oxidação apenas na presença de luz. Porém, a SBA15-EO promoveu a oxidação em pouco mais de 4 horas e a SBA15-RB promoveu a foto-oxidação em pouco mais de 6h e 30 min, e constante de velocidade de degradação de $0,00415 \text{ min}^{-1}$. Surge o interesse em determinar as espécies reativas que cada uma dessas partículas produz de modo principal.

Figura 55 Cinéticas de fotodegradação da acetilcefuroxima ($2,21 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) com 3 mg SBA-15/RB na presença e na ausência luz verde de $\lambda=530 \text{ nm}$.



4.8.3. Determinação das espécies reativas de oxigênio e mecanismo de foto-oxidação

Para determinar o tipo de espécie reativa de oxigênio que cada uma das SBA15 sintetizadas produz quando irradiadas por luz, foi realizado o estudo de supressão de espécies reativas de oxigênio. Utilizou-se azida de sódio e DMSO para avaliar a produção de $^1\text{O}_2$ e $\cdot\text{OH}$, respectivamente. Os resultados experimentais podem ser observados na **Figura 56**. As cinéticas foram

ajustadas a um modelo de primeira ordem e as constantes de velocidade são mostradas na Tabela 9. Observa-se que tanto para a SBA-15/EO quanto para a SBA-15/RB a foto-oxidação da acetilcefuroxima, a presença de azida diminui significativamente a velocidade da reação. A azida é conhecida por ser um forte supressor de $^1\text{O}_2$ (LI et al., 2001), e por isso a diminuição da foto-oxidação na presença de azida é um indicativo que o mecanismo de fotodegradação envolve $^1\text{O}_2$. Em adição, a presença de DMSO, supressor de $\bullet\text{OH}$, levou a diminuição da constante de velocidade de foto-oxidação na presença de SBA-15/EO, contudo, alterações não foram observadas para SBA-15/RB. Esse resultado é coerente com dados da literatura que mostram a rosa de bengala gera principalmente oxigênio singlete como espécie reativa, com um rendimento quântico de oxigênio singlete de $\Phi_{\Delta} = 0,76$ (TURBAY et al., 2014), enquanto a eosina tem um rendimento quântico de oxigênio singlete de $\Phi_{\Delta} = 0,57$ (LUTKUS; RICKENBACH; MCCORMICK, 2019), e conhecidamente gera outras espécies radicalares, que podem atuar em processos fotorredox (RAVELLI; FAGNONI, 2012; RITU et al., 2021; TAMBE; ROHOKALE; KSHIRSAGAR, 2018).

Figura 56 Cinéticas de fotodegradação da acetilcefuroxima ($2,21 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$) com 3mg de partícula funcionalizada na presença e na ausência luz verde de $\lambda = 530 \text{ nm}$. A) SBA-15/EO com azida de sódio, B) SBA-15/EO com DMSO, C) SBA-15/RB com azida de sódio e D) SBA-15/RB com DMSO.

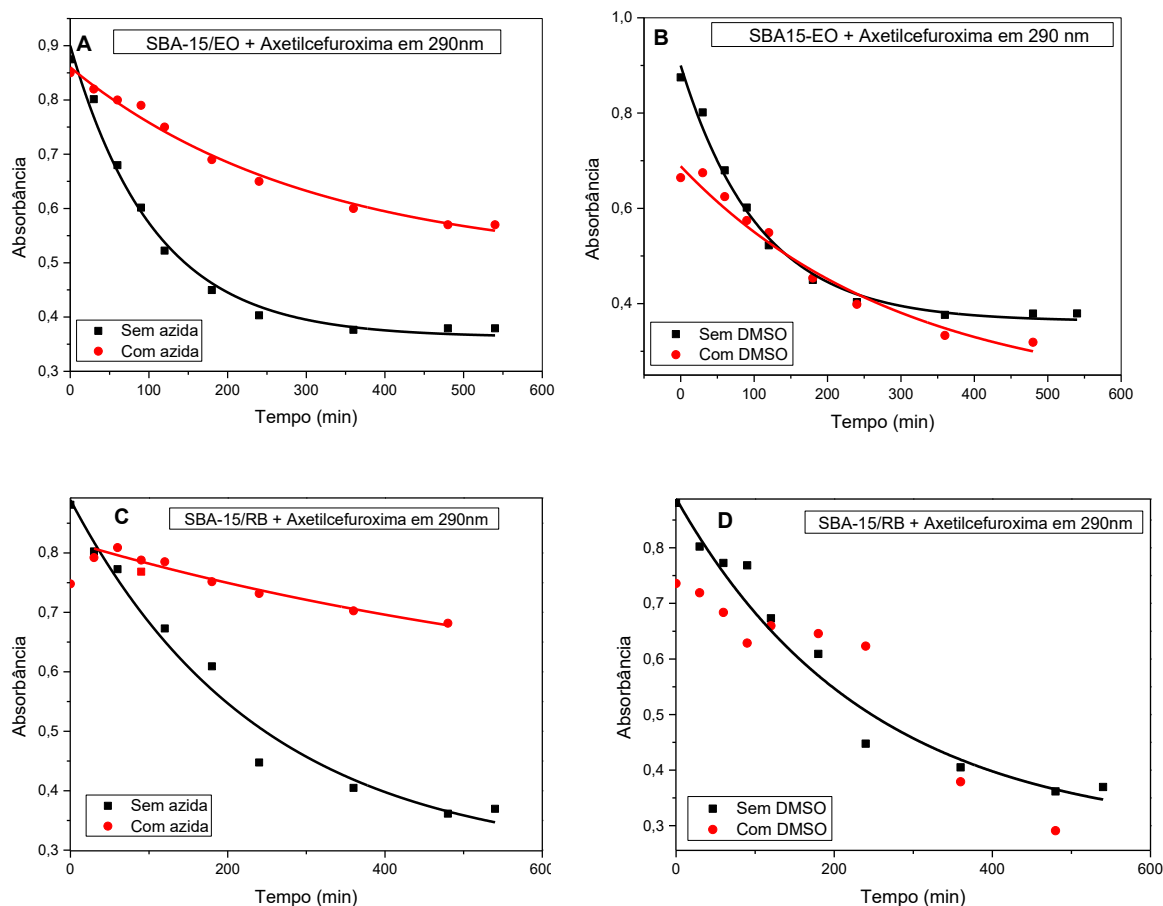
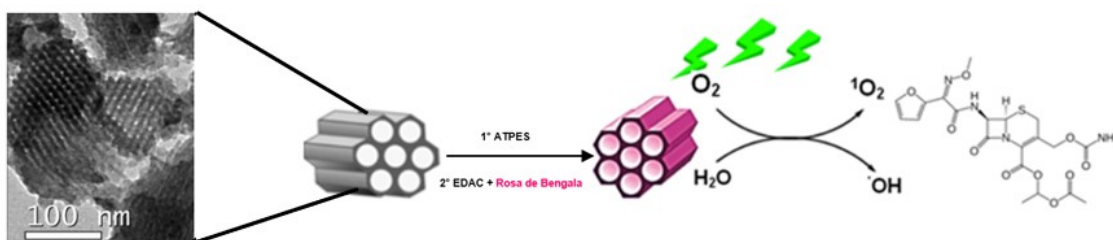


Tabela 9 Constantes de velocidade para a fotodegradação da acetilcefuroxima na ausência e presença de azida de sódio e DMSO, $\lambda_{\text{exc}} = 530 \text{ nm}$.

	$k \text{ (} 10^{-3} \text{ min}^{-1}\text{)}$	
	EO	RB
Sem aditivos	$9,36 \pm 0,83$	$4,15 \pm 0,96$
Com Azida	$3,54 \pm 0,47$	$1,30 \pm 0,55$
Com DMSO	$3,33 \pm 0,91$	--

O mecanismo geral de fotooxidação da axecilcefuroxima pode ser visto no **Esquema 4**. Os resultados obtidos, possibilita concluir que as partículas de SBA-15/EO e SBA-15/RB são ótimas alternativas para degradação de poluentes emergentes, uma vez que se mostrou efetivo frente a foto-oxidação do antibiótico axetilcefuroxima.

Esquema 4 Esquema de degradação da axecilcefuroxima.



5. CONSIDERAÇÕES

Partículas mesoporosas de sílica funcionalizadas com rosa de bengala e eosina Y, SBA-15/RB e SBA-15/EO, respectivamente, foram sintetizadas e caracterizadas, o resultado desta caracterização evidenciou a formação de arranjo hexagonal bidimensional de canais unidimensionais com tamanho uniforme de partículas, com diâmetro médio de poro de 2,9 nm para o SBA-15/EO e 5,7 nm para SBA-15/RB. A funcionalização efetiva com os respectivos corantes foi comprovada por UV-Vis, infravermelho e estudos de lixiviação. A aplicação dessas partículas mesoporosas foi observada em reações de foto-oxidação da sonda ácido úrico e do antibiótico axetilcefuroxima. Ambas as partículas SBA-15/RB e SBA-15/EO quando irradiadas com laser verde de 530 nm mostraram-se eficientes fotocatalisadores. A investigação das espécies reativas de oxigênio envolvidas na fotodegradação mostraram que o mecanismo de foto-oxidação envolve principalmente oxigênio singlete como espécie oxidante, e no caso da SBA-15/EO o radical $\bullet\text{OH}$ também participa do mecanismo oxidativo. Desde modo, conclui-se que tanto o SBA-15/EO e SBA-15/RB são excelentes alternativas para degradação de antibióticos e poluentes emergentes.

REFERÊNCIAS

ABEDANZADEH, S. et al. Nanozymes: Supramolecular perspective. **Biochemical Engineering Journal**, v. 183, p. 108463, jun. 2022.

ACHARJEE, A. et al. Mixed anionic-nonionic micelle catalysed oxidation of aliphatic alcohol in aqueous medium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 303, p. 112655, abr. 2020.

ALI, A. et al. Conductometric and tensiometric studies on the mixed micellar systems of surface-active ionic liquid and cationic surfactants in aqueous medium. **Journal of Molecular Liquids**, v. 223, p. 589–602, nov. 2016.

ALVES, A. et al. Human biomonitoring of emerging pollutants through non-invasive matrices: state of the art and future potential. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 406, n. 17, p. 4063–4088, jul. 2014.

ANBU ANJUGAM VANDARKUZHALI, S. et al. Fine Copper Nanoparticles on Amine Functionalized SBA-15 as an Effective Catalyst for Mannich Reaction and Dye Reduction. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 2, p. 359–368, fev. 2020.

ANDREI, G. ȘERBAN; ANDREI, B. F.; ROXANA, P. R. Imidazole Derivatives and their Antibacterial Activity - A Mini-Review. **Mini-Reviews in Medicinal Chemistry**, v. 21, n. 11, p. 1380–1392, 30 jun. 2021.

ANOARDI, L.; FORNASIER, R.; TONELLATO, U. Functional micellar catalysis. Part 4. Catalysis of activated ester hydrolysis by surfactant systems as chymotrypsin models. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 2, p. 260, 1981a.

ANOARDI, L.; FORNASIER, R.; TONELLATO, U. Functional micellar catalysis. Part 4. Catalysis of activated ester hydrolysis by surfactant systems as chymotrypsin models. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 2, p. 260, 1981b.

AVOURIS, P.; GELBART, W. M.; EL-SAYED, M. A. Nonradiative electronic relaxation under collision-free conditions. **Chemical Reviews**, v. 77, n. 6, p. 793–833, dez. 1977.

AYANKOJO, A. G. et al. Advances in Detection of Antibiotic Pollutants in Aqueous Media Using Molecular Imprinting Technique—A Review. **Biosensors**, v. 12, n. 7, p. 441, 23 jun. 2022.

BAGHERI, A. Comparison of the interaction between propranolol hydrochloride (PPL) with anionic surfactant and cationic surface active ionic liquid in micellar phase. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 615, p. 126183, abr. 2021.

BAI, G.; LOPES, A.; BASTOS, M. Thermodynamics of micellization of alkylimidazolium surfactants in aqueous solution. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 10, p. 1509–1516, out. 2008a.

BAI, G.; LOPES, A.; BASTOS, M. Thermodynamics of micellization of alkylimidazolium surfactants in aqueous solution. **The Journal of Chemical Thermodynamics**, v. 40, n. 10, p. 1509–1516, out. 2008b.

BAINS, G.; PATEL, A. B.; NARAYANASWAMI, V. Pyrene: A Probe to Study Protein Conformation and Conformational Changes. **Molecules**, v. 16, n. 9, p. 7909–7935, 14 set. 2011.

BAKSHI, M. S.; KAUR, G. Mixed micelles of series of monomeric and dimeric cationic, zwitterionic, and unequal twin-tail cationic surfactants with sugar surfactants: A fluorescence study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, n. 2, p. 551–559, set. 2005a.

BAKSHI, M. S.; KAUR, G. Mixed micelles of series of monomeric and dimeric cationic, zwitterionic, and unequal twin-tail cationic surfactants with sugar surfactants: A fluorescence study. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 289, n. 2, p. 551–559, set. 2005b.

BĀRAN, A. et al. Comparing the spectral properties of pyrene as free molecule, label and derivative in some colloidal systems. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 197, p. 193–199, jul. 2014.

BHAVYA, G. et al. Remediation of emerging environmental pollutants: A review based on advances in the uses of eco-friendly biofabricated nanomaterials. **Chemosphere**, v. 275, p. 129975, jul. 2021.

BINTE AMIR, S.; HOSSAIN, M. A.; MAZID, M. A. Development and Validation of UV Spectrophotometric Method for the Determination of Cefuroxime Axetil in Bulk and Pharmaceutical Formulation. **Journal of Scientific Research**, v. 6, n. 1, p. 133–141, 27 dez. 2013.

BONGARD, R. D. et al. Discovery and characterization of halogenated xanthene inhibitors of DUSP5 as potential photodynamic therapeutics. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 375, p. 114–131, abr. 2019.

BORIŠEK, J. et al. A Water-Assisted Catalytic Mechanism in Glycoside Hydrolases Demonstrated on the *Staphylococcus aureus* Autolysin E. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 5, p. 4334–4345, 4 maio 2018a.

BORIŠEK, J. et al. A Water-Assisted Catalytic Mechanism in Glycoside Hydrolases Demonstrated on the *Staphylococcus aureus* Autolysin E. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 5, p. 4334–4345, 4 maio 2018b.

BOSE, A. L.; BHATTACHARJEE, D.; GOSWAMI, D. Mixed micelles and bicontinuous microemulsions: Promising media for enzymatic reactions. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 209, p. 112193, jan. 2022.

BOSE, I.; ZHAO, Y. Selective Hydrolysis of Aryl Esters under Acidic and Neutral Conditions by a Synthetic Aspartic Protease Mimic. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 7, p. 3938–3942, 2 abr. 2021.

BOULKHESSAIM, S. et al. Emerging Trends in the Remediation of Persistent Organic Pollutants Using Nanomaterials and Related Processes: A Review. **Nanomaterials**, v. 12, n. 13, p. 2148, 22 jun. 2022.

BROWN, J. M. et al. Dephosphorylation in functional micelles. The role of the imidazole group. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 45, n. 21, p. 4169–4174, out. 1980.

BUSTOS BUSTOS, E.; SANDOVAL-GONZÁLEZ, A.; MARTÍNEZ-SÁNCHEZ, C. Detection and Treatment of Persistent Pollutants in Water: General Review of Pharmaceutical Products. **ChemElectroChem**, v. 9, n. 12, 27 jun. 2022.

BUTT, F. A. et al. Imidazolium Based Surface Active Ionic Liquids: Promising Boosters to Enhance the Radical Scavenging and Antioxidant Activity of Conventional Surfactant Solubilised Quercetin. **Catalysis Letters**, v. 152, n. 5, p. 1276–1285, maio 2022.

BUZZETTI, L.; CRISENZA, G. E. M.; MELCHIORRE, P. Mechanistic Studies in Photocatalysis. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 58, n. 12, p. 3730–3747, 18 mar. 2019.

CAMPOS, R. B. et al. The Importance of Methyl Positioning and Tautomeric Equilibria for Imidazole Nucleophilicity. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 43, p. 15521–15528, 17 out. 2016.

CHABBA, S. et al. Interfacial and aggregation behavior of aqueous mixtures of imidazolium based surface active ionic liquids and anionic surfactant sodium dodecylbenzenesulfonate. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 472, p. 9–20, maio 2015.

CHADHA, G.; ZHAO, Y. Environmental control of nucleophilic catalysis in water. **Chemical Communications**, v. 50, n. 21, p. 2718, 2014.

CHEN, F. et al. Single-atom catalysis: Bridging the homo- and heterogeneous catalysis. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 39, n. 5, p. 893–898, maio 2018.

CHEN, X. et al. Histidine-Specific Peptide Modification via Visible-Light-Promoted C–H Alkylation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 141, n. 45, p. 18230–18237, 13 nov. 2019.

CHEN, Y.; MA, S. Biomimetic catalysis of metal–organic frameworks. **Dalton Transactions**, v. 45, n. 24, p. 9744–9753, 2016.

CHENG, H.; WANG, X.; WEI, H. Artificial Enzymes: The Next Wave. **Encyclopedia of Physical Organic Chemistry**, 2017.

CHOPRA, A. K.; SHARMA, M. K.; CHAMOLI, S. Bioaccumulation of organochlorine pesticides in aquatic system—an overview. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 173, n. 1–4, p. 905–916, fev. 2011.

CHOWDHURY, S. et al. Anionic micelles and their ideal binary mixture: Worth media for sustainable oxidation of hydrophobic alcohol. **Journal of Molecular Liquids**, v. 346, p. 117118, jan. 2022.

CIFUENTES, A.; BERNAL, J. L.; DIEZ-MASA, J. C. Determination of Critical Micelle Concentration Values Using Capillary Electrophoresis Instrumentation. **Analytical Chemistry**, v. 69, n. 20, p. 4271–4274, out. 1997.

COINES, J.; RAICH, L.; ROVIRA, C. Modeling catalytic reaction mechanisms in glycoside hydrolases. **Current Opinion in Chemical Biology**, v. 53, p. 183–191, dez. 2019.

COVINGTON, A. K. et al. Use of the glass electrode in deuterium oxide and the relation between the standardized pD (paD) scale and the operational pH in heavy water. **Analytical Chemistry**, v. 40, n. 4, p. 700–706, 1 abr. 1968.

CUI, X. et al. Mechanism of the Mixed Surfactant Micelle Formation. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 114, n. 23, p. 7808–7816, 17 jun. 2010.

DA SILVA SOUZA CAMPANHOLI, K. et al. Stimulus-responsive phototherapeutic micellar platform of Rose Bengal B: A new perspective for the treatment of wounds. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 66, p. 102739, dez. 2021.

DARABI, L.; ZARE, M. Theoretical study on the structure and electronic properties of alkylimidazolium iodide ionic liquids: the effect of alkyl chain length. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 10, p. 4023–4032, 2020.

DE FREITAS, C. F. et al. Chemical equilibria of Eosin Y and its synthetic ester derivatives in non-ionic and ionic micellar environments. **Journal of Molecular Liquids**, v. 327, p. 114794, abr. 2021.

DE MARTINO, M. T. et al. Nanoreactors for green catalysis. **Beilstein Journal of Organic Chemistry**, v. 14, p. 716–733, 29 mar. 2018.

DEMARTIS, S. et al. Nanotechnology-based rose Bengal: A broad-spectrum biomedical tool. **Dyes and Pigments**, v. 188, p. 109236, abr. 2021.

DEMOS, W. et al. Self-Assembled Multifunctional Nanoreactors for Dephosphorylation Reactions. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 1, p. 644–651, 22 jan. 2021.

DIB, N. et al. Ionic liquid-based reverse micelles. Use of hydrogen–deuterium exchange as a tool for surfactant self-assembly characterization. **Journal of Molecular Liquids**, v. 365, p. 120039, nov. 2022.

DING, H.; SUN, H.; SHAN, Y. Preparation and characterization of mesoporous SBA-15 supported dye-sensitized TiO₂ photocatalyst. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 169, n. 1, p. 101–107, jan. 2005.

DOMINGOS, J. B. et al. A química dos ésteres de fosfato. **Química Nova**, v. 26, n. 5, p. 745–753, out. 2003.

DONG, K. et al. Hydrogen Bonds in Imidazolium Ionic Liquids. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 110, n. 31, p. 9775–9782, 1 ago. 2006.

DONG, Z. et al. Supramolecular enzyme mimics by self-assembly. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 16, n. 6, p. 451–458, dez. 2011.

DONG, Z.; LUO, Q.; LIU, J. Artificial enzymes based on supramolecular scaffolds. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 23, p. 7890, 2012.

DUARAH, P.; HALDAR, D.; PURKAIT, M. K. Technological advancement in the synthesis and applications of lignin-based nanoparticles derived from agro-industrial waste residues: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 163, p. 1828–1843, nov. 2020.

DUTTA, R. et al. Micelle-vesicle-micelle transition in aqueous solution of anionic surfactant and cationic imidazolium surfactants: Alteration of the location of different fluorophores. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 762–773, mar. 2017a.

DUTTA, R. et al. Micelle-vesicle-micelle transition in aqueous solution of anionic surfactant and cationic imidazolium surfactants: Alteration of the location of different fluorophores. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 490, p. 762–773, mar. 2017b.

DWARS, T.; PAETZOLD, E.; OEHME, G. Reactions in Micellar Systems. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 44, n. 44, p. 7174–7199, 11 nov. 2005.

EVANS, D. F. Self-organization of amphiphiles. **Langmuir**, v. 4, n. 1, p. 3–12, jan. 1988.

EVANS, D. F.; NINHAM, B. W. Molecular forces in the self-organization of amphiphiles. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 90, n. 2, p. 226–234, jan. 1986.

FABRE, E.; MURSHED, S. M. S. A review of the thermophysical properties and potential of ionic liquids for thermal applications. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 9, n. 29, p. 15861–15879, 2021.

FAROOQ, U. et al. Self-aggregation of ionic liquid-cationic surfactant mixed micelles in water and in diethylene glycol–water mixtures: Conductometric, tensiometric, and spectroscopic studies. **Journal of Molecular Liquids**, v. 234, p. 452–462, maio 2017.

FECHETE, I.; WANG, Y.; VÉDRINE, J. C. The past, present and future of heterogeneous catalysis. **Catalysis Today**, v. 189, n. 1, p. 2–27, jul. 2012.

FENG, H. et al. Towards Heterogeneous Catalysis: A Review on Recent Advances of Depositing Nanocatalysts in Continuous–Flow Microreactors. **Molecules**, v. 27, n. 22, p. 8052, 20 nov. 2022.

FENG, Y. et al. The application of mesoporous silica nanoparticle family in cancer theranostics. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 319, p. 86–109, jul. 2016.

FENG, Z. et al. Supramolecular catalysis and dynamic assemblies for medicine. **Chemical Society Reviews**, v. 46, n. 21, p. 6470–6479, 2017.

FRIEND, C. M.; XU, B. Heterogeneous Catalysis: A Central Science for a Sustainable Future. **Accounts of Chemical Research**, v. 50, n. 3, p. 517–521, 21 mar. 2017.

FU, Y.; LI, J.; LI, J. Metal/Semiconductor Nanocomposites for Photocatalysis: Fundamentals, Structures, Applications and Properties. **Nanomaterials**, v. 9, n. 3, p. 359, 4 mar. 2019.

FUNDAÇÃO OSWALDO CRUZ. **Presença de agrotóxicos em água potável no Brasil: Parecer técnico do GT de Agrotóxicos da Fiocruz para a Revisão do Anexo XX da Portaria de Consolidação nº 05, de 28 de setembro de 2017 do Ministério da Saúde, para o parâmetro “agrotóxicos”**. , 2020a. Disponível em: <https://agencia.fiocruz.br/sites/agencia.fiocruz.br/files/u91/recomendacoes_cp_fiocruz_revisao_portaria_agua_versao_final_2020.pdf>

- GAN, J. et al. Calcium Binding Mechanism of Soybean Peptide with Histidine Alteration by Molecular Docking Analysis and Spectroscopic Methods. **Foods**, v. 11, n. 20, p. 3290, 20 out. 2022.
- GANJI, S. et al. Selective hydrogenation of the C=C bond of α,β -unsaturated carbonyl compounds over PdNPs–SBA-15 in a water medium. **RSC Advances**, v. 3, n. 29, p. 11533, 2013.
- GAO, C. et al. Heterogeneous Single-Atom Photocatalysts: Fundamentals and Applications. **Chemical Reviews**, v. 120, n. 21, p. 12175–12216, 11 nov. 2020.
- GARCÍA, A. et al. Arsenic photocatalytic oxidation over TiO₂-loaded SBA-15. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 9, n. 6, p. 106443, dez. 2021.
- GAWALI, S. L. et al. Altering the X-ray Scattering Contrast of Triton X-100 Micelles and Its Trapping in a Supercooled Solvent. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 124, n. 16, p. 3418–3427, 23 abr. 2020.
- GENG, F. et al. Micelle Formation of Long-Chain Imidazolium Ionic Liquids in Aqueous Solution Measured by Isothermal Titration Microcalorimetry. **Journal of Chemical & Engineering Data**, v. 55, n. 1, p. 147–151, 14 jan. 2010.
- GENG, R. et al. Biomimetic Nanozymes Based on Coassembly of Amino Acid and Hemin for Catalytic Oxidation and Sensing of Biomolecules. **Small**, v. 17, n. 19, p. 2008114, maio 2021.
- GEORGE, S. M. Introduction: Heterogeneous Catalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, n. 3, p. 475–476, maio 1995.
- GEROLA, A. P. et al. Supramolecular Polymer/Surfactant Complexes as Catalysts for Phosphate Transfer Reactions. **ACS Catalysis**, v. 7, n. 3, p. 2230–2239, 3 mar. 2017.
- GHORBANI-CHOGHAMARANI, A.; AGHAVANDI, H.; MOHAMMADI, M. Mesoporous SBA-15@n-Pr-THAM-ZrO organic–inorganic hybrid: as a highly efficient reusable nanocatalyst for the synthesis of polyhydroquinolines and 2,3-dihydroquinazolin-4 (1h)-ones. **Journal of Porous Materials**, v. 28, n. 4, p. 1167–1186, ago. 2021.
- GIUSTI, L. A. et al. Polymers containing imidazole groups as nanoreactors for hydrolysis of esters: POLYMERS CONTAINING IMIDAZOLE GROUPS AS NANOREACTORS FOR HYDROLYSIS OF ESTERS. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 27, n. 4, p. 297–302, abr. 2014.
- GOKHALE, D.; CHEN, I.; DOYLE, P. S. Coarse-grained molecular dynamics simulations of immobilized micelle systems and their interactions with hydrophobic molecules. **Soft Matter**, v. 18, n. 24, p. 4625–4637, 2022.
- GOODCHILD, I. et al. Structural studies of the phase, aggregation and surface behaviour of 1-alkyl-3-methylimidazolium halide + water mixtures. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, n. 2, p. 455–468, mar. 2007.
- GRAFFIUS, G.; BERNARDONI, F.; FADEEV, A. Y. Covalent Functionalization of Silica Surface Using “Inert” Poly(dimethylsiloxanes). **Langmuir**, v. 30, n. 49, p. 14797–14807, 16 dez. 2014.

GUO, X. et al. The persistent, bioaccumulative, toxic, and resistance (PBTR) risk assessment framework of antibiotics in the drinking water sources. **Journal of Environmental Management**, v. 326, p. 116776, jan. 2023.

GUPTA, V.; KANT, V. A Review on Biological Activity of Imidazole and Thiazole Moieties and their Derivatives. **Science International**, v. 1, n. 7, p. 253–260, 1 jul. 2013.

HAN, J. et al. Supramolecular nanozymes based on peptide self-assembly for biomimetic catalysis. **Nano Today**, v. 41, p. 101295, dez. 2021.

HÄNNINEN, P.; HÄRMÄ, H.; ALA-KLEME, T. (EDS.). **Lanthanide luminescence: photophysical, analytical and biological aspects**. Berlin ; New York: Springer, 2011.

HARI, D. P.; KÖNIG, B. Synthetic applications of eosin Y in photoredox catalysis. **Chem. Commun.**, v. 50, n. 51, p. 6688–6699, 2014a.

HARI, D. P.; KÖNIG, B. Synthetic applications of eosin Y in photoredox catalysis. **Chem. Commun.**, v. 50, n. 51, p. 6688–6699, 2014b.

HATCHER, J.; PENNELL, K.; MILLER, G. Parkinson's disease and pesticides: a toxicological perspective. **Trends in Pharmacological Sciences**, v. 29, n. 6, p. 322–329, jun. 2008.

HELWANI, Z. et al. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. **Applied Catalysis A: General**, v. 363, n. 1–2, p. 1–10, jul. 2009.

HOSSAIN, A. et al. Kinetics of Degradation of Eosin Y by One of the Advanced Oxidation Processes (AOPs)—Fenton's Process. **American Journal of Analytical Chemistry**, v. 07, n. 12, p. 863–879, 2016.

HOU, Y. et al. Supramolecular assemblies based on natural small molecules: Union would be effective. **Materials Today Bio**, v. 15, p. 100327, jun. 2022.

HUANG, J. et al. Multifunctional mesoporous silica supported palladium nanoparticles as efficient and reusable catalyst for water-medium Ullmann reaction. **New Journal of Chemistry**, v. 36, n. 6, p. 1378, 2012.

HUNT, P. A. Quantum Chemical Modeling of Hydrogen Bonding in Ionic Liquids. **Topics in Current Chemistry**, v. 375, n. 3, p. 59, jun. 2017.

ISHIKAWA, M. et al. Mixed micelle formation between anionic surfactant and α,ω -type cationic surfactant in aqueous solutions: Sodium dodecyl sulfate and N,N'-1,12-dodecanediylbis(triethylammonium bromide) system. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 141, n. 1, p. 10–20, jan. 1991a.

ISHIKAWA, M. et al. Mixed micelle formation between anionic surfactant and α,ω -type cationic surfactant in aqueous solutions: Sodium dodecyl sulfate and N,N'-1,12-dodecanediylbis(triethylammonium bromide) system. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 141, n. 1, p. 10–20, jan. 1991b.

IYER, A. H.; KRISHNA DEEPAK, R. N. V.; SANKARARAMAKRISHNAN, R. Imidazole Nitrogens of Two Histidine Residues Participating in N–H \cdots N Hydrogen Bonds in Protein Structures:

Structural Bioinformatics Approach Combined with Quantum Chemical Calculations. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 122, n. 3, p. 1205–1212, 25 jan. 2018.

IYER, R.; IKEN, B.; DAMANIA, A. A comparison of organophosphate degradation genes and bioremediation applications: Review of OP degradation genes and their applications. **Environmental Microbiology Reports**, v. 5, n. 6, p. 787–798, dez. 2013.

JAFARI-CHASHMI, P.; BAGHERI, A. The strong synergistic interaction between surface active ionic liquid and anionic surfactant in the mixed micelle using the spectrophotometric method. **Journal of Molecular Liquids**, v. 269, p. 816–823, nov. 2018.

JAVADIAN, S. et al. Self-Assembled CTAB Nanostructures in Aqueous/Ionic Liquid Systems: Effects of Hydrogen Bonding. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 12, p. 4517–4526, 27 mar. 2013.

JIN, L. et al. Structural Engineering in the Self-Assembly of Amphiphilic Block Copolymers with Reactive Additives: Micelles, Vesicles, and Beyond. **Langmuir**, v. 37, n. 32, p. 9865–9872, 17 ago. 2021.

JO, I.-S. et al. Soft patchy micelles. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 30, p. 97–105, jul. 2017.

KANCHANA, U. S. et al. Cyclodextrin based palladium catalysts for Suzuki reaction: An overview. **Carbohydrate Research**, v. 489, p. 107954, mar. 2020.

KANKALA, R. K. et al. Nanoarchitected Structure and Surface Biofunctionality of Mesoporous Silica Nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 32, n. 23, p. 1907035, jun. 2020.

KAPER, H.; SMARSLY, B. Templating and Phase Behaviour of the Long Chain Ionic Liquid C₁₆ mimCl. **Zeitschrift für Physikalische Chemie**, v. 220, n. 10, p. 1455–1471, 1 out. 2006.

KERRU, N. et al. Recent advances in heterogeneous catalysts for the synthesis of imidazole derivatives. **Synthetic Communications**, v. 49, n. 19, p. 2437–2459, 2 out. 2019.

KESARWANI, H. et al. Anionic/Nonionic Surfactant Mixture for Enhanced Oil Recovery through the Investigation of Adsorption, Interfacial, Rheological, and Rock Wetting Characteristics. **Energy & Fuels**, v. 35, n. 4, p. 3065–3078, 18 fev. 2021.

KHANH NGUYEN, Q. N. et al. Synthesis and Characterization of Mesoporous Silica SBA-15 and ZnO/SBA-15 Photocatalytic Materials from the Ash of Brickyards. **Journal of Chemistry**, v. 2020, p. 1–8, 19 mar. 2020.

KIRBY, A. J.; MORA, J. R.; NOME, F. New light on phosphate transfer from triesters. **Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics**, v. 1834, n. 1, p. 454–463, jan. 2013.

KIRBY, A. J.; YOUNAS, M. The reactivity of phosphate esters. Diester hydrolysis. **Journal of the Chemical Society B: Physical Organic**, p. 510, 1970.

KOSHLAND, D. E. STEREOCHEMISTRY AND THE MECHANISM OF ENZYMATIC REACTIONS. **Biological Reviews**, v. 28, n. 4, p. 416–436, nov. 1953.

- KÖTZLER, M. P. et al. Modulating the Nucleophile of a Glycoside Hydrolase through Site-Specific Incorporation of Fluoroglutamic Acids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 140, n. 26, p. 8268–8276, 5 jul. 2018.
- KRALOVA, I.; SJÖBLOM, J. Surfactants Used in Food Industry: A Review. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 30, n. 9, p. 1363–1383, 30 set. 2009.
- KRISHNA DEEPAK, R. N. V.; SANKARARAMAKRISHNAN, R. N–H···N Hydrogen Bonds Involving Histidine Imidazole Nitrogen Atoms: A New Structural Role for Histidine Residues in Proteins. **Biochemistry**, v. 55, n. 27, p. 3774–3783, 12 jul. 2016.
- KUAH, E. et al. Enzyme Mimics: Advances and Applications. **Chemistry - A European Journal**, v. 22, n. 25, p. 8404–8430, 13 jun. 2016.
- KUCHMA, M. H. et al. Phosphate ester hydrolysis of biologically relevant molecules by cerium oxide nanoparticles. **Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine**, v. 6, n. 6, p. 738–744, dez. 2010.
- KUMAR, A. et al. Recent advances in nano-Fenton catalytic degradation of emerging pharmaceutical contaminants. **Journal of Molecular Liquids**, v. 290, p. 111177, set. 2019.
- KUMAR, M. et al. Physicochemical investigation of the excipients mixed micelles for improvement of encapsulation and controlled release of antihistamine drugs. **Journal of Molecular Liquids**, v. 364, p. 119971, out. 2022.
- KUMARI, P. et al. Engineering Schottky-like and heterojunction materials for enhanced photocatalysis performance – a review. **Materials Advances**, v. 3, n. 5, p. 2309–2323, 2022a.
- KUMARI, P. et al. Atomically-thin Schottky-like photo-electrocatalytic cross-flow membrane reactors for ultrafast remediation of persistent organic pollutants. **Water Research**, v. 218, p. 118519, jun. 2022b.
- LA SORELLA, G.; STRUKUL, G.; SCARSO, A. Recent advances in catalysis in micellar media. **Green Chemistry**, v. 17, n. 2, p. 644–683, 2015.
- LACOMBE, S.; KELLER, N. Photocatalysis: fundamentals and applications in JEP 2011. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, n. 9, p. 3651–3654, nov. 2012.
- LAKOWICKZ, J. R. **Principles of Fluorescence Spectroscopy**. 2. ed. New York: Kluwer Academic & Plenum Publications, 1999.
- LAN, S. et al. Acetal-Functionalized Pillar[5]arene: A pH-Responsive and Versatile Nanomaterial for the Delivery of Chemotherapeutic Agents. **ACS Applied Bio Materials**, v. 3, n. 4, p. 2325–2333, 20 abr. 2020.
- LANGENBACH, T. Persistence and Bioaccumulation of Persistent Organic Pollutants (POPs). Em: PATIL, Y. (Ed.). **Applied Bioremediation - Active and Passive Approaches**. [s.l.] InTech, 2013.
- LEE, Y.; KWON, M. S. Emerging Organic Photoredox Catalysts for Organic Transformations. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2020, n. 38, p. 6028–6043, 15 out. 2020.

- LI, F. et al. Identification of the priority antibiotics based on their detection frequency, concentration, and ecological risk in urbanized coastal water. **Science of The Total Environment**, v. 747, p. 141275, dez. 2020a.
- LI, M. et al. Expanded mesoporous silica-encapsulated ultrasmall Pt nanoclusters as artificial enzymes for tracking hydrogen peroxide secretion from live cells. **Analytica Chimica Acta**, v. 1104, p. 180–187, abr. 2020b.
- LI, M. Y. et al. Quenching of Singlet Molecular Oxygen (1O_2) by Azide Anion in Solvent Mixtures. **Photochemistry and Photobiology**, v. 74, n. 6, p. 760, 2001.
- LI, P. et al. Analysis of the Asymmetric Synergy in the Adsorption of Zwitterionic–Ionic Surfactant Mixtures at the Air–Water Interface below and above the Critical Micelle Concentration. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 120, n. 15, p. 3677–3691, 21 abr. 2016.
- LI, X. et al. Recent Advances in Noncontact External-Field-Assisted Photocatalysis: From Fundamentals to Applications. **ACS Catalysis**, v. 11, n. 8, p. 4739–4769, 16 abr. 2021.
- LIU, Q. et al. Cofactor-free oxidase-mimetic nanomaterials from self-assembled histidine-rich peptides. **Nature Materials**, v. 20, n. 3, p. 395–402, mar. 2021a.
- LIU, Q. et al. Cofactor-free oxidase-mimetic nanomaterials from self-assembled histidine-rich peptides. **Nature Materials**, v. 20, n. 3, p. 395–402, mar. 2021b.
- LIU, Y. et al. Metal–organic frameworks containing xanthene dyes for photocatalytic applications. **Dalton Transactions**, v. 49, n. 48, p. 17520–17526, 2020.
- LOPES-FERREIRA, M. et al. Impact of Pesticides on Human Health in the Last Six Years in Brazil. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 6, p. 3198, 9 mar. 2022.
- LORENZ, N. A. et al. CONTAMINAÇÃO DE ÁGUAS DE SANTA CATARINA POR AGROTÓXICOS. v. 1, n. 1, p. 28–35, 2021.
- LUDVÍKOVÁ, L. et al. Photochemistry of rose bengal in water and acetonitrile: a comprehensive kinetic analysis. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 24, p. 16266–16273, 2016.
- LUECHINGER, M.; PRINS, R.; PIRNGRUBER, G. D. Functionalization of silica surfaces with mixtures of 3-aminopropyl and methyl groups. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 85, n. 1–2, p. 111–118, out. 2005.
- LUTKUS, L. V.; RICKENBACH, S. S.; MCCORMICK, T. M. Singlet oxygen quantum yields determined by oxygen consumption. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 378, p. 131–135, jun. 2019.
- M. SHAWKY, S. et al. Efficient Loading and Encapsulation of Anti-Tuberculosis Drugs using Multifunctional Mesoporous Silicate Nanoparticles Running Title: Mesoporous Silicate Nanoparticles as Smart Drug Delivery System. **Journal of Nanosciences: Current Research**, v. 01, n. 01, 2016.

MANDAL, S. et al. Fabrication of a novel Z-scheme Bi₂MoO₆/GQDs/MoS₂ hierarchical nanocomposite for the photo-oxidation of ofloxacin and photoreduction of Cr(VI) as aqueous pollutants. **Chemical Engineering Journal**, v. 444, p. 136609, set. 2022.

MANIASSO, N. Ambientes micelares em química analítica. **Química Nova**, v. 24, n. 1, p. 87–93, fev. 2001.

MARCHETTI, L.; LEVINE, M. Biomimetic Catalysis. **ACS Catalysis**, v. 1, n. 9, p. 1090–1118, 2 set. 2011.

MARTINS ESTEVÃO, B. et al. Optimized Rhodamine B labeled mesoporous silica nanoparticles as fluorescent scaffolds for the immobilization of photosensitizers: a theranostic platform for optical imaging and photodynamic therapy. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 13, p. 9042–9052, 2016.

MAYANI, V. J.; MAYANI, S. V.; KIM, S. W. A Sustainable Nanocomposite Au(Salen)@CC for Catalytic Degradation of Eosin Y and Chromotrope 2R Dyes. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 7239, dez. 2017.

MEHMOOD, A. et al. A review on emerging persistent organic pollutants: Current scenario in Pakistan. **Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal**, v. 23, n. 1, p. 1–13, 2 jan. 2017.

MEHRDAD, A.; SAMADIANI, N.; POORMOOSA, L. Effect of temperature and hydrochloric acid on the intrinsic viscosity of poly(acrylic acid) in aqueous solutions. **Journal of Molecular Liquids**, v. 187, p. 177–182, nov. 2013.

MENDOZA, C. et al. Improving Continuous Flow Singlet Oxygen Photooxygenation Reactions with Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles. **ChemPhotoChem**, v. 2, n. 10, p. 890–897, out. 2018.

MENG, L. et al. Autonomous Self-Healing Silk Fibroin Injectable Hydrogels Formed via Surfactant-Free Hydrophobic Association. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 12, n. 1, p. 1628–1639, 8 jan. 2020.

MENGER, F. M.; PORTNOY, C. E. Chemistry of reactions proceeding inside molecular aggregates. **Journal of the American Chemical Society**, v. 89, n. 18, p. 4698–4703, ago. 1967.

MILETTO, I. et al. Vis-NIR luminescent lanthanide-doped core-shell nanoparticles for imaging and photodynamic therapy. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 403, p. 112840, dez. 2020.

MIRGORODSKAYA, A. B. et al. Catalysis of the hydrolysis of phosphorus acids esters by the mixed micelles of long-chain amines and cetylpyridinium bromide. **Mendeleev Communications**, v. 9, n. 5, p. 196–198, jan. 1999.

MOITRA, N. et al. Surface Functionalization of Silica by Si–H Activation of Hydrosilanes. **Journal of the American Chemical Society**, v. 136, n. 33, p. 11570–11573, 20 ago. 2014.

MOLINA, P.; TÁRRAGA, A.; OTÓN, F. Imidazole derivatives: A comprehensive survey of their recognition properties. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 10, n. 9, p. 1711, 2012.

MÖLLER, K.; BEIN, T. Talented Mesoporous Silica Nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 1, p. 371–388, 10 jan. 2017.

MONTALTI, M. et al. **Handbook of Photochemistry**. 0. ed. [s.l.] CRC Press, 2006.

MOREIRA, A. F.; DIAS, D. R.; CORREIA, I. J. Stimuli-responsive mesoporous silica nanoparticles for cancer therapy: A review. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 236, p. 141–157, dez. 2016.

MORI, H. Extraction of silicon dioxide from waste colored glasses by alkali fusion using potassium hydroxide. **Journal of Materials Science**, v. 38, n. 16, p. 3461–3468, 2003.

MUN, J. et al. Smart contact lens containing hyaluronate–rose bengal conjugate for biophotonic myopia vision correction. **Biomaterials Science**, v. 10, n. 17, p. 4997–5005, 2022.

NAQVI, A. Z.; KABIR-UD-DIN; PANDA, M. Mixed micellization: Improved physicochemical behavior of different amphiphiles in presence of gemini surfactants. **Journal of Molecular Liquids**, v. 343, p. 116876, dez. 2021.

NAZAR, M. et al. Surface active ionic liquid and Tween-80 blend as an effective dispersant for crude oil spill remediation. **Environmental Technology & Innovation**, v. 24, p. 101868, nov. 2021.

NECKERS, D. C. Rose Bengal. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 47, n. 1, p. 1–29, abr. 1989.

NELSON, A. Catalytic machinery of enzymes expanded. **Nature**, v. 570, n. 7760, p. 172–173, jun. 2019.

NICULESCU, V.-C. Mesoporous Silica Nanoparticles for Bio-Applications. **Frontiers in Materials**, v. 7, p. 36, 19 fev. 2020.

NIEMANTSVERDIET, J. W.; SCHLÖGL, R. Heterogeneous Catalysis: Introduction. Em: **Comprehensive Inorganic Chemistry II**. [s.l.] Elsevier, 2013. p. 1–6.

NILSSON, S. et al. Mixed Solutions of Surfactant and Hydrophobically Modified Polymer. Controlling Viscosity with Micellar Size. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 102, n. 37, p. 7099–7105, 1 set. 1998.

NOTHLING, M. D. et al. A multifunctional surfactant catalyst inspired by hydrolases. **Science Advances**, v. 6, n. 14, p. eaaz0404, 3 abr. 2020.

ODO, J. et al. Photodegradation of Environmental Mutagens by Visible Irradiation in the Presence of Xanthene Dyes as Photosensitizers. **CHEMICAL & PHARMACEUTICAL BULLETIN**, v. 60, n. 7, p. 846–853, 2012.

ORTH, E. S. et al. Intramolecular Acid–Base Catalysis of a Phosphate Diester: Modeling the Ribonuclease Mechanism. **Journal of the American Chemical Society**, v. 130, n. 8, p. 2436–2437, fev. 2008.

ORTH, E. S. et al. Intramolecular Catalysis of Phosphodiester Hydrolysis by Two Imidazoles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, n. 24, p. 8513–8523, 23 jun. 2010.

ORTH, E. S. et al. Phosphorylimidazole Derivatives: Potentially Biosignaling Molecules. **The Journal of Organic Chemistry**, v. 76, n. 19, p. 8003–8008, 7 out. 2011.

OSORNO, L. et al. Review of Contemporary Self-Assembled Systems for the Controlled Delivery of Therapeutics in Medicine. **Nanomaterials**, v. 11, n. 2, p. 278, 21 jan. 2021.

PAL, A.; PILLANIA, A. Thermodynamic and aggregation properties of aqueous dodecyltrimethylammonium bromide in the presence of hydrophilic ionic liquid 1,2-dimethyl-3-octylimidazolium chloride. **Journal of Molecular Liquids**, v. 212, p. 818–824, dez. 2015.

PAL, A.; PUNIA, R.; DUBEY, G. P. Formation of mixed micelles in an aqueous mixture of a biamphiphilic surface active ionic liquid and an anionic surfactant: Experimental and theoretical study. **Journal of Molecular Liquids**, v. 337, p. 116355, set. 2021.

PAN, A. et al. Micellization of Cetyltrimethylammonium Bromide: Effect of Small Chain Bola Electrolytes. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 118, n. 11, p. 3041–3052, 20 mar. 2014.

PANDEY, S. et al. Characterization of the solvation environment provided by dilute aqueous solutions of novel siloxane polysoaps using the fluorescence probe pyrene. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 262, n. 2, p. 579–587, jun. 2003.

PATEL, V. et al. Investigations on microstructural changes in pH responsive mixed micelles of Triton X-100 and bile salt. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 441, p. 106–112, mar. 2015.

PATISAUL, H. B. et al. Beyond Cholinesterase Inhibition: Developmental Neurotoxicity of Organophosphate Ester Flame Retardants and Plasticizers. **Environmental Health Perspectives**, v. 129, n. 10, p. 105001, out. 2021.

PAVIA, D. L. **Introdução à espectroscopia**. 5a. edição ed. São Paulo: Cengage Learning, 2015.

PEACOCK, M. Phosphate Metabolism in Health and Disease. **Calcified Tissue International**, v. 108, n. 1, p. 3–15, jan. 2021.

PEI, Y. et al. Ionic liquids for advanced materials. **Materials Today Nano**, v. 17, p. 100159, mar. 2022.

PÉREZ-LAGUNA, V. et al. Bactericidal Effect of Photodynamic Therapy, Alone or in Combination with Mupirocin or Linezolid, on Staphylococcus aureus. **Frontiers in Microbiology**, v. 8, p. 1002, 31 maio 2017.

PERINELLI, D. R. et al. Surfactant Self-Assembling and Critical Micelle Concentration: One Approach Fits All? **Langmuir**, v. 36, n. 21, p. 5745–5753, 2 jun. 2020.

PERUSSI, J. R. Inativação fotodinâmica de microrganismos. **Química Nova**, v. 30, n. 4, p. 988–994, ago. 2007.

PIÑEIRO, L.; NOVO, M.; AL-SOUFI, W. Fluorescence emission of pyrene in surfactant solutions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 215, p. 1–12, jan. 2015.

POGOSTIN, B. H. et al. pKa Determination of a Histidine Residue in a Short Peptide Using Raman Spectroscopy. **Molecules**, v. 24, n. 3, p. 405, 23 jan. 2019.

PORRANG, S. et al. How Advancing are Mesoporous Silica Nanoparticles? A Comprehensive Review of the Literature. **International Journal of Nanomedicine**, v. Volume 17, p. 1803–1827, abr. 2022.

POŠA, M. Mixed micelles of binary surfactant mixtures Tween 40 – Na-3,12-dioxo-5 β -cholanate and Tween 80 – Na-3,12-dioxo-5 β -cholanate and their thermodynamic description and characterization. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 92, n. 12, p. 2826–2839, dez. 2014.

QIAN, X. et al. Design and Functionalization of Photocatalytic Systems within Mesoporous Silica. **ChemSusChem**, v. 7, n. 6, p. 1528–1536, jun. 2014.

QIAO, P. et al. Simple Quaternary Templating Systems for Direct Synthesis of Unique SBA-15 Mesopore Frameworks Embedded with High-Content TiO₂ Nanoparticles as High-Performance Photocatalysts. **Inorganic Chemistry**, v. 61, n. 35, p. 13968–13980, 5 set. 2022.

RAHMAN, M. T. et al. Effects of imidazolium- and ammonium-based ionic liquids on clay swelling: experimental and simulation approach. **Journal of Petroleum Exploration and Production Technology**, v. 12, n. 7, p. 1841–1853, jul. 2022.

RAJABI, F.; FAYYAZ, F.; LUQUE, R. Cytosine-functionalized SBA-15 mesoporous nanomaterials: Synthesis, characterization and catalytic applications. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 253, p. 64–70, nov. 2017.

RASOULZADEH, H. et al. Efficient degradation of Ocuflax in a neutral photo oxidation/reduction system based on the enhanced heterogeneous-homogeneous sulfite-iodide cycle. **Optik**, v. 257, p. 168878, maio 2022.

RAVELLI, D.; FAGNONI, M. Dyes as Visible Light Photoredox Organocatalysts. **ChemCatChem**, v. 4, n. 2, p. 169–171, 6 fev. 2012.

RAYNAL, M. et al. Supramolecular catalysis. Part 2: artificial enzyme mimics. **Chem. Soc. Rev.**, v. 43, n. 5, p. 1734–1787, 2014.

REN, S. et al. Recent progress in multienzymes co-immobilization and multienzyme system applications. **Chemical Engineering Journal**, v. 373, p. 1254–1278, out. 2019.

RESMINI, M. Molecularly imprinted polymers as biomimetic catalysts. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 402, n. 10, p. 3021–3026, abr. 2012.

RICHARDSON, J. R. et al. Neurotoxicity of pesticides. **Acta Neuropathologica**, v. 138, n. 3, p. 343–362, set. 2019.

RITU et al. Photoredox halogenation of quinolones: the dual role of halo-fluorescein dyes. **Organic & Biomolecular Chemistry**, v. 19, n. 20, p. 4585–4592, 2021.

SACRAMENTO, R. A. et al. Synthesis and characterization of mesoporous materials with SBA and MCM structure types. **Cerâmica**, v. 65, n. 376, p. 585–591, dez. 2019.

- SAENGER, W. **Principles of Nucleic Acid Structure**. New York: Springer-Verlag, 1984.
- SAILLENFAIT, A.-M. et al. Recent biomonitoring reports on phosphate ester flame retardants: a short review. **Archives of Toxicology**, v. 92, n. 9, p. 2749–2778, set. 2018.
- SANTOS, C. E.; MANCUSO, M. A.; TOEBE, M. MAPEAMENTO DO POTENCIAL DE CONTAMINAÇÃO DAS ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS POR AGROTÓXICOS NO NOROESTE DO RIO GRANDE DO SUL. **Revista geociências- unesp**, v. 40, n. 4, p. 951–966, 2 fev. 2022.
- SARKAR, S. et al. Tailor-Made Self-Assemblies from Functionalized Amphiphiles: Diversity and Applications. **Langmuir**, v. 34, n. 36, p. 10449–10468, 11 set. 2018.
- SCAMEHORN, J. F. (ED.). **Phenomena in Mixed Surfactant Systems**. Washington, DC: American Chemical Society, 1986. v. 311
- SHAH, S. S. et al. Present Status and Future Prospects of Jute in Nanotechnology: A Review. **The Chemical Record**, v. 21, n. 7, p. 1631–1665, jul. 2021.
- SHALMALI, N.; ALI, MD. R.; BAWA, S. Imidazole: An Essential Edifice for the Identification of New Lead Compounds and Drug Development. **Mini-Reviews in Medicinal Chemistry**, v. 18, n. 2, 8 jan. 2018.
- SHARMA, K.; CHAUHAN, S. Effect of biologically active amino acids on the surface activity and micellar properties of industrially important ionic surfactants. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 453, p. 78–85, jul. 2014.
- SHMUKLER, L. E. et al. Alkylimidazolium Protic Ionic Liquids: Structural Features and Physicochemical Properties. **ChemPhysChem**, v. 23, n. 4, 16 fev. 2022a.
- SHMUKLER, L. E. et al. Alkylimidazolium Protic Ionic Liquids: Structural Features and Physicochemical Properties. **ChemPhysChem**, v. 23, n. 4, 16 fev. 2022b.
- SIDHU, G. K. et al. Toxicity, monitoring and biodegradation of organophosphate pesticides: A review. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 49, n. 13, p. 1135–1187, 3 jul. 2019.
- SILVA, V. B. et al. Puzzling Reaction of Imidazole with Methyl Parathion: P=S versus P=O Mechanistic Shift Dilemma in Organophosphates. **Chemistry – A European Journal**, v. 25, n. 3, p. 817–822, 14 jan. 2019.
- SILVA, V.; ORTH, E. IMIDAZOL E CATÁLISE: UM PAR PERFEITO. **Química Nova**, 2020.
- SMIRNOVA, N. A.; SAFONOVA, E. A. Micellization in solutions of ionic liquids. **Colloid Journal**, v. 74, n. 2, p. 254–265, abr. 2012.
- SMITH, B. M. Catalytic methods for the destruction of chemical warfare agents under ambient conditions. **Chem. Soc. Rev.**, v. 37, n. 3, p. 470–478, 2008.
- SOHRABI, B. et al. Molecular Interactions of Cationic and Anionic Surfactants in Mixed Monolayers and Aggregates. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 112, n. 47, p. 14869–14876, 27 nov. 2008.

SOKOŁOWSKA, J.; PODSIADŁY, R.; STOCZKIEWICZ, J. Styryl dyes as new photoinitiators for free radical polymerization. **Dyes and Pigments**, v. 77, n. 3, p. 510–514, jan. 2008.

SOUSA, M. E.; PINTO, M. M. M. Synthesis of Xanthenes: An Overview. **Current Medicinal Chemistry**, v. 12, n. 21, p. 2447–2479, 1 out. 2005.

SOUSA, S. F. et al. Relationship between Enzyme/Substrate Properties and Enzyme Efficiency in Hydrolases. **ACS Catalysis**, v. 5, n. 10, p. 5877–5887, 2 out. 2015.

SZTANDERA, K. et al. pH-stable polymersome as nanocarrier for post-loaded rose bengal in photodynamic therapy. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 217, p. 112662, set. 2022.

TAMBE, S. D.; ROHOKALE, R. S.; KSHIRSAGAR, U. A. Visible-Light-Mediated Eosin Y Photoredox-Catalyzed Vicinal Thioamination of Alkynes: Radical Cascade Annulation Strategy for 2-Substituted-3-sulfenylindoles: Visible-Light-Mediated Eosin Y Photoredox-Catalyzed Vicinal Thioamination of Alkynes: Radical Cascade Annulation Strategy for 2-Substituted-3-sulfenyl. **European Journal of Organic Chemistry**, v. 2018, n. 18, p. 2117–2121, 15 maio 2018.

TAYLOR, J. M. et al. Biomimetic and Biologically Compliant Soft Architectures via 3D and 4D Assembly Methods: A Perspective. **Advanced Materials**, v. 34, n. 16, p. 2108391, abr. 2022.

TIAN, B.; HUA, S.; LIU, J. Cyclodextrin-based delivery systems for chemotherapeutic anticancer drugs: A review. **Carbohydrate Polymers**, v. 232, p. 115805, mar. 2020.

TRAN, J.; OLMSTED, J. Intramolecular triplet-triplet energy transfer from xanthene dyes to an anthryl substituent. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 71, n. 1, p. 45–49, mar. 1993.

TURBAY, M. B. E. et al. Effect of dye localization and self-interactions on the photosensitized generation of singlet oxygen by rose bengal bound to bovine serum albumin. **Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology**, v. 141, p. 275–282, dez. 2014.

TURRO, N. J.; KUO, P. LIN. Pyrene excimer formations in micelles of nonionic detergents and of water-soluble polymers. **Langmuir**, v. 2, n. 4, p. 438–442, 1 jul. 1986.

VALDES-AGUILERA, O.; NECKERS, D. C. Aggregation phenomena in xanthene dyes. **Accounts of Chemical Research**, v. 22, n. 5, p. 171–177, 1 maio 1989.

VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. **Molecular fluorescence: principles and applications**. Second edition ed. Weinheim, Germany : [Chichester, England]: Wiley-VCH ; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012.

VALLET-REGÍ, M. Our contributions to applications of mesoporous silica nanoparticles. **Acta Biomaterialia**, v. 137, p. 44–52, jan. 2022.

VÁZQUEZ-ORTEGA, F.; LAGUNES, I.; TRIGOS, Á. Cosmetic dyes as potential photosensitizers of singlet oxygen generation. **Dyes and Pigments**, v. 176, p. 108248, maio 2020.

WANDERLIND, E. H. et al. Cu(II)-catalyzed hydrolysis of tris-2-pyridyl phosphate assisted by sodium dodecyl sulfate micelles. **Journal of Physical Organic Chemistry**, v. 32, n. 1, p. e3837, jan. 2019.

WANG, X.; WANG, A.; MA, J. Visible-light-driven photocatalytic removal of antibiotics by newly designed C₃N₄@MnFe₂O₄-graphene nanocomposites. **Journal of Hazardous Materials**, v. 336, p. 81–92, ago. 2017.

WANG, Z.; SONG, H. The synthesis of quaternary N-alkyl tropinium cationic surfactants and study on their properties: effect of temperature, hydrophobic chain length and anions. **Journal of Molecular Structure**, v. 1268, p. 133732, nov. 2022.

WILLIAMS, R. J. et al. Enzyme-assisted self-assembly under thermodynamic control. **Nature Nanotechnology**, v. 4, n. 1, p. 19–24, jan. 2009.

WOLFENDEN, R.; SNIDER, M. J. The Depth of Chemical Time and the Power of Enzymes as Catalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 12, p. 938–945, dez. 2001.

WU, S.-H.; MOU, C.-Y.; LIN, H.-P. Synthesis of mesoporous silica nanoparticles. **Chemical Society Reviews**, v. 42, n. 9, p. 3862, 2013.

XIE, J. et al. Bioprocess-inspired fabrication of materials with new structures and functions. **Progress in Materials Science**, v. 105, p. 100571, ago. 2019.

XUE, Y. et al. Stimulus-cleavable chemistry in the field of controlled drug delivery. **Chemical Society Reviews**, v. 50, n. 8, p. 4872–4931, 2021.

YAMAMOTO, T. et al. Comparative Thermodynamic Studies of the Micellization of Amphiphilic Block Copolymers before and after Cyclization. **Langmuir**, v. 38, n. 17, p. 5033–5039, 3 maio 2022.

YOON, J. et al. The heavy-atom effect on xanthene dyes for photopolymerization by visible light. **Polymer Chemistry**, v. 10, n. 42, p. 5737–5742, 2019.

YU, X. et al. Influence of seawater on interfacial Properties, foam performance and aggregation behaviour of Fluorocarbon/Hydrocarbon surfactant mixtures. **Journal of Molecular Liquids**, v. 359, p. 119297, ago. 2022.

ZAHARUDIN, N. S. et al. Functionalized mesoporous silica nanoparticles templated by pyridinium ionic liquid for hydrophilic and hydrophobic drug release application. **Journal of Saudi Chemical Society**, v. 24, n. 3, p. 289–302, mar. 2020.

ZAKHAROVA, L. et al. Micellization and catalytic activity of the cetyltrimethylammonium bromide–Brij 97–water mixed micellar system. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 263, n. 2, p. 597–605, jul. 2003.

ZHANG, R. et al. Enhanced luminescence of photosensitizer-based mesoporous silica nanocomposites via energy transfer from conjugated polymer. **Nanotechnology**, v. 24, n. 1, p. 015604, 11 jan. 2013.

ZHANG, S. et al. Laser-assisted rapid synthesis of anatase/rutile TiO₂ heterojunction with Function-specified micro-zones for the effective photo-oxidation of sulfamethoxazole. **Chemical Engineering Journal**, v. 453, p. 139702, fev. 2023.


ZHANG, Z. et al. Host–Guest Complexation of Perethylated Pillar[6]arene toward Ferrocene Derivatives Both in Solution and Solid State: Different Binding Modes Induced by Minor Structural Changes of Guests. **Organic Letters**, v. 22, n. 4, p. 1552–1556, 21 fev. 2020.

ZHAO, D. et al. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548–552, 23 jan. 1998.

ZHU, S.; WANG, D. Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities. **Advanced Energy Materials**, v. 7, n. 23, p. 1700841, dez. 2017.

ZHU, X. et al. Metallic Copper-Containing Composite Photocatalysts: Fundamental, Materials Design, and Photoredox Applications. **Small Methods**, v. 6, n. 2, p. 2101001, fev. 2022.

Permissão do uso da figura de Self-Assembled Multifunctional Nanoreactors for Dephosphorylation Reactions. Willian Demos, Catiunaiara R. Bittencourt, Luigi Nardino, Faruk Nome, and Adriana P. Gerola. *ACS Applied Nano Materials* **2021** 4 (1), 644-651. DOI: 10.1021/acsnm.0c02943



Self-Assembled Multifunctional Nanoreactors for Dephosphorylation Reactions
Author: Willian Demos, Catiunaiara R. Bittencourt, Luigi Nardino, et al
Publication: ACS Applied Nano Materials
Publisher: American Chemical Society
Date: Jan 1, 2021
Copyright © 2021, American Chemical Society

PERMISSION/LICENSE IS GRANTED FOR YOUR ORDER AT NO CHARGE

This type of permission/license, instead of the standard Terms and Conditions, is sent to you because no fee is being charged for your order. Please note the following:

- Permission is granted for your request in both print and electronic formats, and translations.
- If figures and/or tables were requested, they may be adapted or used in part.
- Please print this page for your records and send a copy of it to your publisher/graduate school.
- Appropriate credit for the requested material should be given as follows: "Reprinted (adapted) with permission from (COMPLETE REFERENCE CITATION). Copyright (YEAR) American Chemical Society." Insert appropriate information in place of the capitalized words.
- One-time permission is granted only for the use specified in your RightsLink request. No additional uses are granted (such as derivative works or other editions). For any uses, please submit a new request.

If credit is given to another source for the material you requested from RightsLink, permission must be obtained from that source.

[BACK](#) [CLOSE WINDOW](#)

ANEXOS

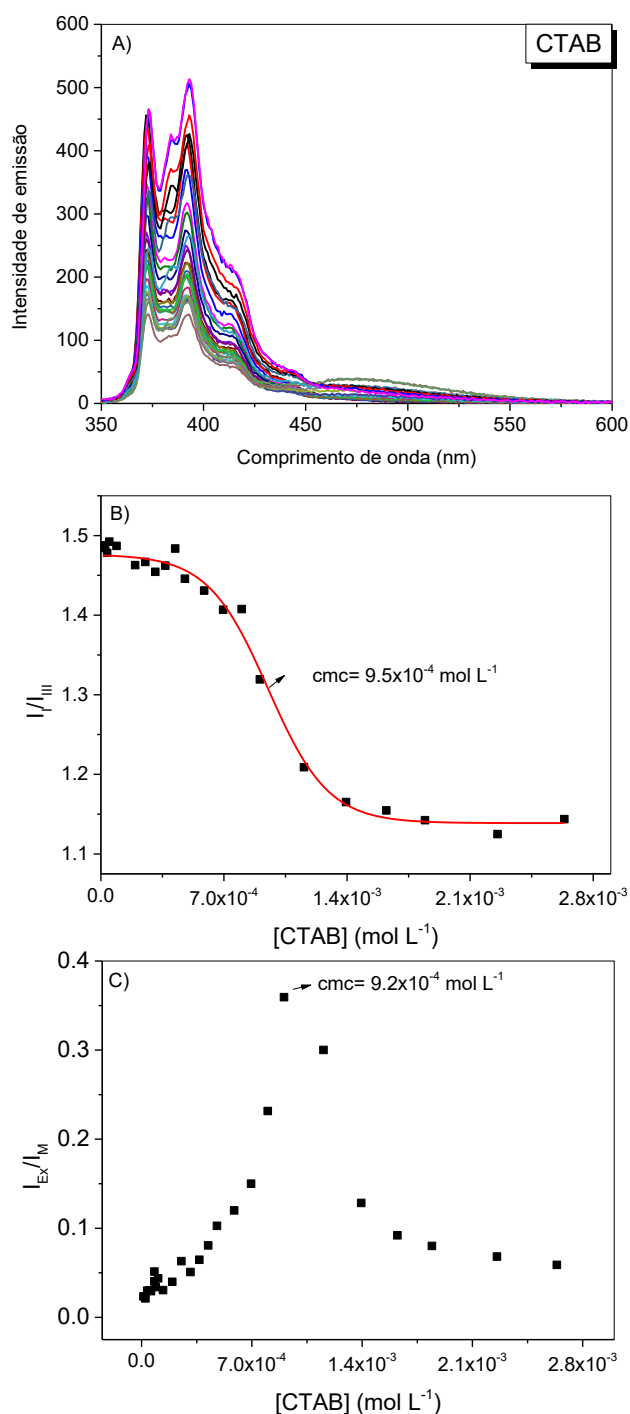


Figura A1. (A) Espectros de emissão de pireno em diferentes concentrações de CTAB, pH 6 e 25 °C. (B) Razão das intensidades das bandas de emissão I e III ($I_{\text{I}}/I_{\text{III}}$) em função da concentração de CTAB. (C) Razão da banda do

excímero (475 nm) para a banda do monômero (383 nm), $I_{\text{Exc}}/I_{\text{M}}$, em função da concentração de CTAB. $\lambda_{\text{Exc}} = 334 \text{ nm}$.

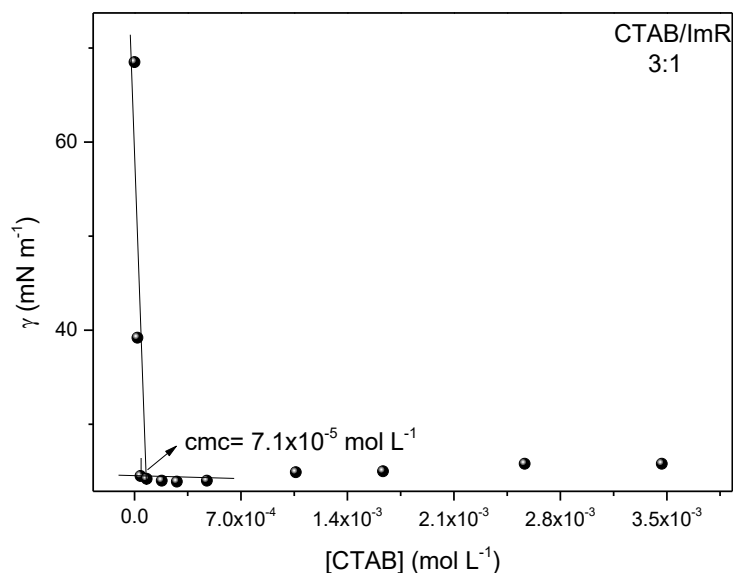


Figura A2. Medidas da tensão superficial (γ) em função da concentração de CTAB para o CTAB/ImR₁₄ (3/1). As medições foram realizadas em pH 6 e 25 °C.

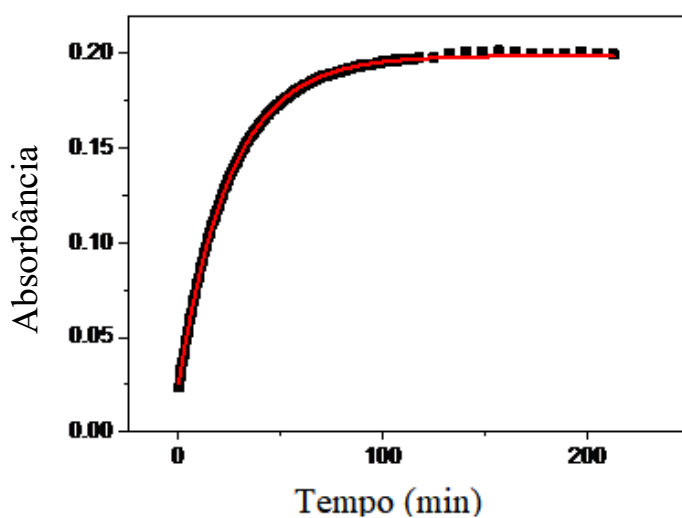


Figura A3. Ajuste cinético típico da hidrólise DEDNPP usando o modelo cinético de pseudo-primeira ordem.

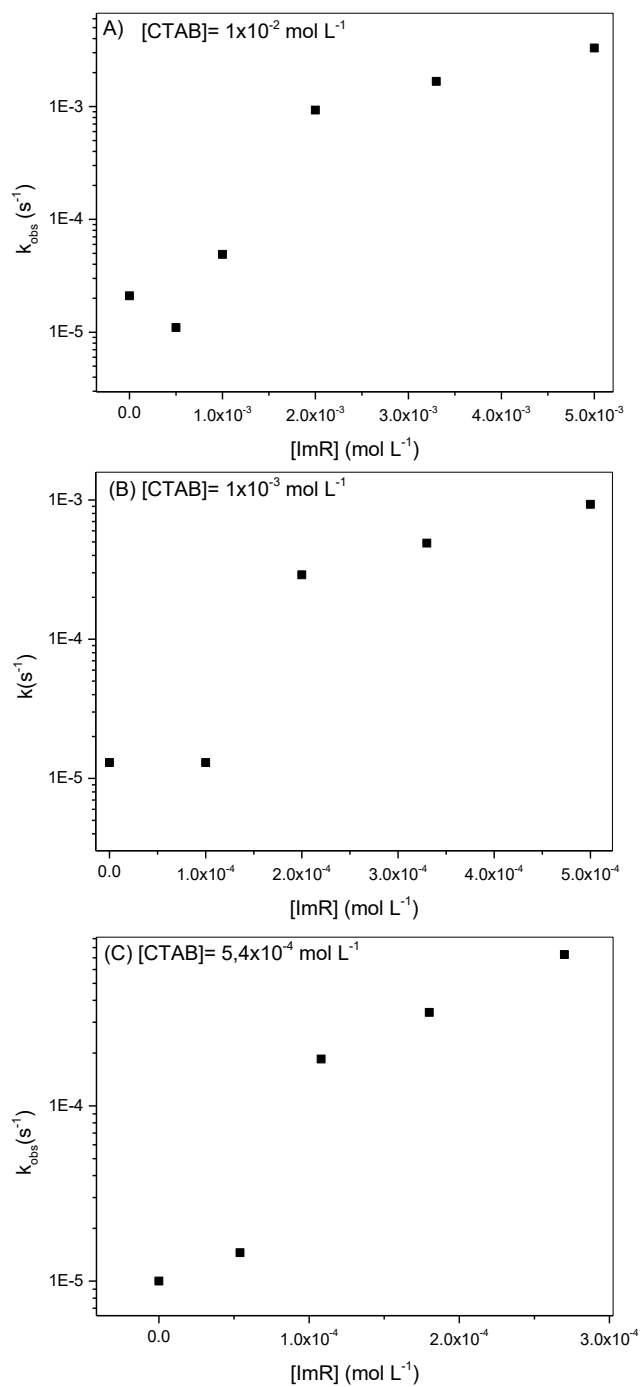


Figura A4. Valores de k_{obs} em função de $[ImR_{14}]$ em pH 6 e 25 °C definindo a concentração de CTAB. (A) $[CTAB] = 1,0 \times 10^{-2} mol L^{-1}$, (B) $[CTAB] = 1,0 \times 10^{-3} mol L^{-1}$, e (C) $[CTAB] = 5,4 \times 10^{-4} mol L^{-1}$.

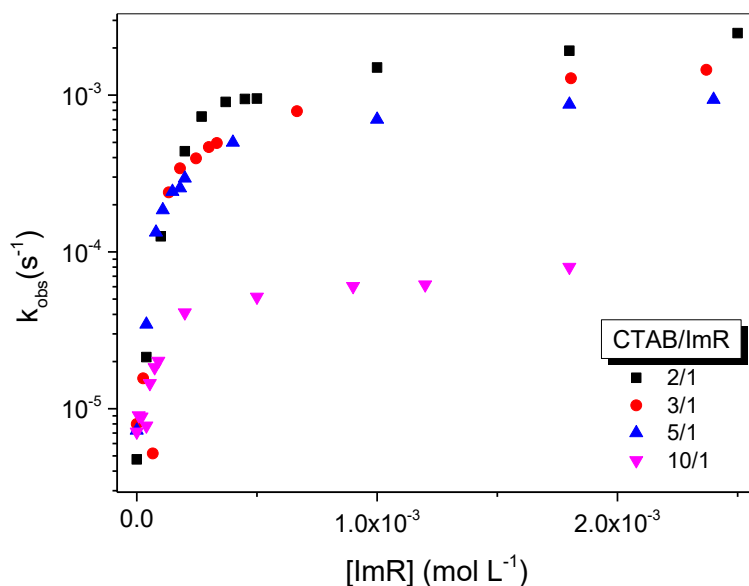


Figura A5. Valores de k_{obs} para desfosforilação DEDNPP em função da concentração de ImR em diferentes proporções de CTAB/ImR. Resultados obtidos em pH 6 e 25 °C.

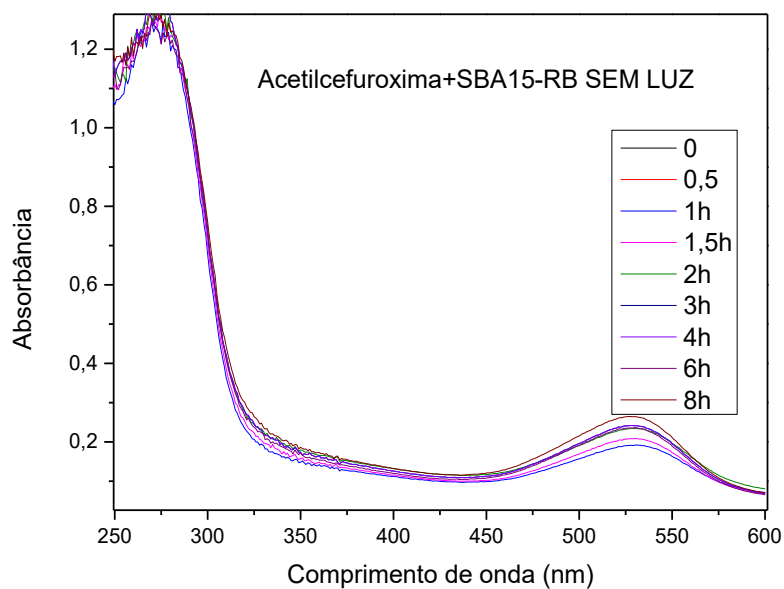


Figura A6.

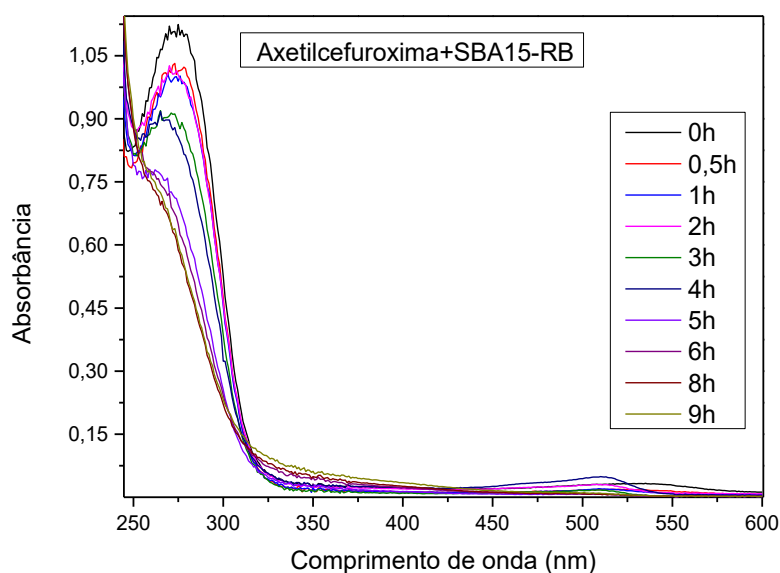


Figura A7.

Tabela A1. Valores codificados e reais usados para os fatores [ImR14] e [CTAB]. Efeitos principais e de interação de fatores [ImR₁₄] e [CTAB] em K_{obs} para hidrólise de DEDNPP, com base em um fatorial 2².

ImRC14 Codificado: - 1; real: 1×10^{-4} mol L⁻¹ Codificado: + 1; real: 5×10^{-4} mol L⁻¹

CTAB Codificado: - 1; real: 1×10^{-3} mol L⁻¹ Codificado: + 1; real: 1×10^{-2} mol L⁻¹

	Efeitos	% contribuição
A-[CTAB]	$-4,55 \times 10^{-4}$	33
B-[ImRC14]	$+4,75 \times 10^{-4}$	36
AB	$-4,45 \times 10^{-4}$	31