



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ANDRELANE RIBEIRO OLIVEIRA**

**ANCORAMENTO DE COMPLEXOS METÁLICOS EM MATRIZ DE SÍLICA PARA  
ESTUDO NA EFICIÊNCIA DE GERAÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETO**

**FORTALEZA**

**2023**

ANDRELANE RIBEIRO OLIVEIRA

ANCORAMENTO DE COMPLEXOS METÁLICOS EM MATRIZ DE SÍLICA PARA  
ESTUDO NA EFICIÊNCIA DE GERAÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Química.

Orientadora: Prof. Dr. Luiz Gonzaga de França  
Lopes

Coorientadora: Profa. Dra. Elisane Longhinotti

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Sistema de Bibliotecas

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

- O45a Oliveira, Andrelane Ribeiro.  
Ancoramento de complexos metálicos em matriz de sílica para estudo na eficiência de geração de oxigênio singlete / Andrelane Ribeiro Oliveira. – 2023.  
60 f. : il. color.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2023.  
Orientação: Profa. Dra. Luiz Gonzaga de França Lopes .  
Coorientação: Profa. Dra. Elisane Longhinotti.

1. Complexos polipiridínicos. 2. Oxigênio singlete. 3. Matriz de sílica. I. Título.

CDD 540

---

ANDRELANE RIBEIRO OLIVEIRA

ANCORAMENTO DE COMPLEXOS METÁLICOS EM MATRIZ DE SÍLICA PARA  
ESTUDO NA EFICIÊNCIA DE GERAÇÃO DE OXIGÊNIO SINGLETTO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre. Área de concentração: Química.

Aprovada em:31/03/2023.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Luiz Gonzaga de França Lopes (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Profa. Dra. Idalina Maria Moreira de Carvalho  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Prof. Dr. Adonay Rodrigues Loiola  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

*Ao meu filho George e aos meus pais, Antonio  
e Francinete*

## AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de pessoal de nível superior- Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Deus e a intercessão de São José, Nossa Senhora e São Miguel que me sustentam diante de toda tribulação.

Aos meus pais por sempre estarem comigo. Eles são minha base e meu refúgio. Obrigada por todo amor, cuidado e carinho.

Ao meu filho que me dar forças diárias para eu continuar a buscar meus sonhos. Minha alegria e meu grande amor.

Ao meu esposo, por seu companheirismo diante de toda dificuldade que passamos ao término desse trabalho.

À minha irmã Andreline e minha tia comadre Lucinete pela dedicação, apoio e terem cuidado do meu filho nesse período de escrita e toda minha família, que sempre foi minha rede de apoio.

Aos meus colegas de laboratório do Grupo de Bioinorgânica-UFC que sempre contribuíram de alguma forma para que esse trabalho fosse finalizado. Em especial, à Patrícia, Auridéia, Suesley, Luís Henrique, Geângela, Mayara, Monilson, Wallysson e Juliana.

Aos meus colegas de laboratório do Grupo LABMA-UFC, Jéssica, Pedro Martins e Pedro Gonçalves, que sempre estavam dispostos a me ajudar. Em especial à minha amiga Angélica por ser meu braço direito nas disciplinas e na pesquisa, obrigada por seu companheirismo e incentivos.

Aos Professores do laboratório de Bioinorgância, em especial ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Lopes e minha coorientadora Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup> Elisane por toda paciência e ensinamentos.

À Central Analítica da UFC do departamento de Química Orgânica e Inorgânica e ao CENAUREMN pelas análises realizadas.

“A ciência nunca resolve um problema sem criar pelo menos outros dez”. (George Bernard Shaw)

## RESUMO

As matrizes de sílica possuem algumas propriedades interessantes que as tornam bons suportes para outras moléculas. A literatura tem reportado a imobilização de íons complexos de rutênio para a síntese de diferentes materiais e aplicações. A imobilização de fotossensibilizadores em transportadores sólidos específicos utilizados, por exemplo, na geração catalítica de espécies reativas de oxigênio, visando a degradação de compostos orgânicos no tratamento da água, é uma forma de possibilitar que tais reações aconteçam de forma heterogênea possibilitando a reutilização do sistema catalítico. Assim, este trabalho teve como objetivo a síntese de esferas de sílica modificadas com íons complexos de rutênio  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})](\text{PF}_6)_2$  e  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  sendo a bpy=2,2'-bipiridina e mbpy-ant =4'-metil-N-(antracên-2-il)-[2,2'-bipiridina]-4-carboxamida, visando a produção de oxigênio singleto para a remediação de água residual a partir da degradação de corantes. A caracterizações dos materiais de sílica foram realizadas por espectroscopia vibracional na região do infravermelho, espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-Vis, e potencial Zeta. Os complexos foram caracterizados por espectroscopia eletrônica na região do ultravioleta e visível apresentando as bandas MLCT em 458 nm para  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})](\text{PF}_6)_2$  e 581 nm para  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$ , espectroscopia vibracional na região do infravermelho, voltametria cíclica e RMN de  $^1\text{H}$  com os potenciais redox  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$  igual a  $E_{1/2} = +1,34 \text{ V}$  e  $E_{1/2} = +0,455 \text{ V vs Ag/AgCl}$ . O ensaio de detecção de oxigênio singleto, empregando-se DPBF, exibiu um ótimo rendimento quântico de 0,99 para o complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})](\text{PF}_6)_2$ , enquanto para as matrizes de sílica foi evidenciado qualitativamente que os complexos ancorados geraram oxigênio singleto. A utilização desses sistemas fotossensibilizantes para degradação de poluentes orgânicos através do mecanismo de ataque do oxigênio singleto serão objetos de estudos futuros.

**Palavras chaves:** complexos polipiridínicos; oxigênio singleto; matriz de sílica.

## ABSTRACT

Silica matrices possess interesting properties that render them excellent supports for other molecules. The literature reports the immobilization of complex ruthenium ions to synthesize various materials and applications. Immobilizing photosensitizers onto specific solid carriers, used for catalytic generation of reactive oxygen species, facilitates the degradation of organic compounds in water treatment. This approach enables heterogeneous reactions and allows for the recyclability of the catalytic system. Consequently, the aim of this study was to synthesize silica spheres modified with the complex ruthenium ions  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})_2$  and  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$ , where bpy stands for 2,2'-bipyridine, and mbpy-ant stands for 4'-methyl-N-(anthracen-2-yl)-[2,2'-bipyridine]-4-carboxamide. These modifications aimed to enhance singlet oxygen production for remediating water residues from dye degradation. The silica materials were characterized through vibrational spectroscopy in the infrared region, diffuse reflectance spectroscopy in the UV-Vis region, and Zeta potential measurements. The complexes' characterization included electronic spectroscopy in the ultraviolet and visible regions, revealing MLCT bands at 458 nm for  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})_2$  and 581 nm for  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$ . Additional characterizations involved vibrational spectroscopy in the infrared region, cyclic voltammetry, and  $^1\text{H}$  NMR, establishing redox potentials of  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$  as  $E_{1/2} = +1.34 \text{ V}$  and  $E_{1/2} = +0.455 \text{ V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ . The singlet oxygen detection assay, using DPBF, exhibited an outstanding quantum yield of 0.99 for the complex  $\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})_2$ . Furthermore, qualitative evidence indicated that the anchored complexes on the silica matrices generated singlet oxygen. The utilization of these photosensitizing systems for organic pollutant degradation through singlet oxygen attack mechanisms will be explored in future studies.

**Key words:** olyphyridine complexes; singlet oxygen; silica matrix.

## SUMÁRIO

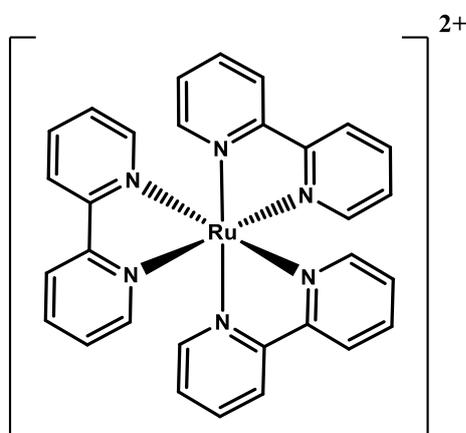
1	INTRODUÇÃO.....	10
2	JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS.....	19
2.2	Objetivo geral.....	20
2.3	Objetivos específicos.....	20
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	21
3.1	Reagentes e solventes.....	21
3.2	Síntese e modificação das esferas porosas de SiO <sub>2</sub> .....	22
3.2.1	<i>Síntese das esferas porosas de SiO<sub>2</sub> através do Método de Stöber modificado</i>	22
3.2.2	<i>Funcionalização das esferas de SiO<sub>2</sub> com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES)</i> .....	22
3.2.3	<i>Quantificação dos grupamentos amino nas esferas modificadas SiO<sub>2</sub>@APTES</i> .....	22
3.2.4	<i>Síntese do ligante 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-ácido carboxílico (mbpy-COOH)</i> .....	23
3.2.5	<i>Modificação das esferas SiO<sub>2</sub>@APTES com o ligante mbpy-COOH</i> .....	24
3.2.6	<i>Síntese do ligante 4'-metil-N-(antracên-2-il)-[2,2'bipiridina]-4-carboxiamida (mbpy-ant)</i> .....	24
3.3	Síntese dos compostos de coordenação.....	24
3.3.1	<i>Síntese do complexo precursor [Ru(bpy)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>]</i> .....	24
3.3.2	<i>Síntese do íon complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(mbpy-ant)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub></i> .....	25
3.3.3	<i>Síntese do complexo [Ru(bpy)(mbpy-ant)Cl<sub>2</sub>]</i> .....	25
3.4	Incorporação dos complexos nas esferas de sílica.....	25
3.4.1	<i>Adsorção do complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(mbpy-ant)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> nas esferas de SiO<sub>2</sub></i> .....	25
3.4.2	<i>Ancoragem do complexo [Ru(bpy)(mbpy-ant)Cl<sub>2</sub>] nas esferas de sílica modificadas SiO<sub>2</sub>@APTES-mbpyCO</i> .....	26
3.5	Caracterizações.....	27
3.5.1	<i>Espectroscopia de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis</i> .....	27
3.5.2	<i>Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)</i> .....	27
3.5.4	<i>Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de <sup>1</sup>H (RMN<sup>1</sup>H)</i> .....	27
3.5.5	<i>Medidas eletroquímicas</i> .....	28
3.5.6	<i>Potencial Zeta</i> .....	28
3.5.7	<i>Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível</i> .....	28
3.5.8	<i>Rendimento de geração de oxigênio singleto (Φ<sub>Δ</sub>) dos complexos de rutênio</i>	28
3.5.9	<i>Rendimento de geração de oxigênio singleto (Φ<sub>Δ</sub>) dos complexos de rutênio ancorados nas esferas de sílica modificadas</i> .....	29
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30

4.1	Caracterização dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$ .....	30
4.1.1	<i>Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	30
4.1.2	<i>Espectroscopia de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis</i> .....	32
4.1.3	<i>Voltametria Cíclica</i> .....	35
4.1.4	<i>Ressonância Magnética Nuclear De <math>^1\text{H}</math></i> .....	37
4.2	Caracterização das esferas de sílica.....	39
4.2.1	<i>Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)</i> .....	39
4.2.2	<i>Quantificação dos grupamentos amino presentes nas esferas modificadas <math>\text{SiO}_2@\text{APTES}</math></i> .....	41
4.3	Ancoragem dos complexos polipiridínicos de rutênio nas esferas de sílica..	44
4.3.1	<i>Espectroscopia vibracional na região infravermelho</i> .....	44
4.3.2	<i>Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível</i> .....	46
4.3.3	<i>Potencial Zeta</i> .....	47
4.4	Rendimento de geração de oxigênio singlete.....	48
5	CONCLUSÕES.....	52
	REFERÊNCIAS.....	53
	APÊNDICE A – ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^1\text{H}$ BIDIMENSIONAL PARA O COMPLEXO $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})]^{2+}$ EM DMSO DEUTERADO, OBTIDO NA FREQUÊNCIA DE 500 MHz.....	60

## 1 INTRODUÇÃO

Os íons complexos polipiridínicos de rutênio podem ser representados de forma geral através da fórmula  $[\text{Ru}(\text{LL})_3]^{2+}$ , sendo LL os ligantes polipiridínicos bidentados. A estabilidade química desses complexos em seus: estado fundamental, estados excitados e oxidados permitem o surgimento de novas propriedades fotoquímicas nas quais fótons e elétrons podem ser trocados [1,2]. A Figura 1 mostra a estrutura química de um dos íons complexos mais estudados dessa categoria, o tris(bipiridina) rutênio (II) ( $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ ).

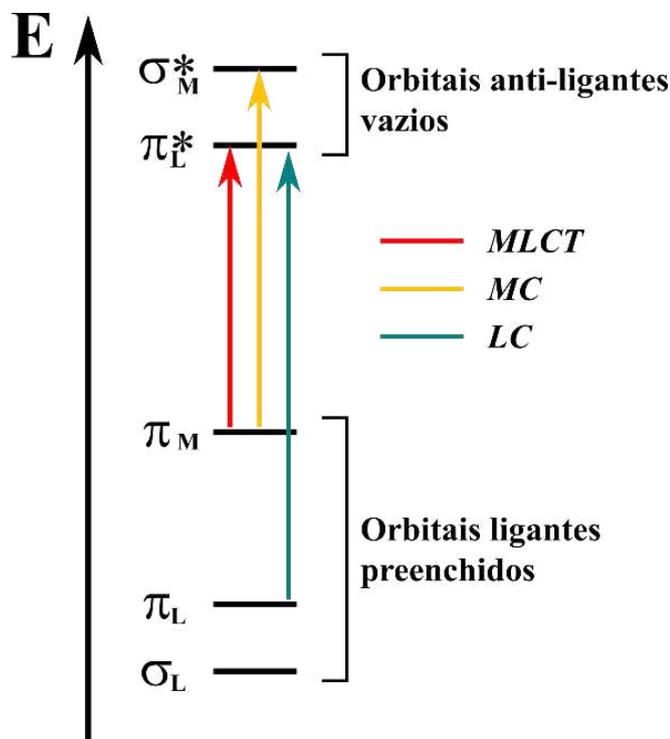
Figura 1 – Estrutura química do íon complexo tris (bipiridina) rutênio (II).



Fonte: Próprio autor.

O ligante 2,2'-bipiridina possui orbitais moleculares que atuam como doadores  $\sigma$  de densidade eletrônica localizados majoritariamente nos átomos de nitrogênio. Além disso, esse também pode atuar como  $\pi$ -doador e  $\pi$ -aceptor através de orbitais moleculares deslocalizados nos anéis aromáticos [2]. A Figura 2 ilustra a representação simplificada das transições eletrônicas possíveis nos orbitais moleculares do íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  considerando a simetria octaédrica.

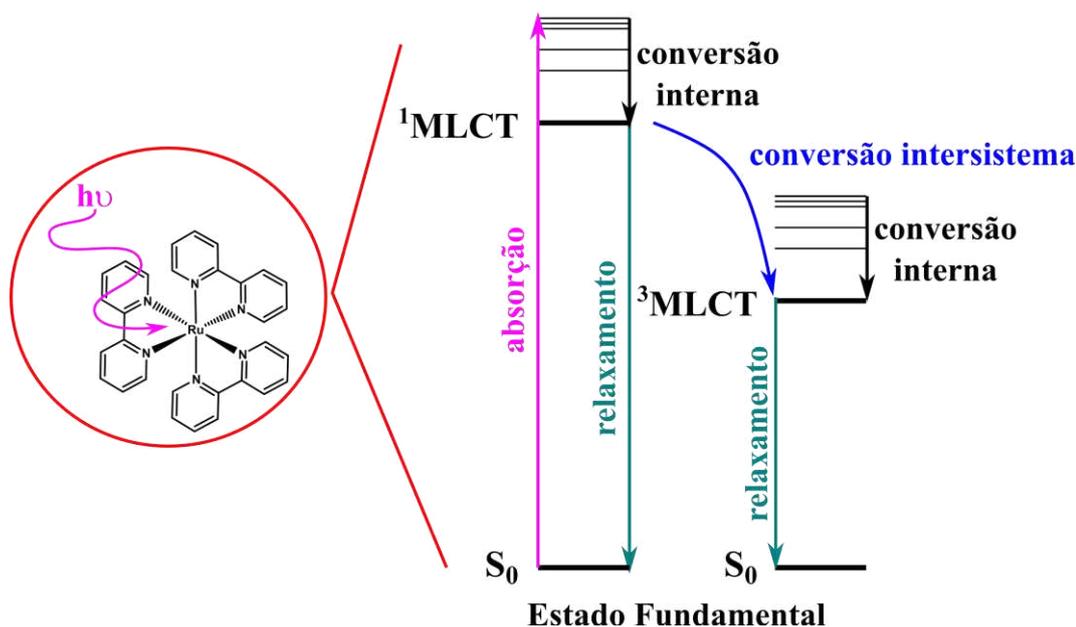
Figura 2 – Diagrama de orbitais moleculares simplificado do íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  ilustrando as transições eletrônicas (→) *metal-to-ligand charge transfer (MLCT)*, (→) *metal-centered (MC)* e (→) *ligand-centered (LC)*.



Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar na Figura 2 que existem três transições eletrônicas principais. A primeira delas caracteriza-se por uma transição eletrônica entre o orbital ocupado de maior energia, ou *highest occupied molecular orbital (HOMO)*, localizado majoritariamente nos orbitais  $d\pi$  do Ru(II) e o orbital desocupado de menor energia, ou *lowest unoccupied molecular orbital (LUMO)* [2–4], localizados majoritariamente nos orbitais  $\pi_L^*$  dos ligantes bipyridínicos, dando origem à uma banda de transferência de carga metal-ligante *MLCT*. As outras duas caracterizam-se por, uma transição eletrônica centrada nos orbitais moleculares formados majoritariamente pelo metal (*MC*) referente aos orbitais  $\sigma_M^* \leftarrow \pi_M$  e a outra nos orbitais moleculares formados majoritariamente pelos ligantes bipyridínicos (*LC*) referente aos orbitais  $\pi_L^* \leftarrow \pi_L$  [2–4]. Tais transições eletrônicas conferem propriedades interessantes a esses íons complexos devido aos mecanismos de relaxamento existentes após a excitação eletrônica que acontece depois de haver absorção de luz por esses compostos. A Figura 3 ilustra as conversões que acontecem no processo de relaxamento desses íons complexos.

Figura 3 – Representação esquemática resumida do diagrama de Jablonski referente ao processo de relaxamento dos elétrons previamente excitados do íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ .



Fonte: Próprio autor.

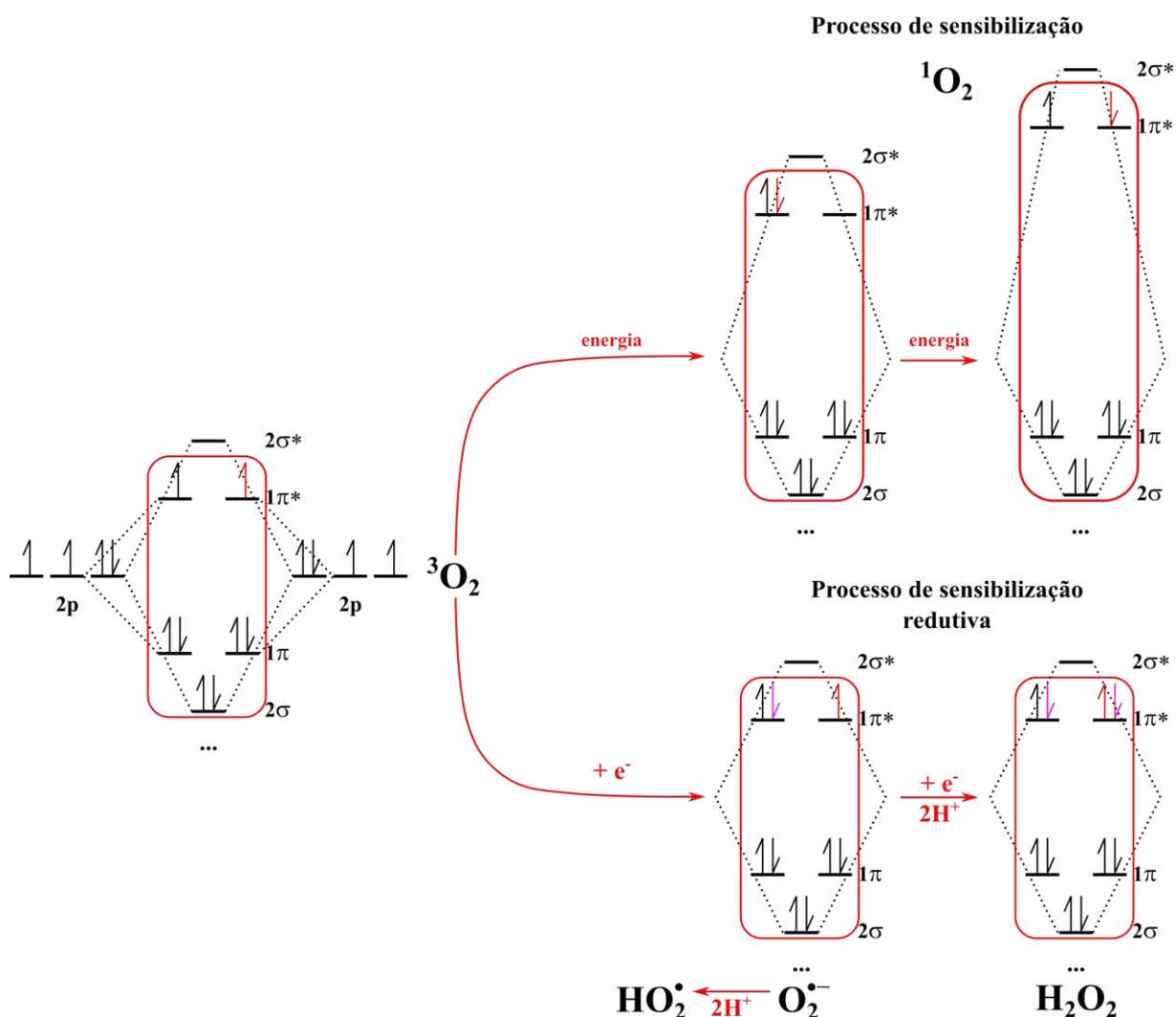
Pode-se observar na imagem que a excitação dos elétrons faz com que esses ocupem níveis de energia mais altos referente a um estado singlete e os processos de relaxamento através de conversões internas levam a um decaimento desses elétrons até que esses ocupem o orbital LUMO. O gap de energia existente entre esse orbital e o estado fundamental, entretanto, permite que esses elétrons experimentem a conversão intersistema em que há a mudança na multiplicidade spin dos estados excitados, visto que o estado tripleto se apresenta em menores níveis energéticos.

Essa característica presente nos íons complexos polipiridínicos de rutênio leva à formação de novos conjuntos de poços de potencial e de novos estados excitados possíveis de serem atingidos. Tal propriedade aliada à conversão intersistema permite que a energia envolvida nos processos de relaxamento dos elétrons possa ser transferida para outras espécies presentes no meio em que o íon complexo está inserido, levando a processos de supressão ou de sensibilização. Além disso, esses podem envolver processos de supressão ou de sensibilização redutiva ou oxidativa devido à separação de cargas existentes nos estados excitados que permitem a redução ou oxidação das espécies presentes [2–4].

A presença de oxigênio no meio em que os íons complexos polipiridínicos de rutênio estão inseridos, permite a formação de oxigênio singlete e/ou de espécies reativas de oxigênio. Essas espécies químicas, devido a sua alta reatividade e curto tempo de vida, são

bastante estudadas devido as suas diversas aplicações. A Figura 4 ilustra os processos de formação dessas espécies de oxigênio.

Figura 4 – Esquema resumido referente à formação de oxigênio singlete e das espécies reativas de oxigênio a partir da sensibilização devido aos processos de relaxamento dos íons complexos.



Fonte: Próprio autor.

O oxigênio molecular naturalmente possui dois elétrons desemparelhados nos orbitais antiligantes  $1\pi^*$ , conseqüentemente, apresentando multiplicidade spin igual a três, sendo considerado um estado tripleto. Para atingir o estado singlete mostrado na parte superior da Figura 4 (processo de sensibilização), é necessário que um dos dois elétrons seja excitado através da recepção de energia pelo oxigênio molecular levando ao emparelhamento dos dois elétrons em um dos orbitais ou inversão do spin de um desses elétrons, sendo esse segundo caso mais energético e, conseqüentemente, menos favorecido [5–7].

Essa energia recebida pelo oxigênio molecular pode ser fornecida pelos íons complexos polipiridínicos de rutênio através da conversão intersistema e, devido a isso, é nomeado por sensibilização, haja vista que há a excitação eletrônica de uma outra molécula [5–7].

Se ao invés de haver transferência energética, contudo, houver a transferência de um elétron, esse processo passa a ser considerado como uma sensibilização redutiva, tendo em vista que esse elétron é transferido para o oxigênio molecular levando à formação das espécies reativas de oxigênio que consistem em radicais ou na molécula de peróxido, sendo seus processos de formação resumidos na parte inferior da Figura 4 (processo de sensibilização redutiva) [5–7].

A existência de espécies reativas de oxigênio foi inicialmente proposta por Kautsky em 1930 [8], contudo, foi somente em 1964 que o interesse pela espécie de oxigênio singlete ( $^1\text{O}_2$ ) começou a crescer após trabalhos realizados pelos cientistas Foote e Wexler [9].

O oxigênio singlete é uma espécie química eletrofílica que reage preferencialmente com ligações  $\pi$  ( $\text{C}=\text{C}$ ) ricas de densidade eletrônica ou com pares de elétrons isolados em heteroátomos tais como nitrogênio, enxofre, fósforo e selênio [10]. Essa espécie, entretanto, possui um curto tempo de vida, retornando ao seu estado fundamental ( $^3\text{O}_2$ ) via desativação radioativa ou a partir de extinção física devido à interação com outras moléculas. Sendo bastante reativo, portanto, o  $^1\text{O}_2$  pode ser utilizado em diversas aplicações, sendo duas principais a purificação e remediação de água [11,12] e a terapia fotodinâmica para tratamento de câncer [13,14].

O câncer ainda é uma das doenças mais preocupantes existentes mundialmente, sendo que aproximadamente 8 milhões de pessoas morrem por ano devido a essa doença, havendo contribuição significativa para a taxa de mortalidade mundial [15–17]. Os principais tipos de tratamentos utilizados são a quimioterapia, cirurgia, radioterapia, imunoterapia e tratamentos baseados em nanotecnologia. A cirurgia costuma ser a primeira abordagem utilizada, porém, nos casos em que já ocorreu metástase, ela pode não ser o tratamento mais apropriado. Além disso, há casos em que o tumor possa estar localizado em regiões mais delicadas, como órgãos essenciais, tornando a cirurgia um método não prático [13]. Com relação à radioterapia, a natureza ionizante da radiação causa danos ao material genético celular que, quando direcionado ao tumor, leva à inibição da replicação das células tumorais. A utilização à longo prazo, contudo, pode causar imunossupressão, desenvolvimento de ferimentos nos tecidos e danos às células saudáveis adjacentes. A quimioterapia, por sua vez,

consiste na utilização de medicamentos capazes de eliminar a proliferação de células cancerosas no corpo, sendo os quimioterápicos frequentemente administrados de forma intravenosa, geralmente resultando em efeitos sistêmicos. Na ocorrência de metástase, essa estratégia costuma ser benéfica, contudo, pode haver a presença de efeitos colaterais para o paciente [18].

Com o objetivo de aprimorar a seletividade dos tratamentos tradicionais em relação à região alvo dos tumores, a comunidade científica tem buscado por métodos alternativos que possuam menores efeitos colaterais para os pacientes. Nesse sentido, a terapia fotodinâmica (TFD) surgiu como nova estratégia não invasiva promissora nas últimas décadas [19]. Esse método consiste na presença de três elementos básicos: de oxigênio, de um composto fotossensibilizador e de ativação dessas substâncias por meio de comprimentos de onda específicos da luz. Após a ativação desses compostos, as transferências energéticas que ocorrem através dos mecanismos de relaxamento podem produzir espécies reativas de oxigênio (EROs) como oxigênio singleto, radicais livres e entre outros. Tais espécies induzem a morte celular necrótica e apoptótica via oxidação do DNA, RNA, proteínas e organelas da membrana celular [13,20–22].

A terapia fotodinâmica apresenta maior seletividade em relação aos métodos tradicionais, visto que as espécies reativas de oxigênio somente são geradas nas regiões em que há irradiação de luz nos comprimentos de onda especificados, diminuindo assim os efeitos colaterais [23]. A TFD também apresenta algumas vantagens em relação aos métodos tradicionais, tais como baixo potencial tóxico na ausência da irradiação luminosa e baixo dano sistêmico resultante do acúmulo das substâncias em órgãos não específicos. Além disso, a luz utilizada tem menor potência em relação a radioterapia, devido ao caráter não ionizante. Consequentemente, seu impacto em tecidos celulares que não contém os medicamentos não é perigoso, permitindo que a técnica possa ser utilizada mais de uma vez de forma segura caso necessário sem apresentar riscos aos tecidos saudáveis adjacentes [13].

Além da TFD, a produção de oxigênio singleto também é utilizada na purificação de água residual, visto que essa espécie química é capaz de degradar compostos orgânicos diversos devido sua reatividade com ligações  $\pi$  ( $C=C$ ). A poluição da água é um dos problemas mais críticos da humanidade, especialmente devido à maior industrialização e urbanização nas últimas décadas [24]. Além disso, a existência de diferentes tipos de contaminantes, dissolvidos e não dissolvidos, em várias matrizes aquosas, desencadeia impactos eco toxicológicos adversos e também apresenta um risco à saúde pública [25], sendo os principais poluentes compostos orgânicos, farmacêuticos, produtos de cuidado pessoal, produtos químicos desreguladores endócrinos, metais pesados e entre outros [12].

Processos oxidativos avançados (POA) se referem especificamente a processos baseados na oxidação de compostos orgânicos a partir de reações com radicais [26]. Consistem em dois estágios principais: (I) a geração de espécies reativas de oxigênio com altos potenciais redox, tais como radicais hidroxil e superóxido, oxigênio singlete e entre outros, (II) a reação dessas espécies com os poluentes presentes [27].

Tais processos vêm ganhando atenção da comunidade científica no controle de poluição da água [11,28] principalmente devido à sua eficiência na remoção de compostos orgânicos, tendo em vista que esses, devido a sua estabilidade química e/ou baixa biodegradabilidade, não costumam receber tratamento adequado pelos métodos convencionais [29]. Uma das principais vantagens em utilizar esses processos se dá devido à vasta fonte de irradiação solar, o que significa que os compostos capazes de gerar espécies reativas de oxigênio podem absorver fótons de uma fonte natural e abundante para produzir os radicais [27].

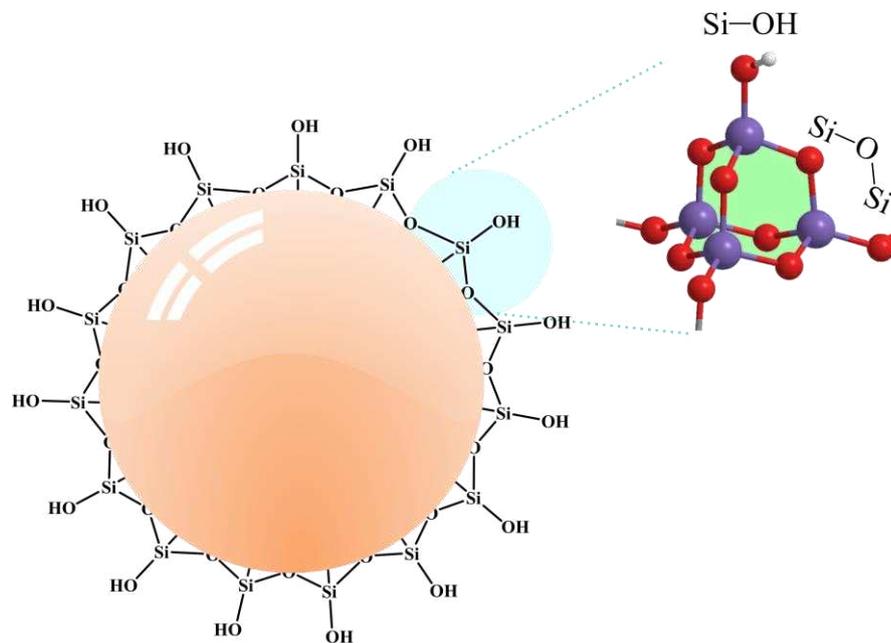
Uma desvantagem, entretanto, é a recuperação dos compostos utilizados na geração das espécies reativas de oxigênio, tendo em vista a solubilização em meio aquoso para realizar o tratamento da água, buscando-se, portanto, meios de possibilitar que tais reações possam acontecer de forma heterogênea. Além disso, pela perspectiva da química verde, catalisadores heterogêneos são preferíveis em relação aos homogêneos, tendo em vista que esses possibilitam a realização das reações havendo desperdício mínimo de material [30–32]. Nesse contexto, o preparo de catalisadores heterogêneos se dá por meio da imobilização das moléculas de interesse em suportes sólidos que possuam sítios ativos capazes de interagir com tais substâncias [33]. Vale ressaltar que algumas características desses suportes podem influenciar na atividade catalítica/seletividade dessas moléculas, tais como a área superficial, hidrofobicidade e porosidade, sendo, portanto, necessário buscar por suportes adequados ao objetivo final e ao material que será imobilizado [33–35]. Os suportes ideais devem possuir boa estabilidade química, térmica e mecânica, área superficial elevada, sítios ativos abundantes na superfície e facilidade de acesso às superfícies exteriores e interiores [33].

Zeólitas e sílica são os materiais mais utilizados na preparação de suportes para catálise heterogênea, havendo preferência pelas zeólitas por possuírem sítios de alumínio, atuando como ácidos de Lewis. Devido aos seus microporos ( $< 2$  nm), entretanto, essas apresentam limitações quanto à dimensão das moléculas que podem interagir com o material. Nesse contexto, a utilização de sílica na preparação de materiais mesoporosos, ganhou bastante atenção [33].

Esferas de sílica podem ser sintetizadas a partir de diversos protocolos, com diferentes tamanhos e propriedades físico-químicas. O pioneiro na produção desses materiais foi Werner Stöber em 1968, sintetizando partículas de sílica monodispersas [36,37]. O método utilizado, assim como os métodos atualmente propostos, consistiu em utilizar o *tetraethyl orthosilicate (TEOS)* como precursor de sílica na presença de etanol e hidróxido de amônio [37]. Em sequência, em 1992, pesquisadores da *Mobil Oil Corporation* sintetizaram a primeira família de sílicas porosas, sendo essas nomeadas de M41S, utilizando surfactantes catiônicos como direcionadores de estrutura [33].

A sílica é um polímero inorgânico que consiste em ligações entre silício e oxigênio, tendo como fórmula geral  $\text{SiO}_2$ . As unidades estruturais principais consistem em grupos siloxanos ( $\text{Si-O-Si}$ ) e em grupos silanóis ( $\text{Si-OH}$ ) [38]. A Figura 5 ilustra a estrutura geral da sílica.

Figura 5 – Representação ilustrativa da organização da sílica, evidenciando os grupos siloxanos ( $\text{Si-O-Si}$ ) e silanóis ( $\text{Si-OH}$ ).



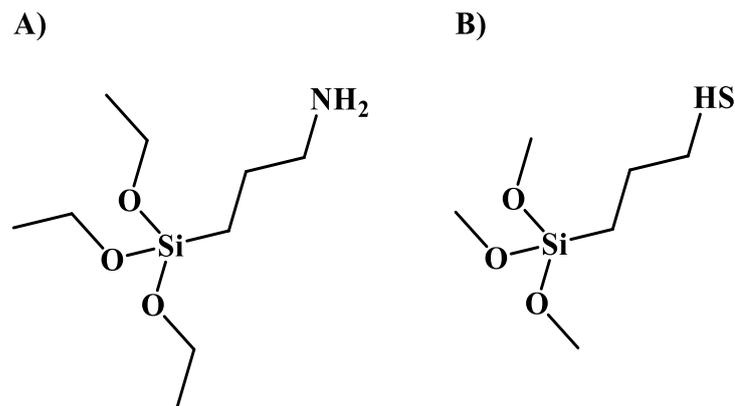
Fonte: Próprio autor.

Pode-se observar na Figura 5 que a organização estrutural da sílica faz com que os grupos siloxanos permaneçam no interior da estrutura, permitindo a formação de poros, sendo esses destacados com a coloração esverdeada (■). Os poros variam de diâmetro, conferindo à sílica as seguintes classificações segundo a IUPAC: (I) microporosa (diâmetro menor que 2,0

nm), (II) mesoporosas (diâmetro entre 2,0 nm e 50 nm) e (III) macroporosas (diâmetro maior que 50 nm). Essas três categorias podem ser classificadas, de maneira geral, como nanoporos (diâmetro menor que 100 nm). Além disso, os microporos podem ser divididos em ultramicroporos (diâmetro menor que 0,7 nm) e supermicroporos (diâmetro entre 0,7 nm e 2 nm). Os grupos silanóis, por sua vez, permanecem na superfície exterior da sílica, permitindo modificações [33,36,39].

Tais modificações são realizadas com agentes de acoplamento organossilanos, como o (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES) e o (3-mercaptopropil)trimetoxissilano (MPTMS), permitindo o carregamento e adsorção de diferentes biomoléculas [38,40]. A Figura 6 mostra as estruturas químicas do APTES e do MPTMS.

Figura 6 – Estruturas químicas do (3-aminopropil)trietoxissilano (APTES) (A) e do (3-mercaptopropil)trimetoxissilano (MPTMS) (B).



Fonte: Próprio autor.

Algumas propriedades interessantes que tornam as matrizes de sílica bons suportes para outras moléculas são sua área superficial, distribuições homogêneas dos poros formados, estabilidade térmica e mecânica, além dos grupos silanóis que permitem a funcionalização, permitindo a síntese de materiais com diferentes aplicações.

A literatura vem reportando a imobilização de íons complexos de rutênio para a síntese de diferentes materiais e aplicações, sendo essa uma abordagem promissora [41–44]. Tal imobilização pode ser feita de duas formas: (I) através da formação de ligações covalentes entre os grupos silanóis funcionalizados e os ligantes coordenados ao centro metálico dos íons complexos ou (II) através de interações eletrostáticas entre os grupos silanóis negativamente carregados e o centro metálico presente no íon complexo [41–44].

Como citado anteriormente, algumas desvantagens na utilização de fotossensibilizadores em meios homogêneos é a solubilidade desses no solvente da reação e, conseqüentemente, a dificuldade de removê-los da mistura de reação. A imobilização do fotossensibilizador em transportadores sólidos específicos é uma alternativa para contornar estes problemas e ainda possibilita a reutilização do sistema heterogêneo.

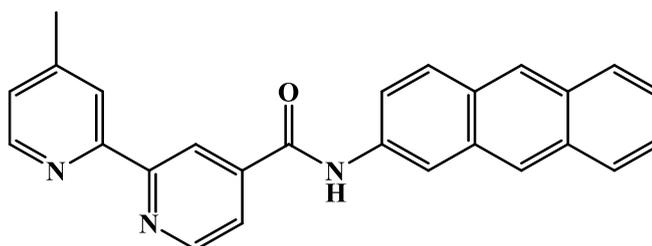
## 2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVOS

### 2.1 Justificativa

A síntese de matrizes híbridas que consistem em esferas de sílica modificadas com íons complexos de rutênio  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})](\text{PF}_6)_2$  e  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$ , apresentada neste trabalho, visou a produção de oxigênio singlete para a remediação de água residual a partir da degradação de moléculas orgânicas, em especial os corantes.

O ligante 4'-metil-N-(antracên-2-il)-[2,2'-bipiridina]-4-carboxamida (mbpy-ant) foi sintetizado por Zingler e colaboradores em 2006 [45]. Os autores realizaram o estudo fotofísico do ligante antraceno isolado e covalentemente ligado à uma porção bipiridínica por meio de uma reação de amidação, formando um cromóforo. Eles demonstraram que esse cromóforo, quando coordenado à um centro metálico, permite a formação de um sistema de transferência energética capaz de prolongar a vida útil do estado excitado MLCT, possui alto rendimento quântico. A Figura 7 mostra a estrutura química do ligante mbpy-ant.

Figura 7 – Estrutura química do ligante 4'-metil-N-(antracên-2-il)-[2,2'-bipiridina]-4-carboxamida (mbpy-ant).

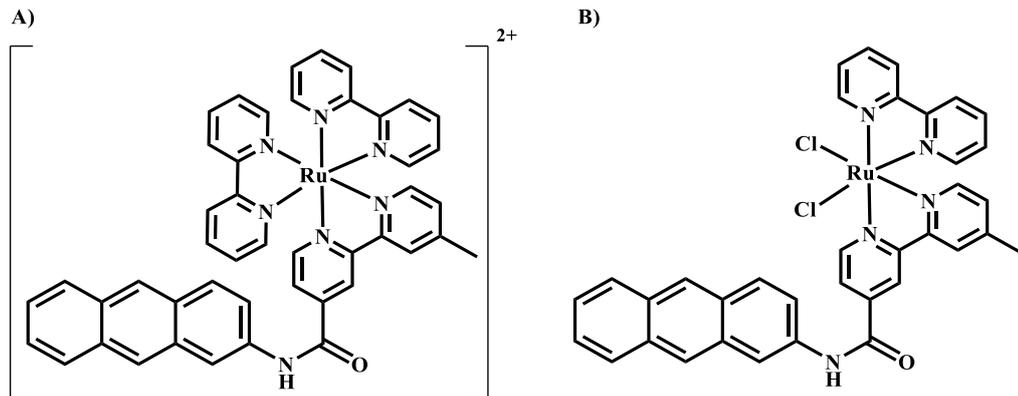


Fonte: Próprio autor.

As estruturas químicas dos íons complexos  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})](\text{PF}_6)_2$  e  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  são mostradas na Figura 8. Esses, ancorados às esferas de sílica, podem atuar na degradação de poluentes orgânicos através da produção de espécies reativas de

oxigênio para que, após o ataque a porções nucleofílicas das moléculas orgânicas, gerem espécies com menores riscos ambientais.

Figura 8 – Estrutura química dos íons complexos  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})](\text{PF}_6)_2$  (A) e  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  (B).



Fonte: Próprio autor.

## 2.2 Objetivo geral

Sintetizar matrizes híbridas de sílica a partir do ancoramento de íons complexos polipiridínicos de rutênio visando futuras aplicações na degradação de corantes orgânicos por oxigênio singlete.

## 2.3 Objetivos específicos

1. Sintetizar esferas de sílica empregando o método de Stöber modificado [37];
2. Caracterizar as esferas de sílica funcionalizadas através de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR);
3. Sintetizar e caracterizar os complexos polipiridínicos  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})](\text{PF}_6)_2$  e  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  através de Espectroscopia de Absorção Eletrônica (UV-Vis), Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR), Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ) e voltametria cíclica.
4. Funcionalizar as esferas de sílica sintetizadas com os complexos  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})](\text{PF}_6)_2$  e  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  via processos de adsorção.
5. Caracterizar os materiais híbridos por Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível, Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR) e Potencial Zeta.
6. Estudar a geração fotoquímica de oxigênio singlete dos complexos livres e dos materiais híbridos obtidos.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Reagentes e solventes

Os materiais que foram utilizados no desenvolvimento deste trabalho estão listados na Tabela 1. Nenhum dos reagentes e solventes recebeu tratamento prévio, exceto a N,N dimetilformamida (DMF) e a acetona que foram utilizadas nas etapas de síntese. Estes foram secos com auxílio de peneira molecular e pentóxido de fósforo, respectivamente.

**Tabela 1** – Lista de reagentes e solventes utilizados com suas respectivas purezas (%) e marcas das quais foram adquiridos.

Reagentes e solventes	Pureza (%)	Marca	
Tetraetilortosilicato (TEOS)	98,0	Sigma-Aldrich	
3-aminopropiltrietoxissilano (APTES)	98,0		
2,2'-bipiridina	99,0		
4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina	99,0		
2-aminoantraceno	96,0		
Nitrato de prata	99,0		
Tricloreto de rutênio triidratado	99,8		
N-metilmorfolina	99,5		
1,3 difenilisobenzofurano (DPBF)	97,0		
1-hidroxi-benzotriazol	97,0		
4-nitrobenzaldeído	98,0		
Hexafluoreto de fosfato de amônio	95,0		
Ácido acético	99,7		Synth
Hidróxido de amônia	25,0		
Acetonitrila	P.A.		
Etanol	P.A.		
Éter etílico	P.A.		
Metanol	P.A.		
Tolueno	99,5		
N,N dimetilformamida (DMF)	99,8		
Diclorometano	99,5		
1-4 dioxano	99,0		
Hidróxido de sódio	P.A.		
Ácido clorídrico	37,0		
Sulfato de sódio anidro	P.A.		
Acetonitrila	P.A.		
Acetona	99,5		
Cloreto de lítio	99,0	Vetec	
Quitosana,-	—	Polimar (lote 20070629)	
N,N'-diisopropilcarbodiimida (DIC)	98,0	Fluka	
Dióxido de selênio	99,8	Argos Organic	

Fonte: Próprio autor.

### 3.2 Síntese e modificação das esferas porosas de SiO<sub>2</sub>

#### 3.2.1 Síntese das esferas porosas de SiO<sub>2</sub> através do Método de Stöber modificado

A síntese das esferas porosas foi realizada de acordo com o procedimento experimental descrito por Braga (2009) [46]. Assim, 1,2 g de quitosana foram solubilizados em uma solução aquosa de ácido acético 5% (v/v) e, em seguida, 10,0 mL de água destilada foram adicionados, tendo essa mistura permanecido sob agitação durante 30 min. Ao final desse período, 6,5 mL de uma solução TEOS/Etanol na razão molar de 1:6 e 80,0 mg de sílica aerosil foram adicionados à mistura, permanecendo sob agitação durante 4 h. Após esse tempo, com auxílio de uma bomba peristáltica, a mistura foi gotejada em uma solução aquosa de hidróxido de amônio 50% (v/v) sob agitação magnética para a formação das esferas ficando em repouso por 24h.

As esferas obtidas foram lavadas com água destilada até que fosse atingido pH 7,0. O material obtido foi seco à temperatura ambiente durante 72 h e após, foram calcinadas em calcinador com fluxo de ar a 600 °C utilizando uma rampa de temperatura de 8 °C/min durante 4 h.

#### 3.2.2 Funcionalização das esferas de SiO<sub>2</sub> com 3-aminopropiltriétoxissilano (APTES)

A funcionalização das esferas de sílica (SiO<sub>2</sub>) foi realizada de acordo com procedimento descrito por Da Silva, et al. (2010)[47]. Assim, 100,0 mg das esferas obtidas na seção anterior, foram previamente secas em uma estufa a 100 °C durante 1 h, com o objetivo de eliminar a umidade restante. Essa massa foi transferida para um balão de fundo redondo de 50,0 mL e adicionado 20,0 mL de tolueno e 300 µL de APTES. A suspensão permaneceu em um sistema de refluxo durante 24 h.

Ao término desse período, as esferas obtidas (SiO<sub>2</sub>@APTES) foram lavadas com 10,0 mL de metanol e 10,0 mL de etanol secas à vácuo e armazenadas em dessecador.

#### 3.2.3 Quantificação dos grupamentos amino nas esferas modificadas SiO<sub>2</sub>@APTES

A quantificação dos grupamentos amino existentes nas esferas SiO<sub>2</sub>@APTES foi realizada de acordo com o procedimento descrito por Sun, et al. (2019) [48], com algumas modificações 1,0 mL de uma solução de 4-nitrobenzaldeído 0,15 mol L<sup>-1</sup> (preparados dissolvendo-se 22,66 mg em 10,0 mL de solução HAc/EtOH 0,8% (v/v) foi adicionado à 20,0 mg de esferas SiO<sub>2</sub>@APTES, e a mistura foi deixada sob agitação por 1 h, para formação de uma imina.

Ao término da reação de acoplamento, o sobrenadante foi removido e as esferas foram lavadas diversas vezes com a solução de lavagem de HAc/EtOH 0,8% (v/v). para a remoção do 4-nitrobenzaldeído fisicamente adsorvido. A lavagem foi acompanhada através de espectros de absorção eletrônica na região do UV por absorção característica em 267 nm. .

A quantificação dos grupos aminos superficiais foi acompanhada através da hidrólise da imina formada. Para isso, foi preparada uma solução de HAc/EtOH/H<sub>2</sub>O na proporção 0,8:1:1 (v/v/v). 1,0 mL dessa solução foi adicionado ao produto de acoplamento para a hidrólise da imina formada e conseqüente liberação do 4-nitrobenzaldeído em solução. A mistura permaneceu sob agitação durante 1 h. Após, o sobrenadante formado foi recolhido e diluído em um balão volumétrico de 10,0 mL e o espectro eletrônico foi obtido.

Uma curva de calibração de padrão externo foi construída utilizando a banda em 267 nm, característica do composto 4-nitrobenzaldeído, com o objetivo de quantificar de forma indireta os grupamentos amino presentes nas esferas SiO<sub>2</sub>@APTES.

#### **3.2.4 Síntese do ligante 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-ácido carboxílico (mbpy-COOH)**

A síntese do ligante mbpy-COOH foi realizada de acordo com o procedimento descrito Mccafferty, et al. (1995) [49]. 1,0 g de 4,4'-dimetil-2,2'-bipiridina foi adicionado à 65,0 mL de 1,4-dioxano juntamente de 0,72 g de SeO<sub>2</sub>, permanecendo essa mistura em sistema de refluxo sob agitação constante a 100 °C por 24 h. Ao término desse período, foi realizada uma filtração a quente, sendo o filtrado e rotaevaporado e obtido um sólido residual ao qual adicionou-se 38,0 mL de solução etanólica 95% (v/v) e 10,0 mL de solução de AgNO<sub>3</sub> 0,06 mol L<sup>-1</sup>. Esse sistema permaneceu sob agitação durante 20 min e, em seguida, foi gotejada uma solução de NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>. A mistura obtida permaneceu sob agitação por um período de 15 h e, rotaevaporada até a redução à metade do volume. Em seguida, foi realizada uma filtração com o uso de um funil de placa porosa com camadas de celite e o filtrado foi recolhido e adicionado 25,0 mL de NaOH 1,3 mol L<sup>-1</sup> e 5,0 mL de água destilada, seguido de uma extração líquido-líquido, em quatro lavagens com 25,0 mL de diclorometano. A fase orgânica formada foi recolhida e o pH foi ajustado para 3,55 utilizando uma solução de HAc/HCl 1:1 (v/v) 4N. A suspensão foi armazenada na geladeira durante 24 h, filtrada e o precipitado seco à vácuo. Após secagem, procedeu-se uma nova extração sólido-líquido com acetona, previamente seca, em sistema de Soxhlet por um período de 72 h. Por fim, o solvente foi removido através de rotaevaporação e o precipitado final obtido foi seco à vácuo. O rendimento total foi de 65,93%.

### 3.2.5 Modificação das esferas $\text{SiO}_2\text{@APTES}$ com o ligante *mbpy-COOH*

A modificação das esferas  $\text{SiO}_2\text{@APTES}$  foi realizada seguindo o procedimento descrito Doro, et.al. (2007) [50] com algumas modificações. 4,0 mg de *mbpy-COOH* foram solubilizados em DMF previamente seco sendo, em seguida, adicionados 100,0 mg das esferas  $\text{SiO}_2\text{@APTES}$  e 100  $\mu\text{L}$  de DIC. Essa mistura foi colocada em um sistema de refluxo por 24 h.

Após esse período, as esferas modificadas ( $\text{SiO}_2\text{@APTES-}mbpy\text{CO}$ ) obtidas foram filtradas e lavadas com 20,0 mL de solução metanol/etanol 1:1 (v/v), sendo transferidas para um extrator de Soxhlet e deixadas por 12 h, a fim de remover o excesso de ligante. Essa etapa de extração foi monitorada através dos espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis, sendo observada a diminuição da banda em 280 nm característica do ligante *mbpy-COOH*. Ao final, as esferas foram secas na estufa a 100 °C durante 1 h.

### 3.2.6 Síntese do ligante 4'-metil-N-(antracên-2-il)-[2,2'-bipiridina]-4-carboxiamida (*mbpy-ant*)

A síntese do ligante 4'-metil-N-(antracên-2-il)-[2,2'-bipiridina]-4-carboxiamida (*mbpy-ant*) foi realizada de acordo com procedimento descrito por Abreu, et al. (2017) [51]. Em 5,0 mL de DMF foram dissolvidos 200,5 mg (0,94 mmol) de 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-ácido carboxílico, 126,0 mg (0,93 mmol) de 1-hidróxi-benzotriazol, 2,34 g (1,24 mmol) de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  e 174  $\mu\text{L}$  (1,24 mmol) de N, N'-diisopropilcarbodiimida (DIC), permanecendo a mistura sob agitação por 10 min. Após esse período, foram adicionados 232,0 mg (1,20 mmol) do corante orgânico 2-aminoantraceno e 40  $\mu\text{L}$  (0,36 mmol) de N-metil-morfolina, procedendo-se a reação à temperatura ambiente durante 24 h. A solução resultante passou por uma filtração, sendo lavada com 10,0 mL de DMF previamente seco. O filtrado foi recolhido e adicionado 20,0 mL de água destilada gelada para promover a precipitação do ligante formado. O precipitado foi filtrado, lavado com 5,0 mL de acetona gelada e com 60,0 mL de éter etílico gelado. O rendimento total obtido foi de 48,6%.

## 3.3 Síntese dos compostos de coordenação

As sínteses dos compostos de coordenação foram realizadas de acordo com o procedimento descrito por Liska, et al. (1988) [52] com algumas modificações.

### 3.3.1 Síntese do complexo precursor $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$

Em 10,0 mL de DMF foram adicionados 0,50 g (2,41 mmol) de  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , 0,76 g (4,84 mmol) do ligante 2,2'-bipiridina e 0,68 g (16,0 mmol) de LiCl, tendo permanecido essa

mistura sob agitação magnética e sistema de refluxo por 8 h. Depois disso, o sistema foi resfriado à temperatura ambiente para, em seguida, serem adicionados 50,0 mL de acetona gelada para promover a formação do precipitado desejado. Essa mistura permaneceu em repouso na geladeira por 12 h. Ao final desse período, foi filtrada e lavada com 20,0 mL de água destilada gelada seguidos de 50,0 mL de éter etílico. O precipitado final obtido foi seco à vácuo, sendo o rendimento total de 58,8%.

### **3.3.2 Síntese do íon complexo $[Ru(bpy)_2(mbpy-ant)](PF_6)_2$**

A síntese do íon complexo  $[Ru(bpy)_2(mbpy-ant)](PF_6)_2$  foi realizada seguindo o procedimento modificado descrito na literatura [52]. Em 10,0 mL de uma solução etanol/água 3:1 (v/v) foram adicionados 35,76 mg (0,092 mmol) de mbpy-ant e, posteriormente, foram adicionados 50,0 mg (0,092 mmol) do complexo precursor  $[Ru(bpy)_2Cl_2]$ . Essa solução permaneceu sob agitação em sistema de refluxo durante 24 h para, em seguida, ser rota evaporado até redução à um quarto do volume inicial.

Após isso, foi adicionado 1,0 mL de solução aquosa de  $NH_4PF_6$  10% (m/v) para provocar a precipitação do íon complexo. O sólido obtido foi filtrado e lavado com água destilada e éter etílico gelados para, posteriormente, ser seco à vácuo. O rendimento total obtido foi de 68,0%.

### **3.3.3 Síntese do complexo $[Ru(bpy)(mbpy-ant)Cl_2]$**

Inicialmente, em 10,0 mL de DMF foram solubilizados 25,00 mg (0,12 mmol) de  $RuCl_3 \cdot xH_2O$ , 18,82 mg (0,12 mmol) do ligante 2,2'-bipiridina, 46,70 mg (0,12 mmol) do ligante mbpy-ant e 40,70 mg (0,96 mmol) de LiCl. A solução formada foi colocada em refluxo durante 24 h. Após esse período, à solução foram adicionados 20,0 mL de água destilada gelada para promover a precipitação do complexo, permanecendo a mistura em repouso na geladeira por 12 h. Depois disso, o precipitado final foi filtrado e lavado com 20,0 mL de éter etílico e seco à vácuo. O rendimento total foi de 50,6%.

## **3.4 Incorporação dos complexos nas esferas de sílica**

### **3.4.1 Adsorção do complexo $[Ru(bpy)_2(mbpy-ant)](PF_6)_2$ nas esferas de $SiO_2$**

Para a adsorção do íon complexo  $[Ru(bpy)_2(mbpy-ant)](PF_6)_2$  às esferas de sílica ( $SiO_2$ ) foram preparadas pela adição de 2,0 mg de  $[Ru(bpy)_2(mbpy-ant)](PF_6)_2$  em 100 mL de etanol PA e 100,0 mg das esferas  $SiO_2$ . A mistura permaneceu em agitação em uma mesa agitadora durante 48 h à temperatura ambiente.

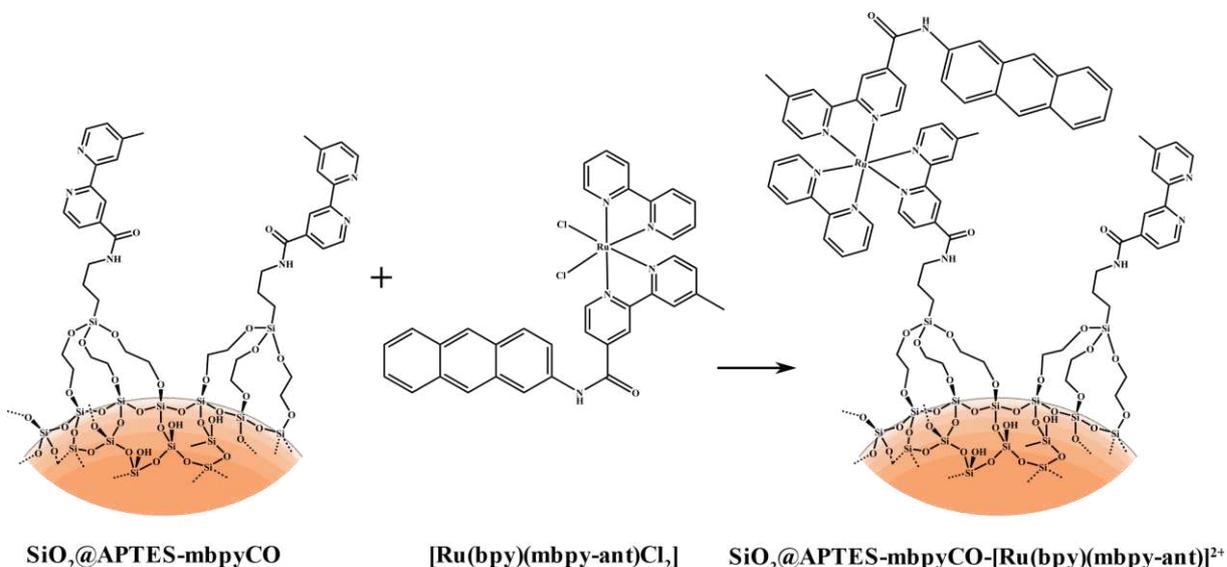
Ao término desse período, as esferas de sílica foram separadas da solução através de filtração simples e em seguida, foram lavadas com etanol PA em um sistema de Soxhlet durante 24 h para remoção do excesso de íon complexo. Durante o processo de lavagem, foram retiradas alíquotas para serem realizadas leituras de espectroscopia de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis no comprimento de onda de 458 nm, referente à transição eletrônica *MLCT* característica do íon complexo, com o objetivo de observar a eficiência da lavagem. Ao término da lavagem, as esferas modificadas ( $\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})]^{2+}$ ) foram secas na estufa durante 1 h à 80 °C e, armazenadas em um dessecador

### ***3.4.2 Ancoragem do complexo $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$ nas esferas de sílica modificadas $\text{SiO}_2@APTES\text{-mbpyCO}$***

2,0 mg do complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  foram dissolvidos em 10,0 mL de DMF no interior de um balão de fundo redondo 50,0 mL e, após isso, foram adicionados 100,0 mg das esferas modificadas  $\text{SiO}_2@APTES\text{-mbpyCO}$ . A suspensão permaneceu em sistema de refluxo sob agitação magnética durante 24 h.

Ao término desse período, a mistura foi filtrada para recuperação das esferas modificadas. Uma alíquota foi retirada da solução filtrada e espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis foram obtidos. As esferas foram levadas ao sistema de Soxhlet para lavagem com etanol PA por pouco mais de 24 h. Durante o processo de lavagem no sistema de Soxhlet, foram retiradas alíquotas para aquisição de espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis no comprimento de onda de 581 nm, referente à transição eletrônica *MLCT* característica do complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$ , com o objetivo de observar a eficiência da lavagem. Ao término da lavagem, o material obtido foi seco na estufa à 80 °C durante 1 h e armazenado em dessecador. Na figura 9 é apresentado o esquema reacional da ancoragem do complexo à matriz inorgânica

Figura 9 – Esquema reacional da ancoragem do complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$ , à matriz inorgânica.



Fonte: Próprio autor.

### 3.5 Caracterizações

#### 3.5.1 Espectroscopia de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis

Os espectros de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis obtidos em solução utilizando o espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 com esfera integradora ISR-2600Plus e Hewlett-Packard-8453 com arranjo de diodos, acoplado a um computador. As amostras foram analisadas em solução utilizando cubeta de quartzo retangular com caminho óptico de 1,0 cm.

#### 3.5.2 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de infravermelho das amostras foram obtidos utilizando o espectrofotômetro Shimadzu modelo IRTracer-100 com transformada de Fourier (FTIR) com faixa de trabalho de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . Para cada amostra analisada foram feitos 64 scans, tendo sido material submetido a uma pressão de 8 toneladas para produção da pastilha de KBr com a amostra. Os espectros obtidos possuem resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.5.4 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de $^1\text{H}$ (RMN $^1\text{H}$ )

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e COSY foram obtidos em um espectrômetro AVANCE DPX 500 Bruker, a 500 MHz, utilizando solventes deuterados.

### 3.5.5 Medidas eletroquímicas

As medidas eletroquímicas para os compostos  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})](\text{PF}_6)_2$  e  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  foram realizadas utilizando o equipamento BAS Epsilon E2 818 à temperatura ambiente. As medidas foram obtidas em solução, previamente desaerada com argônio, de perclorato de tetrabutilamônio (PTBA)  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  dissolvido em acetonitrila e em DMF.

Foram utilizados os eletrodos de carbono vítreo, de platina e de Ag/AgCl saturado em solução aquosa de KCl como os eletrodos de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência, respectivamente. Utilizou-se o ferroceno como padrão interno, que apresentou  $E_{1/2} = 0,38 \text{ V vs Ag/AgCl}$ .

### 3.5.6. Potencial Zeta

As análises de potencial Zeta foram realizadas utilizando o equipamento ZetaSizer Nano ZS da Malvern, modelo ZEN3600 com laser de comprimento de onda de 633 nm e ângulo de espalhamento de  $17^\circ$  localizado na Central Analítica do Departamento de Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

As medidas foram feitas a partir de suspensões aquosas de concentração de 1% m/v dos compostos de interesse, tendo sido previamente agitadas em shaker durante 12 h para a devida homogeneização da suspensão. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

### 3.5.7 Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível

As medidas de reflectância foram realizadas à temperatura ambiente utilizando pastilhas de KBr contendo as amostras sólidas previamente maceradas com o brometo de potássio. Utilizou-se o espectrofotômetro Shimadzu UV-2600 com esfera integradora ISR-2600Plus, com suporte para sólidos, localizado na Central Analítica da Universidade Federal do Ceará.

### 3.5.8 Rendimento de geração de oxigênio singleto ( $\Phi\Delta$ ) dos complexos de rutênio

Para o cálculo do rendimento de geração de oxigênio singleto ( $\Phi\Delta$ ) dos complexos de rutênio mencionados anteriormente, foi realizado um estudo observando o decaimento da sonda 1,3-difenilisobenzofurano (DPBF) via fluorescência [53]. Para tal, preparou-se uma solução mista contendo  $1,8 \mu\text{mol L}^{-1}$  do complexo de rutênio e  $20 \mu\text{mol L}^{-1}$  do DPBF. 2,0 mL dessa solução foram depositados em uma cubeta de quartzo que foi utilizada no experimento. Em seguida, as amostras foram irradiadas em intervalos de 10 segundos em um sistema mono LED com  $\lambda_{\text{máx}} = 463 \text{ nm}$  (azul). Esse procedimento foi realizado, separadamente, para os

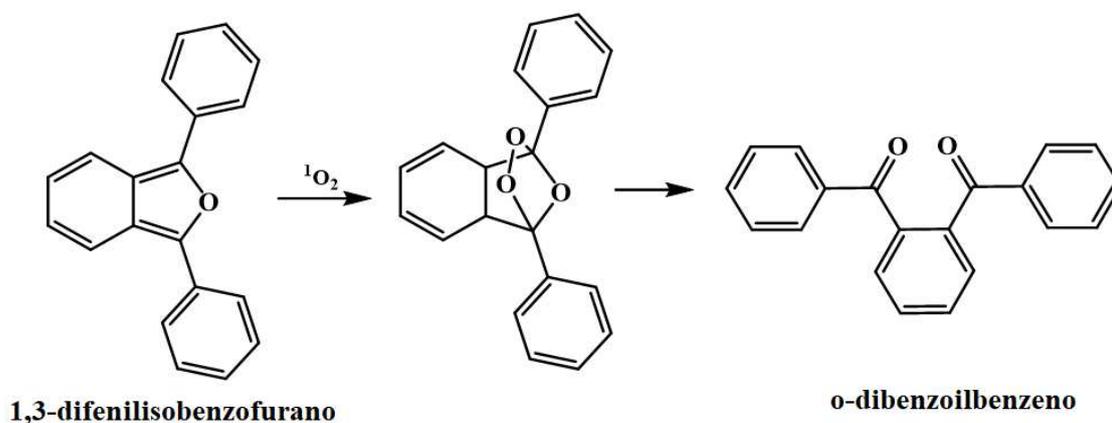
complexos  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  e  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$ , tendo sido esse último utilizado como controle, cujo rendimento quântico de geração de  $^1\text{O}_2$  é de  $\Phi_{\Delta p} = 0,84$  em solução de etanol saturada de ar [54].

Os espectros foram obtidos utilizando o equipamento Fluorímetro Estacionário QM-40 (PTI) nas seguintes condições:  $\lambda_{\text{exc}} = 410$  nm, varredura = 420 – 550 nm e fendas = 0,30 mm. O consumo de DPBF foi monitorado pela diminuição da intensidade da sua banda fluorescente no máximo de emissão em  $I_{\text{máx}}$  em 450 nm. O valor de  $\Phi\Delta$  para os complexos foram determinados a partir da Equação (1) abaixo [53]:

$$\frac{k_a}{k_p} = \frac{\Phi\Delta_a}{\Phi\Delta_p} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que  $k_a$  e  $k_p$  são os coeficientes angulares obtidos a partir das curvas cinéticas geradas plotando-se  $\ln \frac{I_f}{I_0}$  vs tempo de irradiação da amostra e do complexo padrão, sendo  $I_f$  e  $I_0$  as intensidades máximas dos espectros de emissão em um tempo  $t$  e zero, respectivamente.

Figura 10 – Esquema reacional representando o consumo da sonda conforme o oxigênio singlete é gerado em solução.



Fonte: Próprio autor.

### 3.5.9 Rendimento de geração de oxigênio singlete ( $\Phi\Delta$ ) dos complexos de rutênio ancorados nas esferas de sílica modificadas

Para o cálculo do rendimento de geração de oxigênio singlete dos complexos de rutênio ancorados nas esferas de sílica modificadas foram preparadas suspensões nas concentrações de  $1,0 \text{ mg mL}^{-1}$  que permaneceram sob agitação magnética durante um período de 12 h para melhor homogeneização.

Para o procedimento experimental, em uma cubeta de quartzo foram adicionados 2,0 mL de uma solução mista contendo as amostras em suspensão e DPBF  $20,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ . As condições do experimento foram as mesmas usadas para os complexos livres.

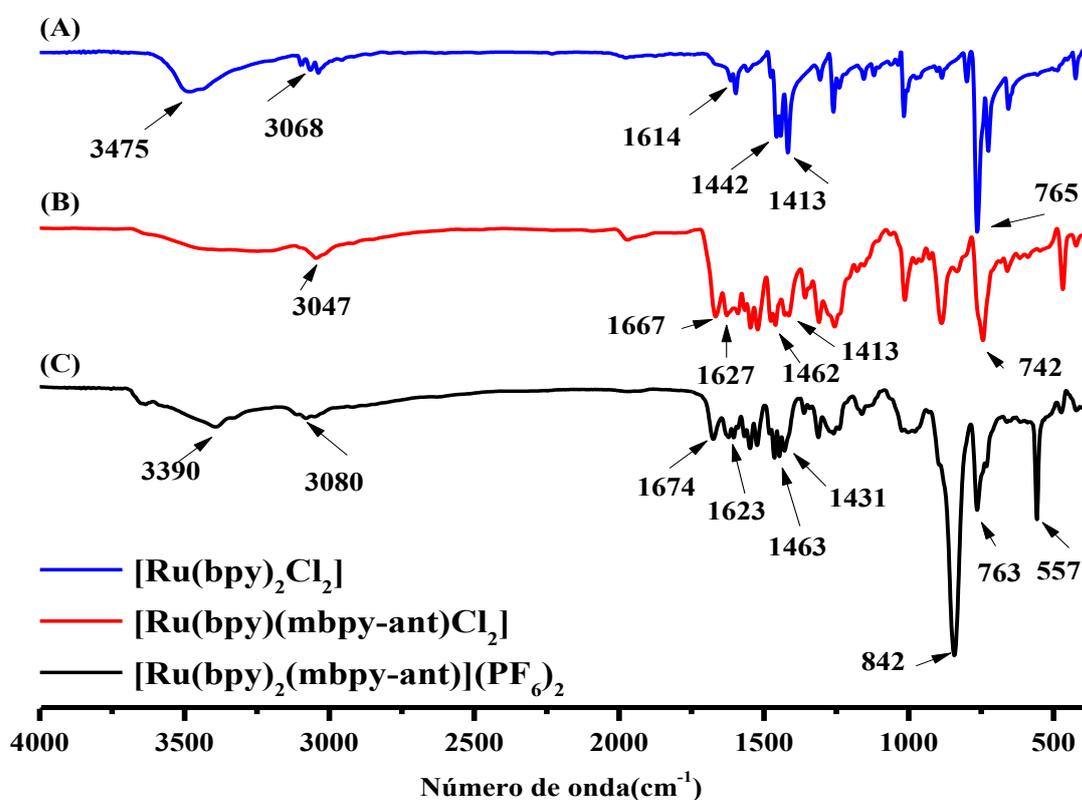
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização dos complexos $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})](\text{PF}_6)_2$ e $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$

#### 4.1.1 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As atribuições dos números de ondas correspondentes aos compostos sintetizados utilizaram-se como base referências similares, existentes na literatura [51,55,56]. Os espectros vibracionais na região do infravermelho para os complexos  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$  em (A),  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  em (B) e do íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})](\text{PF}_6)_2$  em (C) estão evidenciados na Figura 11.

Figura 11 – Espectros vibracionais na região do infravermelho dos complexos (A)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ , (B)  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  e (C)  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})](\text{PF}_6)_2$  em pastilhas de Kbr



Para o complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$  em (A) o pico localizado em  $3475\text{ cm}^{-1}$  é proveniente do estiramento  $\nu\text{O-H}$  da água presente na amostra. O pico presente em  $3068\text{ cm}^{-1}$  foi associado ao estiramento  $\nu\text{C-H}$  dos anéis bipyridínicos. Picos em  $1614$ ,  $1413$  e  $765\text{ cm}^{-1}$  foram atribuídas aos estiramentos das ligações  $\text{C=C}$  e  $\text{C=N}$  dos anéis aromáticos e de deformação da ligação  $\text{C-H}$  da bipyridina, respectivamente.

Para o complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  em (B) o espectro vibracional na região do infravermelho apresenta um pico em  $3047\text{ cm}^{-1}$ , correspondente ao modo de estiramento da ligação  $\text{N-H}$  da amida do ligante  $\text{mbpy-ant}$ . O pico em  $2918\text{ cm}^{-1}$  é referente à ligação  $\text{C-H}$  da porção do antraceno e do grupo metila da  $\text{bpy}$  modificada. Podem ser visualizadas ainda picos em  $1667\text{ cm}^{-1}$  relativas aos modos de estiramentos do grupo  $\text{C=O}$  da amida do ligante  $\text{mbpy-ant}$ , o pico em  $1627\text{ cm}^{-1}$  refere-se à deformação assimétrica da água e em  $1462\text{ cm}^{-1}$  o pico pertence as ligações  $\text{C=C}$  dos anéis aromáticos, o pico localizado em  $1413\text{ cm}^{-1}$  associado às ligações  $\text{C=N}$  dos anéis bipyridínicos e em  $742\text{ cm}^{-1}$  à deformação fora do plano do  $\text{C-H}$  da metila.

O espectro vibracional na região do infravermelho para o íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})](\text{PF}_6)_2$  em (C). Em que se observa o pico em  $3390\text{ cm}^{-1}$  atribuído ao estiramento da ligação  $\text{N-H}$ . Em  $3080$  e  $763\text{ cm}^{-1}$  observa-se os picos relativos ao estiramento da ligação  $\text{C-H}$  e de sua deformação angular fora do plano do carbono  $\text{sp}_3$  referente ao grupo metil, respectivamente. O pico em  $1674\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao modo de estiramento da ligação  $\nu\text{C=O}$  da amida, evidenciando a presença do ligante  $\text{mbpy-ant}$ . O pico em  $1623\text{ cm}^{-1}$  corresponde a deformação da água, os picos em  $1463$  e  $1431\text{ cm}^{-1}$  são relativas aos estiramentos simétricos  $\nu\text{C=C}$  presentes na porção antracênica e  $\nu\text{C=N}$  dos anéis bipyridínicos. A deformação da ligação  $\text{C-H}$  da metila localiza-se em  $1320\text{ cm}^{-1}$ . Em torno de  $1300\text{ cm}^{-1}$  corresponde ao estiramento  $\nu\text{C-N}$ . Em  $763\text{ cm}^{-1}$  que corresponde à deformação  $\delta\text{C-H}$  dos anéis aromáticos. Finalmente, a presença do contraíon hexafluorofosfato ( $\text{PF}_6^-$ ) foi confirmada pela presença dos picos em  $842$  e  $557\text{ cm}^{-1}$ , relativas ao estiramento e deformação angular da ligação  $\text{P-F}$ , respectivamente. Os dados de espectroscopia vibracional na região do infravermelho apontam a coordenação dos ligantes  $\text{mbpy-ant}$  e  $\text{bpy}$  ao centro metálico.

Todos os dados obtidos dos espectros de absorção na região do infravermelho para os complexos estão resumidos na **Tabela 2**.

**Tabela 2** – Tentativa de atribuição das absorções na região do infravermelho para os complexos sintetizados

Número de onda (cm <sup>-1</sup> )			
[Ru(bpy) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> ]	[Ru(bpy)(mbpy-ant)Cl <sub>2</sub> ]	Ru(bpy) <sub>2</sub> (mbpy-ant)(PF <sub>6</sub> ) <sub>2</sub>	Tentativa de atribuição
3475	—		vO-H
3068	—		vC-H(bpy)
	3047	3390	v (N-H)
	2918	3080	v (C-H) corante
	1667	1674	v(C=O) amida
	1627	1623	δ(H <sub>2</sub> O)
1442	1462	1463	v (C=C) bpy
1413	1413	1431	v(C=N) bpy
		1320	flexão(C-H) metila
		1300	v(C-N) bpy
	—	846	v PF <sub>6</sub> <sup>-</sup>
765	742	752-550	δ (C-H)
	—	557	δPF <sub>6</sub> <sup>-</sup>

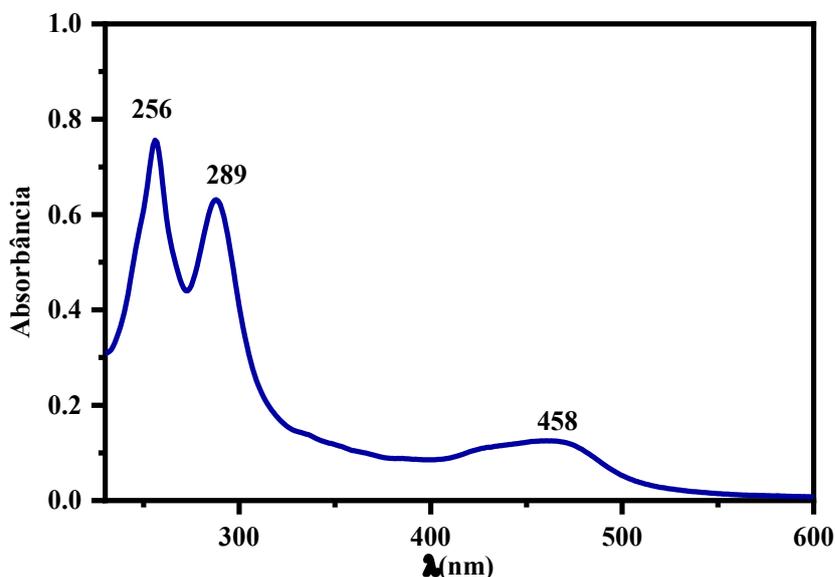
Fonte: Próprio autor.

#### 4.1.2 Espectroscopia de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis

A análise de espectroscopia de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis possui diversas finalidades, sendo possível utilizá-la para cálculos quantitativos ou qualitativos. Na técnica as moléculas em estudo absorveram luz na faixa espectro eletromagnético de 200 a 800 nm. A absorção de radiação UV-Visível se deve ao fato de as moléculas apresentarem elétrons que podem ser promovidos a níveis de energia mais elevados mediante a absorção de energia, ocorrendo estas transições eletrônicas do orbitais ocupados de mais alta energia (HOMO) para os orbitais desocupados de menor energia (LUMO) [57].

Realizou-se a análise dos complexos em estudo por meio de espectroscopia absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis, cujas atribuições das bandas de transição eletrônica foram realizadas com base na literatura. A análise foi realizada em utilizando concentrações de 50,0 μmol L<sup>-1</sup> em soluções etanólicas para todos os complexos. A Figura 12 mostra o espectro eletrônico do íon complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(mbpy-ant)]<sup>2+</sup>.

Figura 12– Espectro eletrônico nas regiões do UV-Vis do íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})]^{2+}$  em etanol na concentração de  $50,0 \mu\text{mol L}^{-1}$ .



Fonte: Próprio autor.

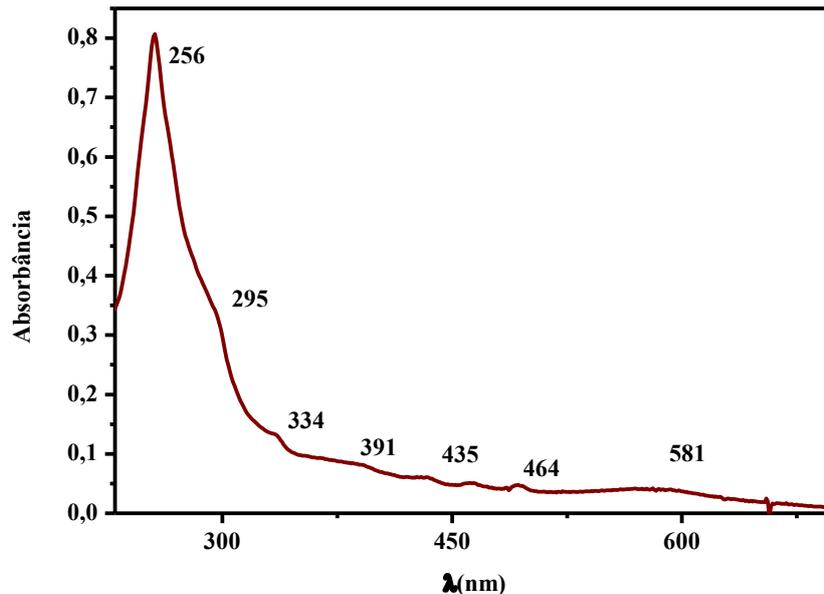
O espectro eletrônico para o íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})]^{2+}$  apresenta duas bandas de maior energia, uma em 256 nm, referente às transições intraligantes ( $p\pi^* \leftarrow p\pi$ ) do ligante mbpy-ant dos anéis aromáticos do grupo antracênico [51], e outra em 289 nm referente à transição intraligante dos anéis bipyridínicos. Além disso, vê-se uma banda larga em 458 nm característica de transições do tipo *metal-to-ligand charge transfer (MLCT)* ( $p\pi^* \leftarrow d\pi$ ) transferência de carga do metal para o ligante [52]. Comparando-se com o perfil do complexo precursor  $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2$ , cuja banda *MLCT* localizada em 525 nm em solvente metanol, [58] observa-se um deslocamento para a região do espectro UV-Vis com níveis mais altos de energia evidenciando que houve a coordenação do ligante mbpy-ant ao centro metálico, uma vez que os ligantes utilizados são de natureza  $\pi$  acceptora e promovem o fenômeno de retrodoação com o centro metálico de rutênio.

O espectro de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis para o complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  está evidenciado na Figura 13.

O espectro de absorção eletrônica para o complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  apresenta duas bandas de maior energia, sendo uma em 256 nm, referente às transições intraligantes ( $p\pi^* \leftarrow p\pi$ ) do ligante mbpy-ant [59], e outra mais discreta em 295 nm, referente à transição intraligante da bpy. Observa-se algumas pequenas bandas de transições entre 334 nm e 464 nm que podem ser associadas à transições centradas no ligante mbpy-ant [44], sendo as transições eletrônicas na região do visível em 435 nm e 464 nm pode ser associada à *MLCT* de outros complexos que podem ter sido formados além do complexo em estudo. Além disso,

vê-se uma banda em 581 nm característica da transição *MLCT* ( $p\pi^* \leftarrow d\pi$ ) das transições entre os ligantes bipyridínicos e o centro metálico de rutênio [52].

Figura 13 – Espectro de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis do complexo [Ru(bpy)(mbpy-ant)Cl<sub>2</sub>] em etanol na concentração de 50,0  $\mu\text{mol L}^{-1}$ . Inset: Expansão da região entre 350 – 550 nm.



Fonte: Próprio autor.

As constantes de absorvidade molar foram calculadas para as principais bandas observadas no espectro eletrônico dos complexos em acetonitrila, e através das absorvidades molares foi possível confirmar a natureza das transições *MLCT*. Tais transições são comuns em complexos derivados polipiridínicos de rutênio [60] que são caracterizadas por possuírem uma banda de absorção intensa na faixa do visível com coeficiente de extinção molar ( $\epsilon$ ) na ordem de, aproximadamente,  $10^4 \text{ mol L}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [61].

A Tabela 3, resume os valores de  $\epsilon$  calculados para as principais bandas dos complexos, além das atribuições das transições observadas reforçando a formação dos complexos propostos.

**Tabela 3** – Dados espectroscópios na região do UV-Vis para os complexos [Ru(bpy)<sub>2</sub>(mbpy-ant)]<sup>2+</sup> e [Ru(bpy)(mbpy-ant)Cl<sub>2</sub>] em acetonitrila.

Complexo	λ (nm)	ε (L mol <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )	Atribuições
[Ru(bpy) <sub>2</sub> (mbpy-ant)] <sup>2+</sup>	254	3,44 x 10 <sup>5</sup>	ρπ*←ρπ(mbpy-ant)
	286	3,26 x 10 <sup>5</sup>	ρπ*←ρπ(bpy)
	454	6,38 x 10 <sup>4</sup>	ρπ*(bpy)←dπ(Ru)
[Ru(bpy)(mbpy-ant)Cl <sub>2</sub> ]	254	4,98 x 10 <sup>4</sup>	ρπ*←ρπ(mbpy-ant)
	295(ombro)	2,44 x 10 <sup>4</sup>	ρπ*←ρπ(bpy)
	597	3,64 x 10 <sup>3</sup>	ρπ*(bpy)←dπ(Ru)

Fonte: Próprio autor.

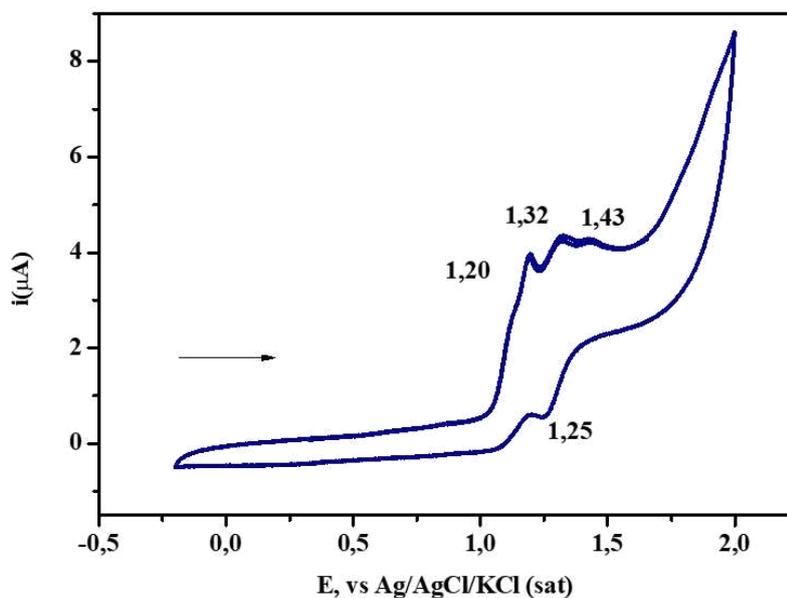
#### 4.1.3 Voltametria Cíclica

A Figura 14 apresenta o voltamograma cíclico obtido para o íon complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(mbpy-ant)]<sup>2+</sup>. Os valores de potencial de meia-onda ( $E_{1/2}$ ) foram calculados a partir da Equação 2 [62]:

$$E_{\frac{1}{2}} = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que  $E_{pa}$  e  $E_{pc}$  são, respectivamente, os potenciais de pico anódico e catódico.

Figura 14 – Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo em solução de PTBA 0,10 mol L<sup>-1</sup> em acetonitrila contendo o íon complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(mbpy-ant)]<sup>2+</sup> (–) a 50 mV s<sup>-1</sup>.



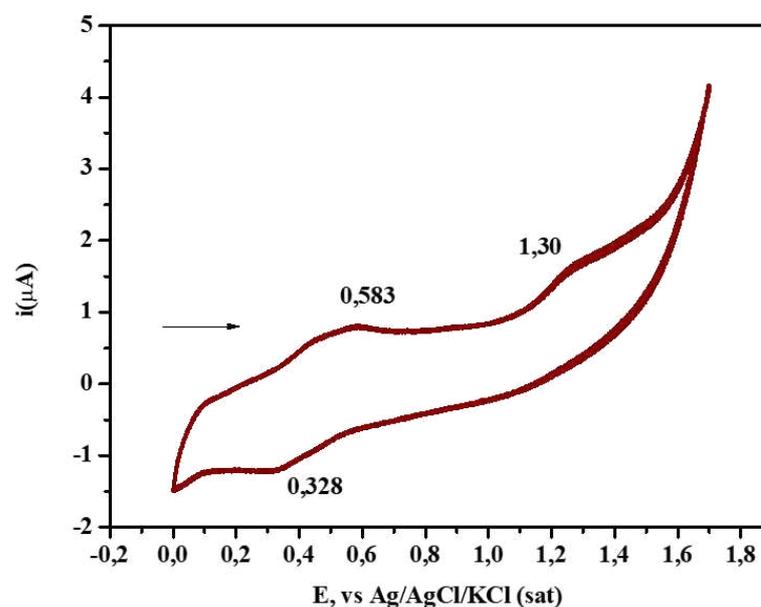
Fonte: Próprio autor.

O voltamograma para o íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})]^{2+}$  foi obtido em acetonitrila, sendo utilizado o perclorato de tetrabutilamônio (PTBA)  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  como eletrólito. Como resultado, foram observados três potenciais de pico anódico ( $E_{\text{pa}}$ ) em 1,20; 1,32 e 1,43 V, em que, o primeiro pode ser indicio de  $\text{O}_2$  dissolvido na solução de eletrólito [63] e o segundo é atribuído ao ligante mbpy-ant [45]. O terceiro valor de potencial, juntamente com o único potencial de pico catódico presente, em 1,25 V, são associados ao par redox  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ . O potencial de meia onda ( $E_{1/2}$ ) para esses processos redox é igual a 1,34 V vs Ag/AgCl, aproximando-se do valor de potencial encontrado por Carvalho (2003) [64].

Comparado ao potencial de meia-onda do complexo precursor, *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2]$ , o qual é descrito na literatura como sendo de  $E_{1/2} = 0,390 \text{ V vs Ag/AgCl}$  [65] para o par redox do metal, observa-se que houve um deslocamento positivo de potencial após a coordenação do ligante mbpy-ant, indicando uma maior estabilidade termodinâmica do centro metálico. Isso pode ser justificado pelos orbitais  $\pi^*$  vazios dos ligantes bipyridinas e mbpy-antraceno apresentando interações retrodoação  $\pi$  com o centro metálico, o que, por consequência, estabiliza o orbital  $d\pi^*$  em níveis mais baixos de energia, dificultando a oxidação do  $\text{Ru}^{\text{II}}$  [45,66].

Para o complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  foi obtido o voltamograma cíclico apresentado na Figura 15.

Figura 15 – Voltamograma cíclico do eletrodo de carbono vítreo em solução de PTBA  $0,10 \text{ mol L}^{-1}$  em DMF contendo o íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  (—) a  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .



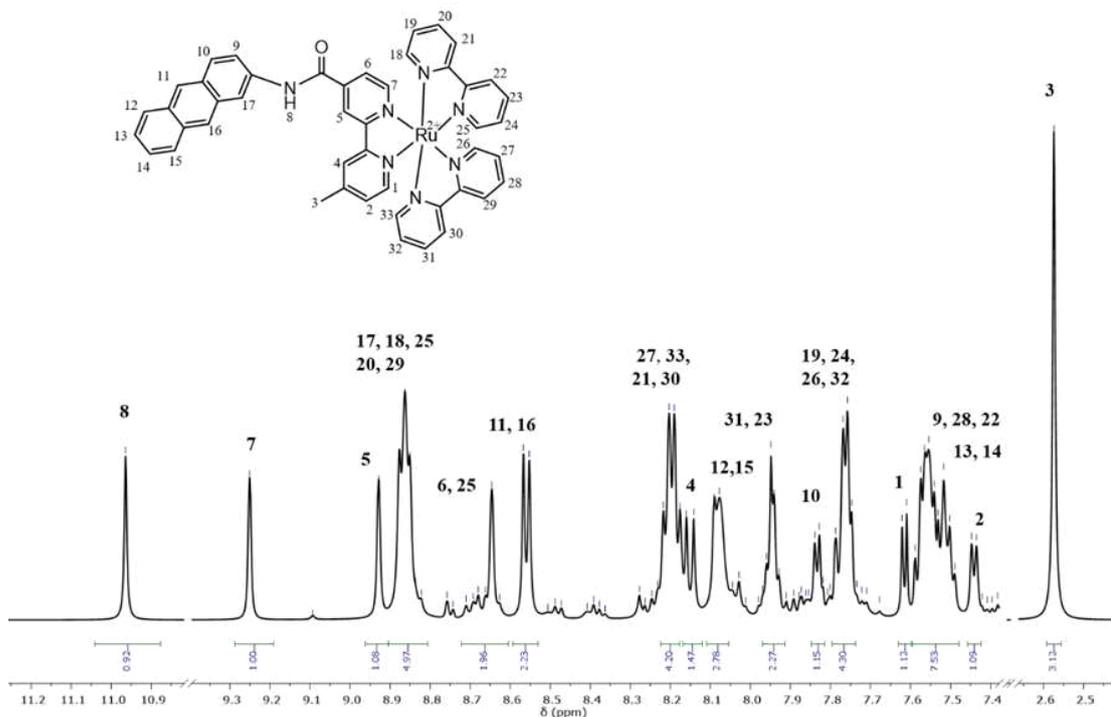
Fonte: Próprio autor.

Foram observados dois potenciais de pico anódico, em 0,583 e 1,30 V; e um potencial de pico catódico em 0,328 V. O processo irreversível em 1,30 V *vs* Ag/AgCl é característico da oxidação do ligante mbpy-ant [45]. Já os demais processos são associados ao par redox Ru<sup>III/II</sup>, com um valor de  $E_{1/2} = +0,455$  V *vs* Ag/AgCl. Quando comparado ao valor de  $E_{1/2}$  do íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})]^{2+}$ , nota-se o deslocamento para menores valores de potencial. Isso ocorre, possivelmente, devido a presença dos dois ligantes cloretos, que possuem orbitais  $\pi^*$  preenchidos doadores de elétrons, facilitando a oxidação do Ru<sup>II</sup>.

#### 4.1.4. Ressonância Magnética Nuclear De <sup>1</sup>H

Os espectros de RMN de <sup>1</sup>H dos complexos  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})]^{2+}$  e  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  estão ilustrados nas Figura 16 e 17, respectivamente. Em consequência da existência de sinais sobrepostos referentes aos anéis das bipyridinas e à presença de isômeros, foi utilizada a técnica bidimensional COSY (apêndice A). As atribuições foram realizadas conforme a literatura [45,67–69].

Figura 16 – Espectro de RMN <sup>1</sup>H do complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})]^{2+}$  em DMSO deuterado, obtido na frequência de 500 MHz.



Fonte: Próprio autor.

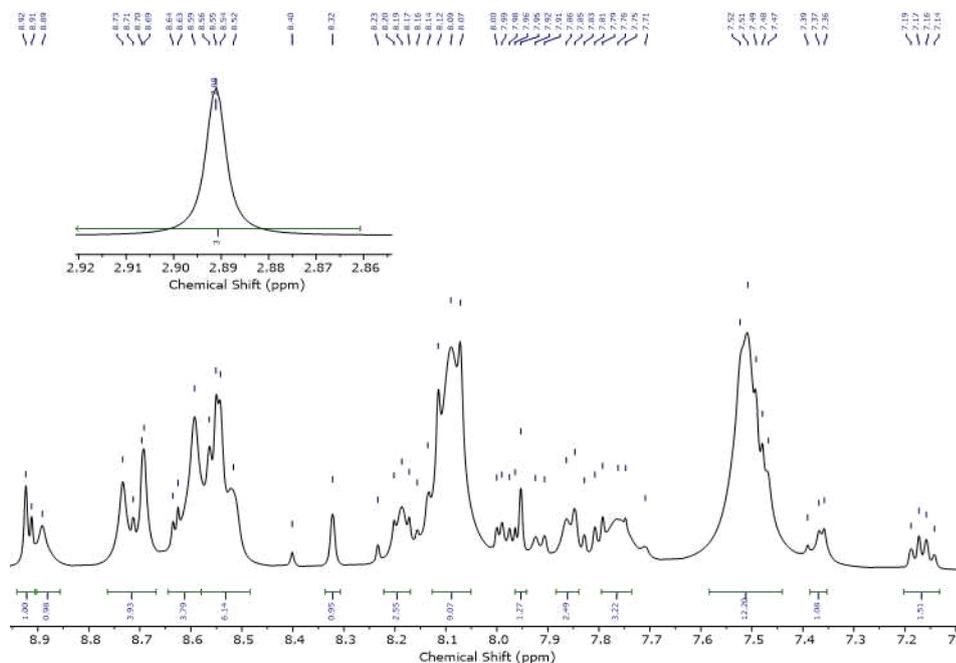
Para a bipyridina funcionalizada com o antraceno há um sinal singlete mais desprotegido em 10,97 ppm, referente ao hidrogênio do grupo amida (H8) e um singlete mais

protegido em 2,58 ppm, referente aos hidrogênios do grupo metil presente (H3). Os hidrogênios H7 e H5 são os mais desblindados da bipyridina modificada com valores em torno de 9,25 ppm e 8,93 ppm, respectivamente, isso por conta da proximidade de grupos eletronegativos N e O. Em 8,65 ppm (H6), 7,44 ppm (H2), 7,61 ppm (H1), 8,15 ppm (H4) referente aos hidrogênios da bipyridina modificada. Em 8,89-8,81 ppm (H17), 8,56 ppm (H11 e H16), 7,84 ppm (H10), 7,58-7,52 ppm (H9), 7,51 ppm (H13 e H14), 8,08 ppm (H12 e H15), são relativos aos hidrogênios do grupo antracênico.

Para os ligantes bipyridínicos não modificados vários sinais de hidrogênio não equivalentes foram observados devido à falta de simetria da estrutura e diferentes ambientes eletrônicos. Os sinais entre 8,89-8,81 ppm são atribuídos aos H18, H20, H25 e H29, entre 8,23 – 8,17 ppm aos hidrogênios H21, H27, H30, H33, entre 7,79 -7,74 ppm são os hidrogênios H19, H24, H26 e H32, em 7,94 ppm (H23 e H31), 8,89-8,81 ppm (H29) e 7,58-7,52 ppm (H22 e H28). Assim, podemos concluir que os espectros de RMN de  $^1\text{H}$  indicam a coordenação dos ligantes funcionalizados ao centro metálico.

A Figura 17 ilustra o espectro de RMN de  $^1\text{H}$  obtido para o complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{ant})\text{Cl}_2]$  em DMSO deuterado.

Figura 17 – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  para o complexo *cis*- $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{ant})\text{Cl}_2]$  em DMSO deuterado.



Fonte: Próprio autor.

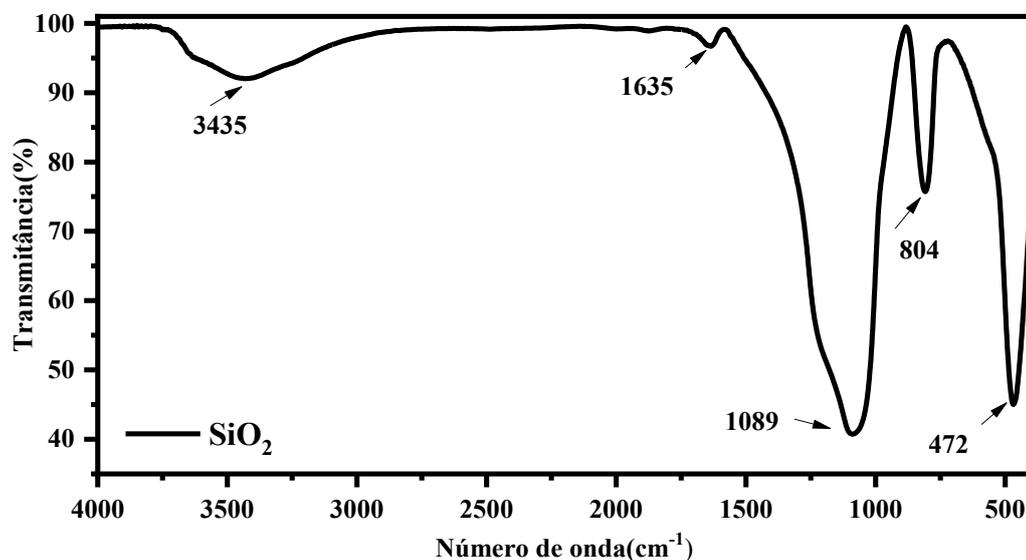
A presença do ligante mbpy-ant pode ser evidenciada pelo sinal em 2,89 ppm, com integração referente a três hidrogênios, sendo então atribuída ao grupo metila. Adicionalmente, diversos sinais são evidenciados entre 9,0 e 7,0 ppm, referentes aos diversos hidrogênios dos anéis aromáticos presentes. Contudo, a integração dos sinais não foi aquela correspondente a estrutura química proposta, indicando uma possível mistura de compostos durante a análise. Este fato pode estar associado a característica lábil dos ligantes cloretos, bem como a natureza coordenante do ligante DMSO, podendo, deste modo, formarem outros complexos durante a execução da análise.

## 4.2 Caracterização das esferas de sílica

### 4.2.1 Espectroscopia Vibracional de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Com o objetivo de acompanhar e confirmar as modificações realizadas na superfície da sílica, espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos durante todas as etapas de funcionalização. A Figura 18 apresenta o espectro de FTIR para  $\text{SiO}_2$  após a calcinação, vê-se a presença de um pico intenso e largo entre  $3750\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento ( $\nu$  O-H e SiO-H) [70] e em  $1635\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação da água adsorvida ( $\delta$  H-O-H) juntamente com outros picos típicos associados à sílica em  $472\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$  O-Si-O) [71], em  $804\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\beta}$  Si-O) [72], em  $1200\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  Si-O-Si), e em  $1089\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}}$  Si-O-Si) [73], sendo esses picos referentes ao estiramento assimétrico ou vibrações de deformação da ligação O-Si-O [74].

Figura 18 – Espectro vibracional na região do infravermelho para a matriz  $\text{SiO}_2$  em pastilha de KBr 2 % m/m.

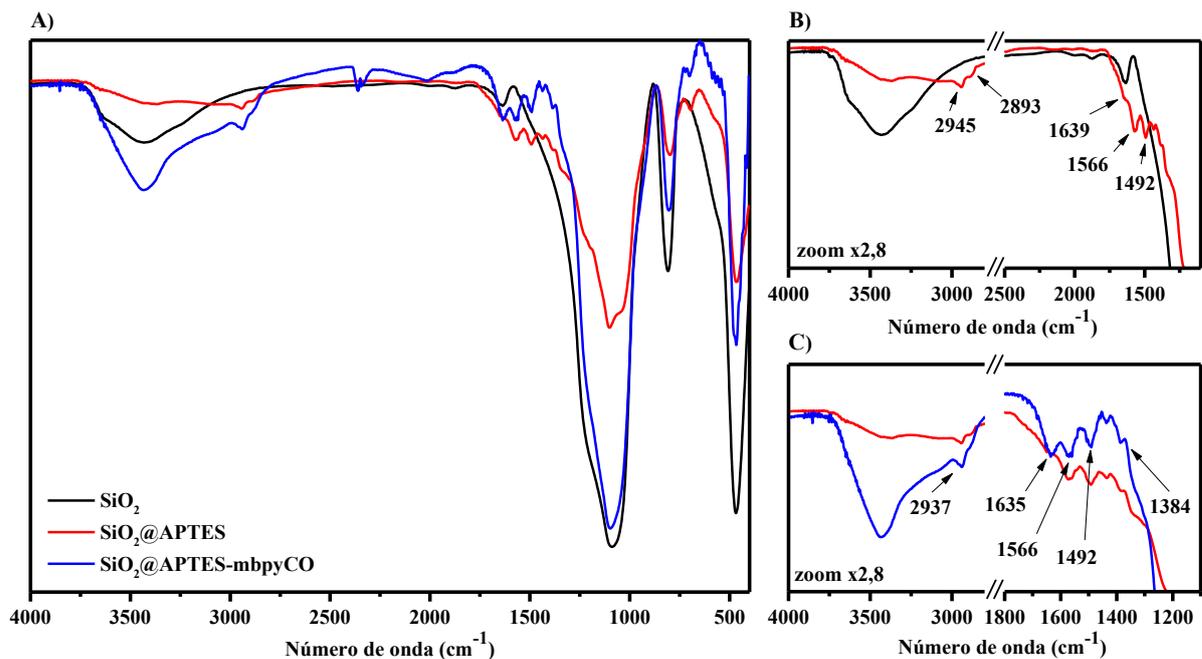


Fonte: Próprio autor.

Após a funcionalização com o com 3-aminopropiltrioxisilano, APTES, (Figura 19B) no espectro para a SiO<sub>2</sub>-APTES é possível observar pequenas alterações, como o deslocamento do pico de  $\delta$  H<sub>2</sub>O para 1639 cm<sup>-1</sup> e surgimentos discretos de outros picos. Isso se deve principalmente à presença de picos intensos da matriz de sílica e a pequena quantidade de APTES em comparação à massa total, pois a funcionalização ocorre apenas sobre a superfície.

Observa-se (Figura 19C) o aparecimento de picos na região de 2941 – 2893 cm<sup>-1</sup> e 750 – 650 cm<sup>-1</sup> correspondentes ao estiramento da ligação C-H e flexão da ligação N-H do APTS, respectivamente [75]. São observadas também três picos na região compreendida entre 1500 e 1300 cm<sup>-1</sup>, um deles em 1492 cm<sup>-1</sup> característica de C-H e outro em 1566 cm<sup>-1</sup> atribuído a amina primária [76,77].

Figura 19 – Espectro UV-Vis das matrizes de sílica (A) e SiO<sub>2</sub>@APTES (B) e SiO<sub>2</sub>@APTES-mbpyCO (C).



Fonte: Próprio autor.

Após a adição do 4'-metil-2,2'-bipiridina-4-ácido carboxílico (mbpy-COOH) observa-se deslocamento dos picos em 1672 e 1627 cm<sup>-1</sup>, atribuído ao modo de vibração do grupamento C=O da amida formada na ligação do APTES com o mbpy-COOH e da H<sub>2</sub>O adsorvida na matriz de sílica (Figura 19C) [55]. Além disso, observa-se o aparecimento de um pico em 1384 cm<sup>-1</sup> característica da flexão do grupo metila (CH<sub>3</sub>), provavelmente, proveniente

do mbpy-COOH. A Tabela 4 apresenta um resumo das atribuições feitas com seus respectivos números onda observados pela técnica FTIR.

**Tabela 4** – Tentativa de atribuições dos picos vibracionais na região do infravermelho das matrizes de sílica em pastilha de KBr.

SiO <sub>2</sub>		SiO <sub>2</sub> @APTES		SiO <sub>2</sub> @APTES-mbpyCO	
Atribuições	(cm <sup>-1</sup> )	Atribuições	(cm <sup>-1</sup> )	Atribuições	(cm <sup>-1</sup> )
v O-H	3750-3000	v C-H	2941-2893	v N-H	2937
v <sub>as</sub> Si-O-Si	1200-1100	δ N-H	1566	δ N-H	1566
v <sub>sim</sub> Si-O-Si	804			C=O	1635
δ Si-O-Si	472	δ H <sub>2</sub> O	1639	δ H <sub>2</sub> O	1627
δ H <sub>2</sub> O	1635	δ C-H	1492	δ C-H	1492
		Flexão N-H	750 – 650	Flexão (CH <sub>3</sub> )	1384

Fonte: Próprio autor.

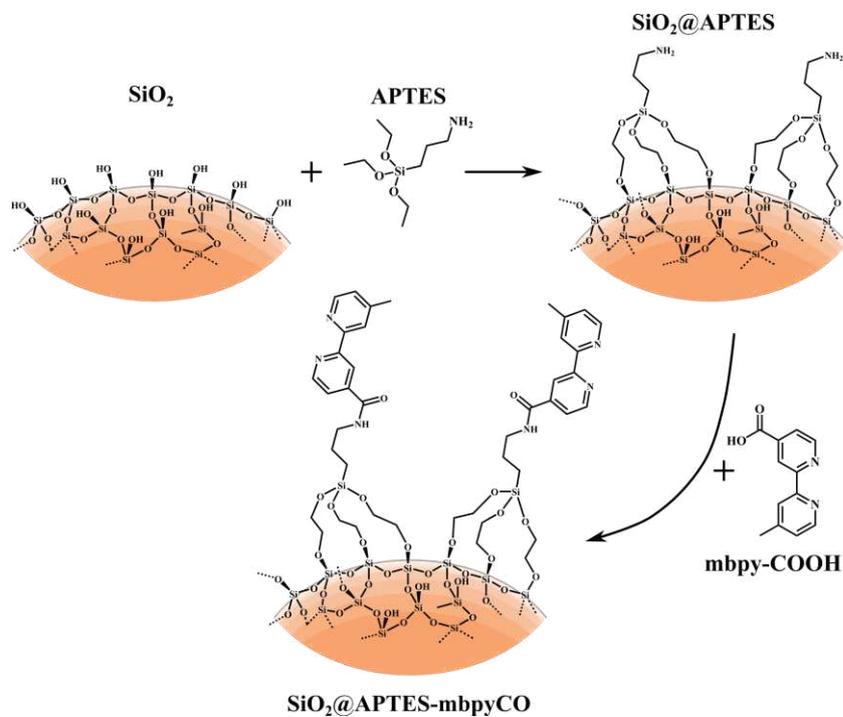
#### 4.2.2 *Quantificação dos grupamentos amino presentes nas esferas modificadas SiO<sub>2</sub>@APTES*

As esferas de sílica modificadas SiO<sub>2</sub>@APTES apresentam grupos amino superficiais, tendo em vista que os grupos siloxanos do APTES são os que formam as ligações covalentes com os grupos silanóis presentes nas esferas de sílica. Esses grupos amino permitem a modificação da esfera SiO<sub>2</sub>@APTES com o ligante mbpy-COOH, visto que a amina promove um ataque nucleofílico ao grupamento ácido carboxílico presente, levando a uma substituição nucleofílica, com consequente formação da amida, presente na esfera modificada SiO<sub>2</sub>@APTES-mbpyCO. A Figura 20 apresenta um esquema reacional ilustrativo de como ocorre essa modificação.

Considerando que cada grupamento amino presente nas esferas SiO<sub>2</sub>@APTES permite a formação de uma amida devido à ligação covalente formada com carbonila do mbpy-COOH, existe, portanto, uma relação de 1:1 entre o as esferas SiO<sub>2</sub>@APTES e o ligante mbpy-COOH. Assim, faz-se necessária a quantificação dos grupamentos amino para calcular a massa necessária de ligante que irá promover a modificação total do material e consequente obtenção da esfera SiO<sub>2</sub>@APTES-mbpyCO.

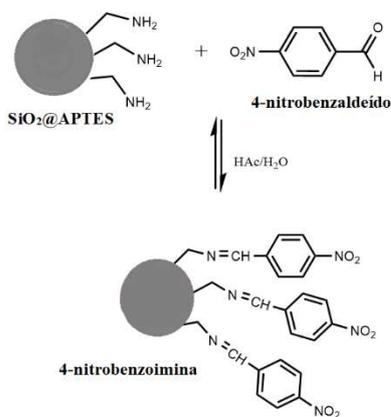
O composto 4-nitrobenzaldeído, por possuir, no anel aromático, o grupamento –NO<sub>2</sub> bastante eletrofílico torna o aldeído passível de sofrer um ataque nucleofílico pelos grupamentos amino do APTES na proporção de 1:1, levando à formação de uma imina, Figura 21.

Figura 120 – Esquema reacional ilustrativo da formação da amida a partir da reação entre os grupamentos amino do APTES e a carbonila do ligante mbpy-COOH.



Fonte: Próprio autor.

Figura 21 – Esquema reacional entre o 4-nitrobenzaldeído e as esferas  $\text{SiO}_2@\text{APTES}$  com a consequente formação da imina.

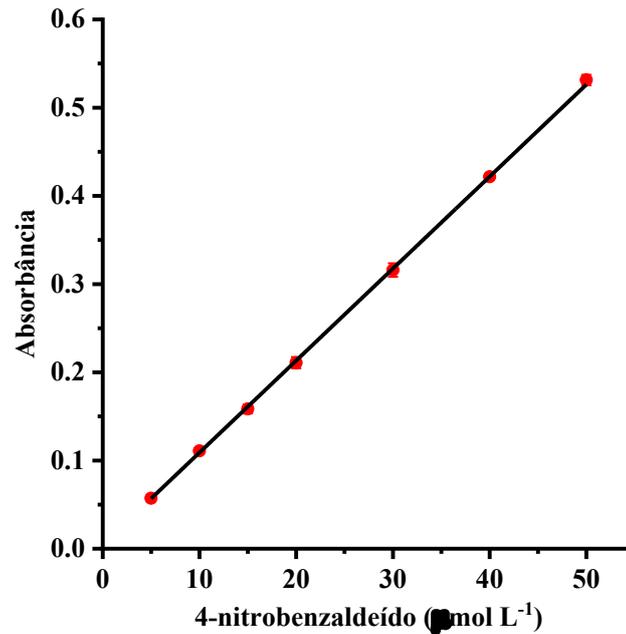


Fonte: Próprio autor.

A imina formada, contudo, pode sofrer uma reação de hidrólise deslocando o equilíbrio no sentido de formação dos reagentes, liberando o 4-nitrobenzaldeído novamente

para a solução. Assim, a construção de uma curva de calibração utilizando o 4-nitrobenzaldeído como padrão externo, permite a quantificação indireta dos grupamentos amino presentes nas esferas SiO<sub>2</sub>@APTES. A Figura 22 apresenta a curva de calibração obtida.

Figura 22 – Curva de calibração de padrão externo para o 4-nitrobenzaldeído em solução HAc/EtOH 0,8% (v/v), lida no comprimento de onda de 267nm.



Fonte: Próprio autor.

Os limites de quantificação (LQ) e de detecção (LD) foram calculados conforme a as Equações 3 e 4, em que  $\sigma$  é o desvio padrão dos interceptos de três curvas de calibração construídas e CA é o coeficiente angular (CA) da curva:

$$LD = \frac{\sigma * 3,3}{CA} \quad (\text{Equação 3})$$

$$LQ = \frac{\sigma * 10}{CA} \quad (\text{Equação 4})$$

Os valores de LD e LQ obtidos foram de 0,83 e de 2,51  $\mu\text{mol L}^{-1}$ , respectivamente. Após a preparação da curva, foram utilizados 20,0 mg da esfera SiO<sub>2</sub>@APTES para a quantificação dos grupamentos amino disponíveis na face externa do material que permitiriam a modificação com o ligante mbpy-COOH.

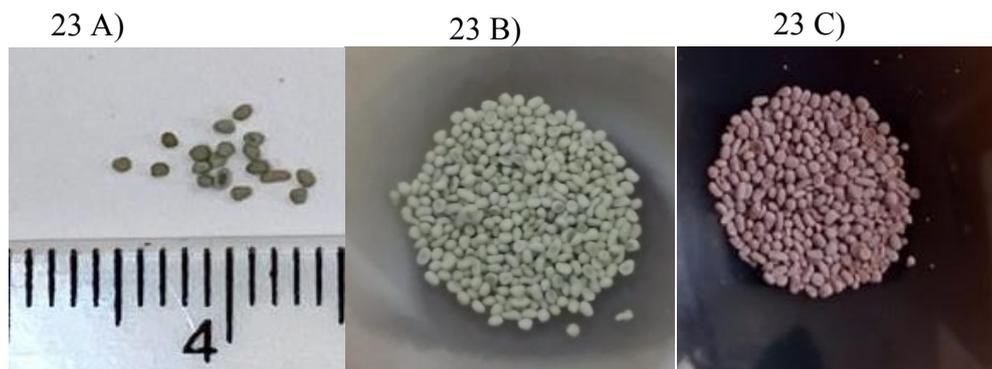
A concentração final obtida de 4-nitrobenzaldeído e, conseqüentemente, de grupamentos amino foi de 3,57  $\mu\text{mol L}^{-1}$  para 20,0 mg de esferas modificadas. Sendo assim, a

quantidade necessária de ligante mbpy-COOH para a modificação total das esferas é de 3,82 mg/100 mg de esferas.

### 4.3 Ancoragem dos complexos polipiridínicos de rutênio nas esferas de sílica

As matrizes híbridas contendo os complexos foram sintetizadas através de interação eletrostática, entre a matriz de SiO<sub>2</sub> pura e o complexo [Ru(bpy)<sub>2</sub>(mbpy-ant)]<sup>2+</sup> em etanol (Figura 23B), e por ligação covalente entre o ligante mbpyCO, anteriormente funcionalizado na SiO<sub>2</sub>@APTES, e o complexo [Ru(bpy)(mbpy-ant)Cl<sub>2</sub>] em sistema de refluxo com DMF Figura 23C.

Figura 23 – Matrizes híbridas com os complexos ancorados em A) Escala das esferas de sílica em B) SiO<sub>2</sub>@[Ru(bpy)<sub>2</sub>(mbpy-ant)]<sup>2+</sup> e em C) SiO<sub>2</sub>@APTES-mbpyCO-[Ru(bpy)<sub>2</sub>(mbpy-ant)]<sup>2+</sup>



Fonte: Próprio autor.

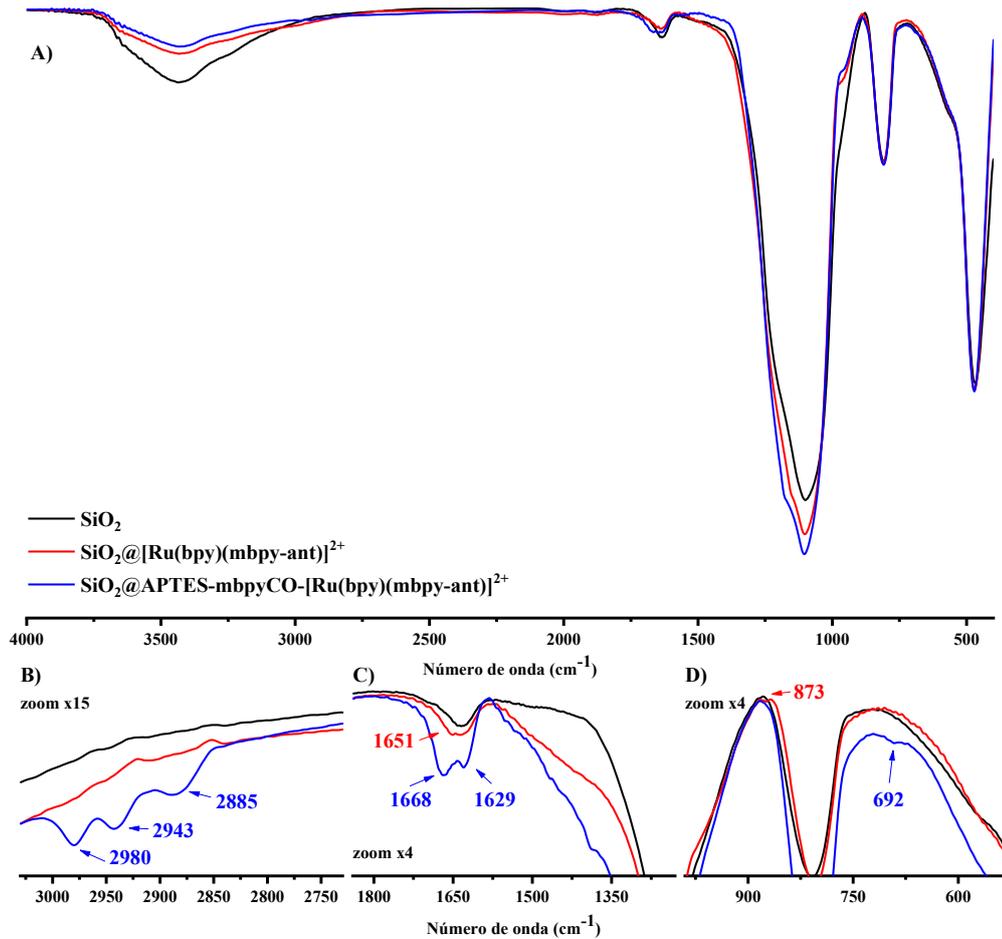
#### 4.3.1 Espectroscopia vibracional na região infravermelho

A confirmação do ancoramento dos complexos na matriz de sílica, foi realizada por espectroscopia vibracional na região do infravermelho. Para as tentativas de atribuição foram utilizados dados da literatura [50,78–80]. A Figura 24 mostra o espectro de infravermelho da SiO<sub>2</sub> pura e das matrizes híbridas, em que podem ser observados picos muito intensos dos grupos silanóis e siloxanos que se sobrepõe aos picos menos intensos da porção orgânica dos complexos.

Apesar disso, é possível verificar a presença de alguns picos em 2980 cm<sup>-1</sup> correspondente ao estiramento da ligação ν N-H correspondentes aos grupos amidas, em 2943 e 2885 cm<sup>-1</sup> observa-se o estiramento do ligação νC-H corresponde ao carbono sp<sup>3</sup> e ao grupo propil do APTES. O pico localizado em 1668 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída ao grupamento νC=O da amida do ligante da bpy modificada ligada ao APTES e da bpy modificada ligada a porção

antracênol. O pico em  $1629\text{ cm}^{-1}$  é atribuído a deformação axial da  $\delta\text{H}_2\text{O}$  adsorvida. Foi também observado em  $692\text{ cm}^{-1}$  o pico de flexão da ligação N-H. A presença desses sinais sugere o sucesso na obtenção do material  $\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})]^{2+}$ .

Figura 24 – Espectro vibracional na região do infravermelho das esferas de sílica pura e modificadas, obtidos em pastilhas de KBr 2%(m/m).



Fonte: Próprio autor.

Para as esferas modificadas  $\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{mbpy-ant}]^{2+}$  foi identificado um pico localizado em  $1651\text{ cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento da ligação C=O da amida do ligante mbpy-ant, e outra banda localizada em  $1556\text{ cm}^{-1}$  referente a deformação da ligação N-H e, observa-se ainda uma banda em  $873\text{ cm}^{-1}$  atribuída à deformação da ligação  $\nu$  (Si-O-C). As poucas bandas observadas e suas baixas intensidades podem ser associadas ao fato do íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{mbpy-ant}]^{2+}$  estar inserido nos poros da sílica, dificultando a análise por IR. A Tabela 5 mostra o resumo de bandas observadas nos espectros de IR e suas respectivas tentativas de atribuição.

**Tabela 5** – Tentativa de atribuição das bandas de absorção nos espectros vibracionais na região do infravermelho para as esferas de sílica modificadas.

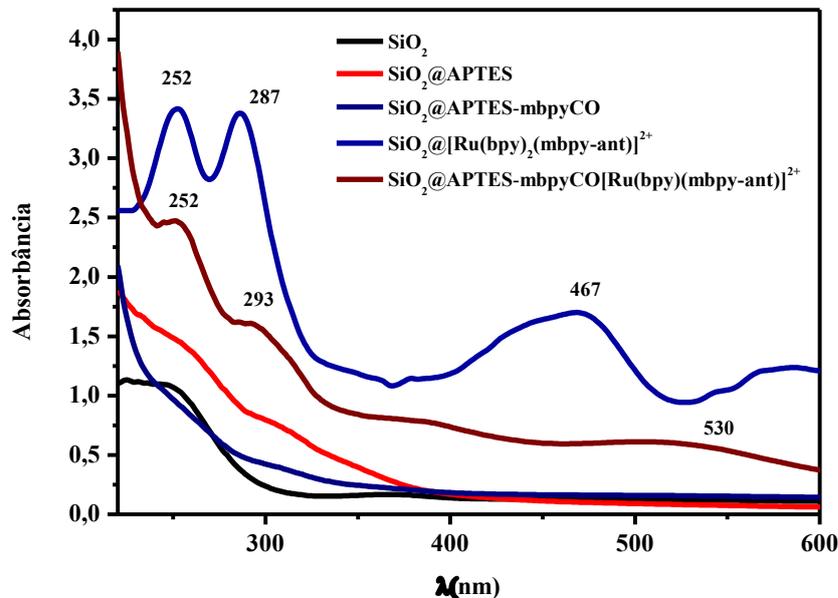
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )		Tentativa de Atribuição
SiO <sub>2</sub> @[Ru(bpy) <sub>2</sub> (mbpy-ant)] <sup>2+</sup>	SiO <sub>2</sub> @Ru(bpy)(mbpy-ant)Cl <sub>2</sub>	
	2980	v (N-H)
	2943-2885	v (C-H)
1651	1668	v(C=O) amida
	1629	δ(H <sub>2</sub> O) corante
1556		δ (N-H) metila
	692	Flexão (N-H)
873		v (Si-O-C)

Fonte: Próprio autor.

#### 4.3.2 Espectroscopia de reflectância difusa no ultravioleta-visível

O espectro eletrônico da matriz sólida modificada após a ancoragem dos complexos na superfície do material é ilustrado na Figura 25.

Figura 25 – Espectro de reflectância difusa no ultravioleta-visível das esferas de sílica modificadas.



Fonte: Próprio autor.

Observa-se a presença de transições eletrônicas características dos complexos livres. Para o material SiO<sub>2</sub>@[Ru(bpy)<sub>2</sub>mbpy-ant]<sup>2+</sup> em (azul) nota-se a presença das transições em

252 e 287 nm referente às bandas intraligantes ( $p\pi^* \leftarrow p\pi$ ) dos ligantes mbpy-ant e bipyridinas [51], respectivamente, e a banda de transição ( $p\pi^* \leftarrow d\pi$ ) *MLCT* em 467 nm [52]. A presença dessas transições eletrônicas indica a ancoragem do íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{mbpy-ant}]^{2+}$  à esfera de sílica. Da mesma forma, foram observadas no sistema  $\text{SiO}_2@\text{APTES-mbpyCO}$ - $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})]$  duas bandas na região do ultravioleta, em 252 e 293 nm referentes às transições intraligantes dos ligantes mbpy-ant e bpy, respectivamente. Na região do visível observa-se uma transição ( $p\pi^* \leftarrow d\pi$ ) *MLCT* [52] em 530 nm, que ao se comparar com o complexo livre, nota-se que houve um deslocamento no comprimento de onda para a região do azul do espectro visível. Isso se deve, provavelmente, à coordenação da bpy modificada da  $\text{SiO}_2@\text{APTES-mbpyCO}$ .

Devido os materiais  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2@\text{APTES}$  e  $\text{SiO}_2@\text{APTES-mbpyCO}$  possuírem somente transições na região do ultravioleta entre 200 e 300 nm, o espectro de reflectância para esses materiais não foi totalmente resolvido. Com as outras matrizes, contudo, pode-se afirmar a efetividade da ancoragem dos complexos nas esferas de sílica.

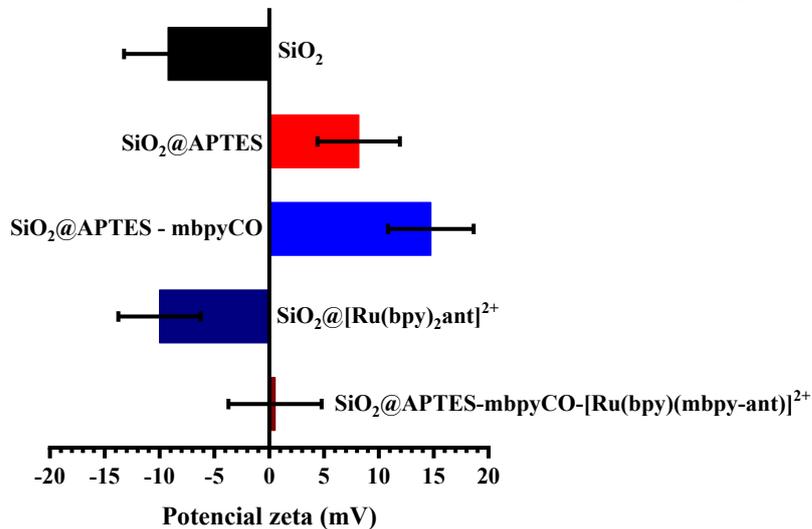
#### 4.3.3 Potencial Zeta

O potencial Zeta é um parâmetro eletro cinético indiretamente determinado pela carga superficial das partículas quando suspensas em um meio polar [81]. Sendo assim, tem importância na descrição da adsorção de íons e nas interações de dupla camada entre partículas carregadas [82]. Os materiais em estudo foram submetidos à análise do potencial Zeta, em que as medidas foram feitas usando suspensões a 1% (m/v) dos materiais, em meio aquoso com pH neutro. A Figura 26 apresenta os potenciais Zeta obtidos para os diferentes materiais modificados.

Notam-se mudanças na carga superficial da matriz de sílica ao longo das etapas de funcionalização e ancoragem. A sílica pura apresenta potencial Zeta negativo, devido à presença dos grupos silanóis [83]. A esfera de sílica funcionalizada com APTES, por conter uma amina primária, apresenta carga superficial positiva, devido ao caráter básico do grupamento amino  $\text{NH}_2$  [84]. Quando o sistema  $\text{SiO}_2@\text{APTES}$  é modificado com o ligante mbpy-COOH a superfície do material ( $\text{SiO}_2@\text{APTES-mbpyCO}$ ) se torna mais positiva, em relação ao material de partida, devido à formação de uma amida entre o grupo  $-\text{NH}_2$  e o  $-\text{COOH}$  do ligante bipyridínico. Ao passar pela etapa de ancoragem com o complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$ , o material  $\text{SiO}_2@\text{APTES-mbpyCO}$ - $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})]^{2+}$  apresentou potencial Zeta levemente positivo. Pode-se atribuir esse resultado a uma possível adsorção do complexo livre nos poros da sílica funcionalizada ( $\text{SiO}_2@\text{APTES-mbpyCO}$ ). Dessa forma, com a presença dos

ligantes cloros, um elemento bastante eletronegativo, ocorreu uma diminuição das cargas superficiais positivas, ficando levemente positiva.

Figura 26 – Potencial Zeta das esferas de sílica modificadas com os complexos e os ligantes.



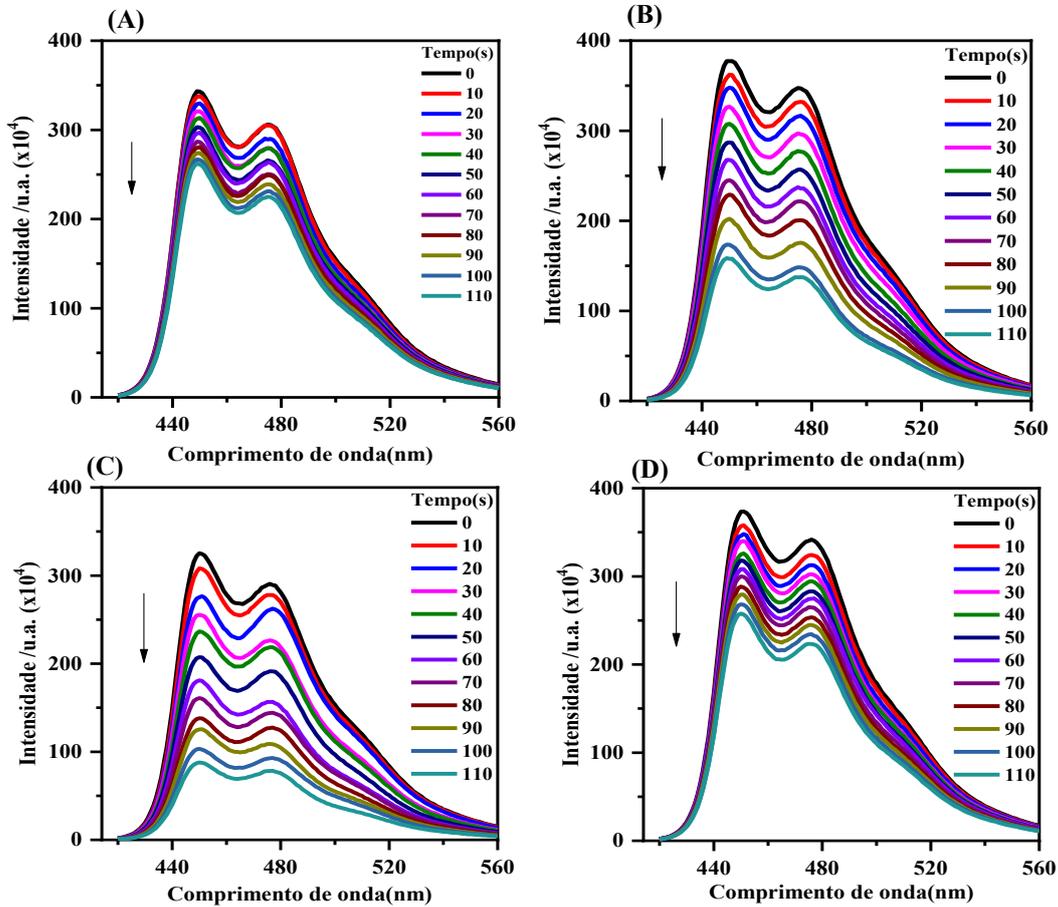
Fonte: Próprio autor.

Para o material SiO<sub>2</sub>@[Ru(bpy)<sub>2</sub>(mbpy-ant)]<sup>2+</sup> observa-se que, mesmo sendo resultante de uma interação eletrostática entre os grupos de carga negativa da SiO<sub>2</sub> pura e a carga positiva do íon complexo livre ([Ru(bpy)<sub>2</sub>(mbpy-ant)]<sup>2+</sup>), esperava-se que a superfície do material se tornasse mais positiva ou que neutralizasse mais eficientemente a carga negativa da sílica. Foi observado, contudo, que se manteve a carga negativa superficial, indicando que os grupos silanóis da SiO<sub>2</sub> que permaneceram livres foi maior em relação aos que interagiram com a carga positiva do íon complexo, ou seja, a quantidade de complexo adsorvido não foi suficiente para neutralizar toda a carga negativa dos grupos silanóis.

#### 4.4 Rendimento de geração de oxigênio singlete

Para realizar os cálculos do rendimento de geração de oxigênio singlete foram obtidos espectros da fotodegradação da reação do composto 1,3-difenilbenzofurano (DPBF) com os complexos irradiados utilizando LED azul. Os espectros do decaimento da fluorescência do DPBF (Figura 27) foram utilizados para obter a curva cinética de ordem zero plotando  $I_f/I_i$  versus  $t$ , sendo  $t$  o tempo, sendo que as intensidades foram adquiridas no máximo de emissão em 450,9 nm [53]. Os valores dos rendimentos de geração de <sup>1</sup>O<sub>2</sub> foram calculados aplicando a Equação 1. O valor do rendimento de geração de oxigênio singlete para o padrão [Ru(bpy)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> [encontrado na literatura no valor de foi aplicado na Equação 1, cujo valor em solvente etanol é de 0,84.

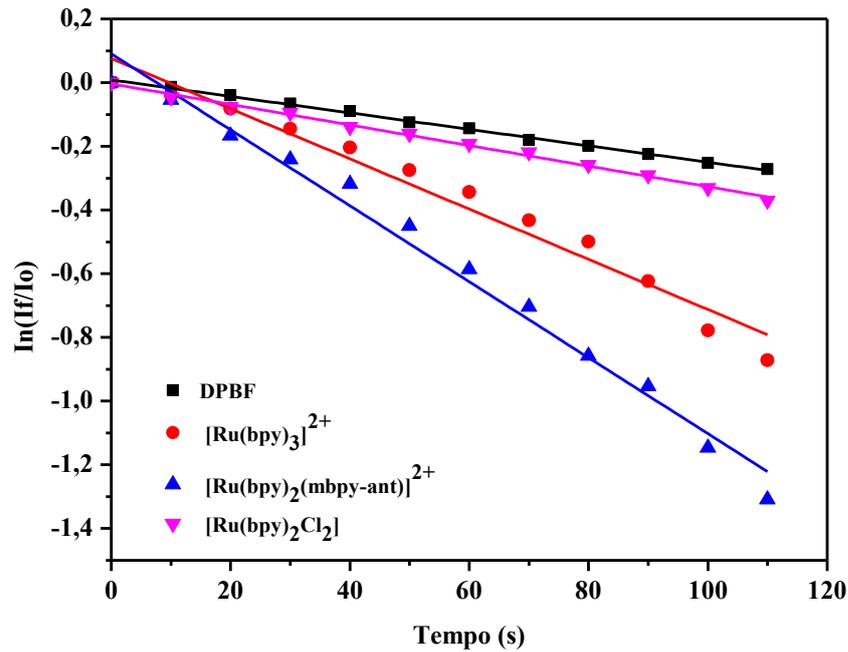
Figura 27 – Espectro da fotodegradação do DPBF em etanol sob irradiação com LED azul (A), na presença de  $1,85 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]^{2+}$  (B),  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})]^{2+}$  (C) e  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  em (D), em  $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$ .



Fonte: Próprio autor.

A Figura 28 mostra a curva cinética da degradação do DPBF. Para o íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})]^{2+}$  foi obtido um rendimento quântico de geração de oxigênio mais satisfatório tendo um valor de  $\Phi_{\Delta} = 0,99$  em etanol. O complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  não teve um rendimento quântico expressivo, sendo seu valor de  $\Phi_{\Delta} = 0,069$ . O baixo valor pode ser atribuído à presença de apenas dois ligantes bidentados, sendo um deles a bpy modificada, cujo grupo antracênico tem forte influência na eficiência de produção de oxigênio singlete [51].

Figura 28 – Curva cinética do consumo de DPBF em função do tempo de irradiação.



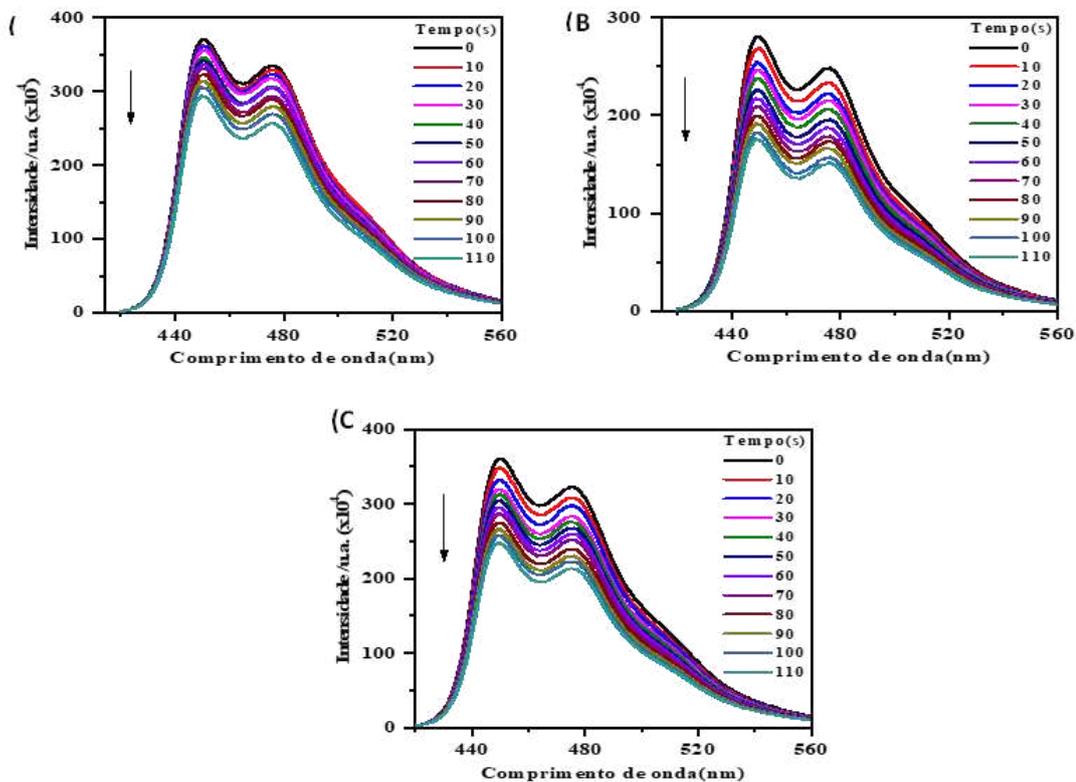
Fonte: Próprio autor.

A fim de verificar se os complexos em estudo continuavam a ter a mesma eficiência de geração de oxigênio singleto quando ancorados nas esferas de sílica modificadas, foi realizado o teste qualitativo do material obtido seguindo o mesmo procedimento para os complexos livres. Assim, o material foi macerado e preparado uma suspensão, sendo adicionados ao DPBF.

A Figura 29 mostra o decaimento da fluorescência da sonda na presença das esferas modificadas.

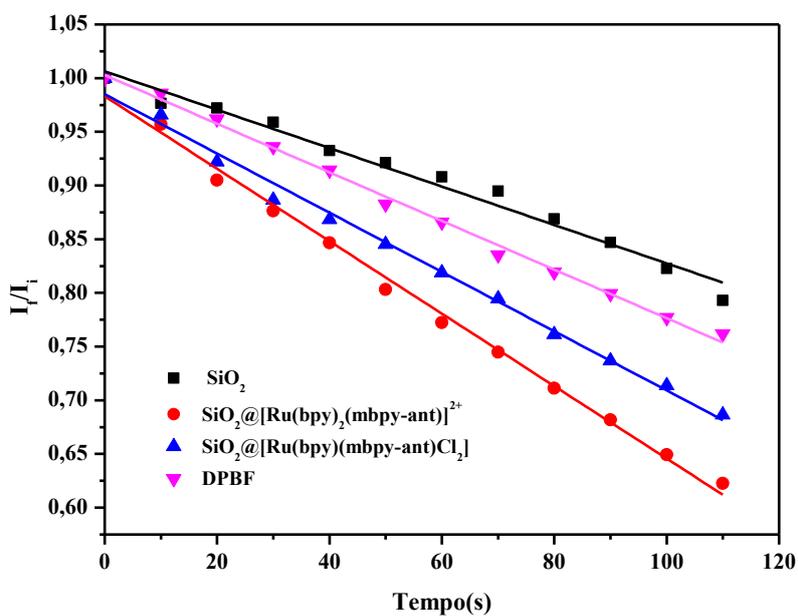
A Figura 30 mostra as curvas cinéticas obtidas. Nota-se que os materiais que possuem os complexos ancorados apresentaram resultados qualitativamente melhores no decaimento da fluorescência da sonda DPBF, sendo um possível indício de que os complexos continuaram a gerar oxigênio singleto mesmo ancorados na superfície ou dentro dos poros da sílica.

Figura 29 – Espectro da fotodegradação de  $20,0 \mu\text{mol L}^{-1}$  do DPBF em etanol sob irradiação com LED azul (A) na presença de  $1,85 \mu\text{mol L}^{-1}$  de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})]^{2+}$  (B),  $\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$  (C) e em  $\lambda_{\text{exc}} = 410 \text{ nm}$ .



Fonte: Próprio autor.

Figura 30– Curva cinética do consumo de DPBF em função do tempo de irradiação.



Fonte: Próprio autor

Esse experimento tratou-se de um ensaio para que, posteriormente, esse material possa vir a ser mais bem estudado a fim de melhorar sua eficiência no rendimento de geração de oxigênio singlete e, possivelmente, ser aplicado na área de remediação ambiental, como na degradação de poluentes orgânicos.

## 5 CONCLUSÕES

Os complexos sintetizados foram caracterizados por espectroscopia de absorção eletrônica nas regiões do UV-Vis, espectroscopia vibracional na região infravermelho e voltametria cíclica, sendo possível verificar a presença de bandas de alta energia que são características de transições intraligantes das bpy e mbpy-ant, ressaltando a presença da transição *MLCT*, que confirma a coordenação desses ligantes ao centro metálico, demonstrando a obtenção final dos complexos desejados. Além disso, os potenciais dos complexos foram obtidos através de voltametria cíclica observando-se o potencial do par redox  $\text{Ru}^{\text{III/II}}$ .

As esferas de sílica  $\text{SiO}_2$  foram sintetizadas com sucesso para posterior funcionalização, sendo esse processo realizado através de adsorção, devido às interações eletrostáticas existentes entre o íon complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ant}]^{2+}$  e os grupos silanóis das esferas de sílica  $\text{SiO}_2$ , e formação de ligações covalentes entre o grupo ácido carboxílico do ligante mbpy-COOH e a substituição dos ligantes cloro do complexo  $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})\text{Cl}_2]$ , obtendo-se assim as esferas modificadas  $\text{SiO}_2@[\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{ant}]^{2+}$  e  $\text{SiO}_2@\text{APTES-mbpyCO-}[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{mbpy-ant})]^{2+}$  como materiais finais, respectivamente.

Os experimentos de fotodegradação para o cálculo de rendimento do oxigênio singlete evidenciaram que os materiais modificados têm potencial para serem utilizados em remediação, visto que foi observada a geração de oxigênio singlete mesmo quando os complexos estão ancorados nas esferas de sílica, seja por adsorção ou por formação de ligação covalente. Tais experimentos, contudo, foram de caráter qualitativo, sendo necessários experimentos mais aprofundados de caráter quantitativo para que os rendimentos sejam comparados com os que foram obtidos para os complexos livres.

## REFERÊNCIAS

- 1 BALZANI, V. et al. Ruthenium tris(bipyridine) complexes: Interchange between photons and electrons in molecular-scale devices and machines. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 433, n. 1, p. 213758, 2021.
- 2 CAMPAGNA, S. et al. **Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds I**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007. v. 280
- 3 KOHLER, L. et al. Photochemical and Photobiological Activity of Ru(II) Homoleptic and Heteroleptic Complexes Containing Methylated Bipyridyl-type Ligands. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 20, p. 12214–12223, 2017.
- 4 SHON, J.-H.; TEETS, T. S. Molecular Photosensitizers in Energy Research and Catalysis: Design Principles and Recent Developments. **ACS Energy Letters**, v. 4, n. 2, p. 558–566, 2019.
- 5 KOCHEVAR, I. E.; REDMOND, R. W. Photosensitized production of singlet oxygen. **Methods in Enzymology**, v. 319, n. 1, p. 20–28, 2000.
- 6 MUROTOMI, K. et al. Significance of Singlet Oxygen Molecule in Pathologies. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 24, n. 3, p. 2739, 2023.
- 7 PIBIRI, I. et al. Photochemically Produced Singlet Oxygen: Applications and Perspectives. **ChemPhotoChem**, v. 2, n. 7, p. 535–547, 2018.
- 8 KAUTSKY, H.; DE BRUIJN, H. Die Aufklärung der Photolumineszenztilgung fluoreszierender Systeme durch Sauerstoff: Die Bildung aktiver, diffusionsfähiger Sauerstoffmoleküle durch Sensibilisierung. **Die Naturwissenschaften**, v. 19, n. 52, p. 1043, 1931.
- 9 FOOTE, C. S.; WEXLER, S. Olefin Oxidations with Excited Singlet Molecular Oxygen. **Journal of the American Chemical Society**, v. 86, n. 18, p. 3879–3880, 1964.
- 10 STUHR, R.; BAYER, P.; VON WANGELIN, A. J. The Diverse Modes of Oxygen Reactivity in Life & Chemistry. **ChemSusChem**, v. 15, n. 24, p. e2022013, 2022.
- 11 LI, Y. et al. Advanced oxidation processes for water purification using percarbonate: Insights into oxidation mechanisms, challenges, and enhancing strategies. **Journal of Hazardous Materials**, v. 442, n. 1, p. 130014, 2023.
- 12 XIA, H. et al. Simultaneous removal of organic micropollutants and inorganic heavy metals by nano-calcium peroxide induced Fenton-like treatment. **Separation and Purification Technology**, v. 305, n. 1, p. 122474, 2023.
- 13 ITOO, A. M. et al. Nanotherapeutic Intervention in Photodynamic Therapy for Cancer. **ACS Omega**, v. 7, n. 50, p. 45882–45909, 2022.

- 14 LI, J. et al. Nanoparticles-based phototherapy systems for cancer treatment: Current status and clinical potential. **Bioactive Materials**, v. 23, n. 1, p. 471–507, 2023.
- 15 ITOO, A. M. et al. Multifunctional graphene oxide nanoparticles for drug delivery in cancer. **Journal of Controlled Release**, v. 350, n. 1, p. 26–59, 2022.
- 16 ITOO, A. M. et al. Oxaliplatin delivery via chitosan/vitamin E conjugate micelles for improved efficacy and MDR-reversal in breast cancer. **Carbohydrate Polymers**, v. 282, n. 1, p. 119108, 2022.
- 17 KUMBHAM, S. et al. Oleanolic acid-conjugated human serum albumin nanoparticles encapsulating doxorubicin as synergistic combination chemotherapy in oropharyngeal carcinoma and melanoma. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 614, n. 1, p. 121479, 2022.
- 18 DARZYNKIEWICZ, Z.; TRAGANOS, F.; WLODKOWIC, D. Impaired DNA damage response - An Achilles' heel sensitizing cancer to chemotherapy and radiotherapy. **European Journal of Pharmacology**, v. 625, n. 1–3, p. 143–150, 2009.
- 19 LI, X.; LEE, S.; YOON, J. Supramolecular photosensitizers rejuvenate photodynamic therapy. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 4, p. 1174–1188, 2018.
- 20 NEGINSKAYA, M. et al. Reactive oxygen species produced by a photodynamic effect induced calcium signal in neurons and astrocytes. **Molecular Neurobiology**, v. 55, n. 1, p. 96–102, 2018.
- 21 BIANCHINI, P. et al. Hypericin-Apomyoglobin: An Enhanced Photosensitizer Complex for the Treatment of Tumor Cells. **Biomacromolecules**, v. 20, n. 5, p. 2024–2033, 2019.
- 22 DAI, Y. et al. Toxic Reactive Oxygen Species Enhanced Synergistic Combination Therapy by Self-Assembled Metal-Phenolic Network Nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 30, n. 8, p. 1704877, 2018.
- 23 JIANG, M. et al. A simple mitochondrial targeting AIEgen for image-guided two-photon excited photodynamic therapy. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 6, n. 17, p. 2557–2565, 2018.
- 24 WANG, C. et al. Metal–Organic Frameworks and Their Derived Materials: Emerging Catalysts for a Sulfate Radicals-Based Advanced Oxidation Process in Water Purification. **Small**, v. 15, n. 16, p. 1900744, 2019.
- 25 AO, X. et al. Peracetic acid-based advanced oxidation processes for decontamination and disinfection of water: A review. **Water Research**, v. 188, n. 1, p. 116479, 2021.
- 26 GLAZE, W. H.; KANG, J.-W.; CHAPIN, D. H. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. **Ozone: Science & Engineering**, v. 9, n. 4, p. 335–352, 1987.
- 27 FERNÁNDEZ, L. et al. Photodegradation of organic pollutants in water by immobilized porphyrins and phthalocyanines. **Journal of Porphyrins and**

- Phthalocyanines**, v. 20, n. 1–4, p. 150–166, 2016.
- 28 RAO, D. et al. Enhanced Oxidation of Organic Contaminants by Mn(VII)/CaSO<sub>3</sub> Under Environmentally Relevant Conditions: Performance and Mechanisms. **Water Research**, v. 188, n. 1, p. 116481, 2021.
- 29 OLLER, I.; MALATO, S.; SÁNCHEZ-PÉREZ, J. A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. **Science of The Total Environment**, v. 409, n. 20, p. 4141–4166, 2011.
- 30 SHELDON, R. A. E factors, green chemistry and catalysis: an odyssey. **Chemical Communications**, v. 1, n. 29, p. 3352–3365, 2008.
- 31 MIN, B. K.; FRIEND, C. M. Heterogeneous Gold-Based Catalysis for Green Chemistry: Low-Temperature CO Oxidation and Propene Oxidation. **Chemical Reviews**, v. 107, n. 6, p. 2709–2724, 2007.
- 32 ANASTAS, P. T.; KIRCHHOFF, M. M.; WILLIAMSON, T. C. Catalysis as a foundational pillar of green chemistry. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, n. 1–2, p. 3–13, 2001.
- 33 RAJENDRAN, A. et al. Functionalized Silicas for Metal-Free and Metal-Based Catalytic Applications: A Review in Perspective of Green Chemistry. **Chemical Record**, v. 20, n. 6, p. 513–540, 2020.
- 34 KRISHNA, N. V. et al. Sulfonic Acid Functionalized Ordered Mesoporous Silica and their Application as Highly Efficient and Selective Heterogeneous Catalysts in the Formation of 1,2-Monoacetone-D-glucose. **ChemCatChem**, v. 10, n. 24, p. 5610–5618, 2018.
- 35 ZHANG, P. et al. Upgrading of pyrolysis biofuel via esterification of acetic acid with benzyl alcohol catalyzed by Brønsted acidic ionic liquid functionalized ethyl-bridged organosilica hollow nanospheres. **Fuel**, v. 228, n. 1, p. 175–186, 2018.
- 36 KOSARI, M.; BORGNA, A.; ZENG, H. C. Transformation of Stöber Silica Spheres to Hollow Nanocatalysts. **ChemNanoMat**, v. 6, n. 6, p. 889–906, 2020.
- 37 STÖBER, W.; FINK, A.; BOHN, E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range. **Journal of Colloid And Interface Science**, v. 26, n. 1, p. 62–69, 1968.
- 38 SELVARAJAN, V.; OBUOBI, S.; EE, P. L. R. Silica Nanoparticles—A Versatile Tool for the Treatment of Bacterial Infections. **Frontiers in Chemistry**, v. 8, n. 1, p. 1–16, 15 jul. 2020.
- 39 THOMMES, M. et al. Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). **Pure and Applied Chemistry**, v. 87, n. 9–10, p. 1051–1069, 1 out. 2015.
- 40 STERMAN, S.; MARSDEN, J. G. Silane coupling agents. **Industrial and Engineering Chemistry**, v. 58, n. 3, p. 33–37, 1966.

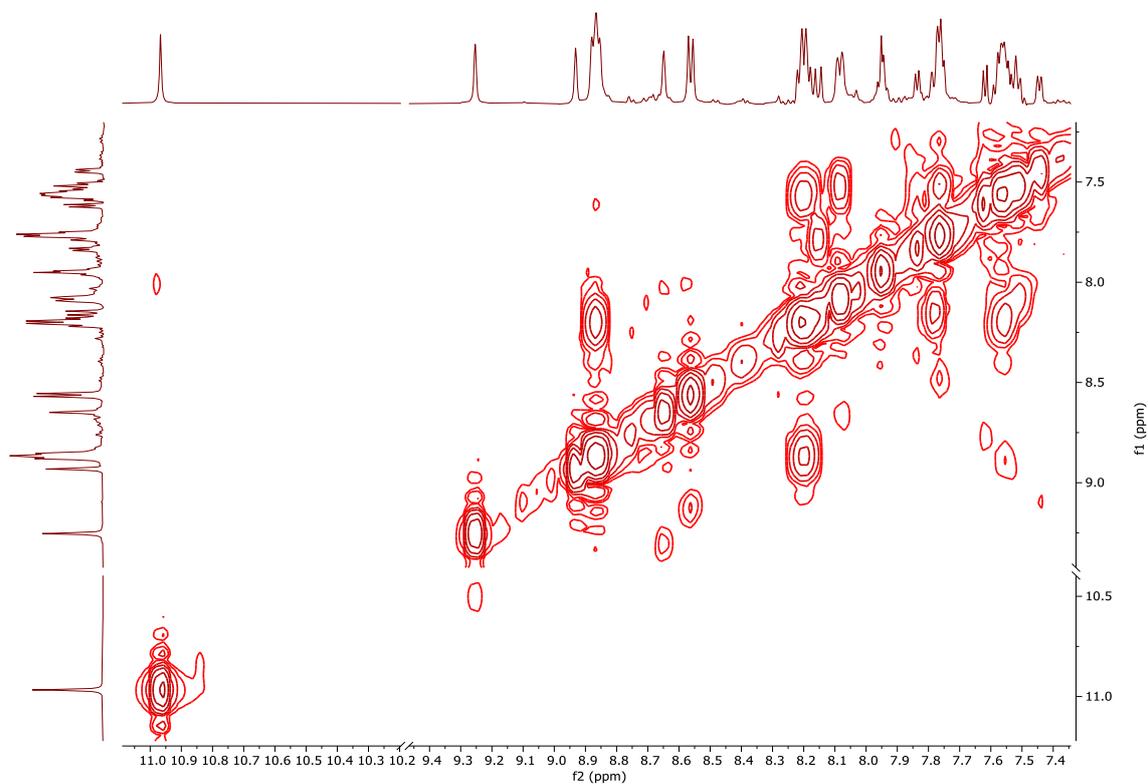
- 41 KITAJIMA, N. et al. Confinement of Singlet Oxygen Generated from Ruthenium Complex-Based Oxygen Sensor in the Pores of Mesoporous Silica Nanoparticles. **Bioconjugate Chemistry**, v. 29, n. 12, p. 4168–4175, 2018.
- 42 WANG, J. et al. Improving the Photostability of [Ru(bpy) 3 ] 2+ by Embedment in Silica. **ChemPhotoChem**, v. 6, n. 10, p. e202200124, 2022.
- 43 WATASE, T. et al. Unraveling Hidden Correlations between Molecular Diffusivity and Reactivity in Ruthenium Complex-Modified Mesoporous Silica. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 124, n. 39, p. 21502–21511, 2020.
- 44 TAMBOSCO, B. et al. Outer-Sphere Effects in Visible-Light Photochemical Oxidations with Immobilized and Recyclable Ruthenium Bipyridyl Salts. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 5, p. 4383–4389, 2018.
- 45 ZIGLER, D. F. et al. Luminescently Tagged 2,2'-Bipyridine Complex of Fe II : Synthesis and Photophysical Studies of 4-[ N -(2-Anthryl)carbamoyl]-4'-methyl-2,2'-bipyridine. **Inorganic Chemistry**, v. 45, n. 17, p. 6565–6567, 2006.
- 46 BRAGA, T. P. et al. Synthesis of hybrid mesoporous spheres using the chitosan as template. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 355, n. 14–15, p. 860–866, 2009.
- 47 DA SILVA, F. O. N. et al. NO donors cis-[Ru(bpy)2(L)NO]3+ and [Fe(CN)4(L)NO]- complexes immobilized on modified mesoporous silica spheres. **Polyhedron**, v. 29, n. 18, p. 3349–3354, 2010.
- 48 SUN, Y. et al. Quantification of amine functional groups on silica nanoparticles: a multi-method approach. **Nanoscale Advances**, v. 1, n. 4, p. 1598–1607, 2019.
- 49 MCCAFFERTY, D. G. et al. Synthesis of redox derivatives of lysine and their use in solid-phase synthesis of a light-harvesting peptide. **Tetrahedron**, v. 51, n. 4, p. 1093–1106, 1995.
- 50 DORO, F. G.; RODRIGUES-FILHO, U. P.; TFOUNI, E. A regenerable ruthenium tetraammine nitrosyl complex immobilized on a modified silica gel surface: Preparation and studies of nitric oxide release and nitrite-to-NO conversion. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 307, n. 2, p. 405–417, 2007.
- 51 ABREU, F. D. et al. Aryl-Substituted Ruthenium(II) Complexes: A Strategy for Enhanced Photocleavage and Efficient DNA Binding. **Inorganic Chemistry**, v. 56, n. 15, p. 9084–9096, 2017.
- 52 LISKA, P. et al. cis-Diaquabis(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylate)ruthenium(II) sensitizes wide band gap oxide semiconductors very efficiently over a broad spectral range in the visible. **Journal of the American Chemical Society**, v. 110, n. 11, p. 3686–3687, 1988.
- 53 DING, H. Y. et al. Aryl-modified ruthenium bis(terpyridine) complexes: Quantum yield of 1O2 generation and photocleavage on DNA. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 177, n. 2–3, p. 286–294, 2006.

- 54 TANIELIAN, C.; WOLFF, C.; ESCH, M. Singlet Oxygen Production in Water: Aggregation and Charge-Transfer Effects. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 16, p. 6555–6560, 18 abr. 1996.
- 55 BEĆ, K. B.; GRABSKA, J.; HUCK, C. W. Biomolecular and bioanalytical applications of infrared spectroscopy – A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 1133, n. 1, p. 150–177, 2020.
- 56 SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric Identification of Organic Compounds**. 7. ed. [s.l.] John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- 57 PAVIA, D. L. et al. **Introduction to Spectroscopy**. 5. ed. [s.l.] Cengage Learning, 2013. v. 20
- 58 CHEN, H.-Z. et al. Enhanced adsorption of cis-C12 bis(2,2'-bipyridyl) ruthenium(II) on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> electrode in the presence of poly(4-vinyl-pyridine). **Materials Science and Engineering: B**, v. 111, n. 2–3, p. 242–246, ago. 2004.
- 59 PHOTOELECTRIC SPECTROMETRY GROUP ENGLAND STAFF. **Atlas of Organic Compounds**. 1. ed. New York: Springer US, 1966. v. II
- 60 SULLIVAN, B. P.; SALMON, D. J.; MEYER, T. J. Mixed phosphine 2,2'-bipyridine complexes of ruthenium. **Inorganic Chemistry**, v. 17, n. 12, p. 3334–3341, 1978.
- 61 FORD, P. C. et al. Synthesis and properties of pentaamminepyridineruthenium(II) and related pentaammineruthenium complexes of aromatic nitrogen heterocycles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 90, n. 5, p. 1187–1194, 1968.
- 62 Allen J. Bard and Larry R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, New York: Wiley, 2001, 2nd ed. **Russian Journal of Electrochemistry**, v. 38, n. 12, p. 1364–1365, 2002.
- 63 ATKINS, P.; JONES, L. **Princípios de Química, questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 5ª Ed ed. [s.l: s.n.]. v. 7
- 64 DE CARVALHO, I. M. M.; DE SOUSA MOREIRA, Í.; GEHLEN, M. H. Synthesis, Characterization, and Photophysical Studies of New Bichromophoric Ruthenium(II) Complexes. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 5, p. 1525–1531, 2003.
- 65 JÚNIOR, F. S. G. **Novos Complexos de Rutênio Contendo Derivados Imidazólicos: Síntese, Caracterização e Avaliação do Potencial Terapêutico**. 2017. 184 f. Universidade Federal do Ceará, Ceará. 2017.
- 66 PADILLA, R. et al. Pushing the limits of structurally-diverse light-harvesting Ru(II) metal-organic chromophores for photodynamic therapy. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, v. 322–323, n. 1, p. 67–75, 2016.
- 67 SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B. **QUÍMICA ORGÂNICA VOL. 1**. 10ª ed. [s.l.] LTC, 2012.
- 68 CARVALHO, I. M. M. DE. **Transferência de energia eletrônica entre Ru tris-bipiridina e compostos orgânicos**. 2000. Universidade de São Paulo, São Carlos.

- 2000.
- 69 OLIVEIRA, G. DE F. S. et al. An anthracene-pendant ruthenium(II) complex conjugated to a biotin anchor, an essential handle for photo-induced anti-cancer activity. **New Journal of Chemistry**, v. 44, n. 16, p. 6610–6622, 2020.
  - 70 TRAN, T. N. et al. Synthesis of amorphous silica and sulfonic acid functionalized silica used as reinforced phase for polymer electrolyte membrane. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 4, n. 4, p. 045007, 2013.
  - 71 TANG, X. et al. A novel silica nanowire-silica composite aerogels dried at ambient pressure. **Materials & Design**, v. 115, n. 1, p. 415–421, 2017.
  - 72 ADAMCZYK, A.; ROKITA, M. The structural studies of Ag containing TiO<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub> gels and thin films deposited on steel. **Journal of Molecular Structure**, v. 1114, n. 1, p. 171–180, 2016.
  - 73 HAO, Q. et al. A highly efficient g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> heterojunction: the role of SiO<sub>2</sub> in the enhancement of visible light photocatalytic activity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 46, p. 31410–31418, 2016.
  - 74 LI, K.-M. et al. Influence of Silica Types on Synthesis and Performance of Amine–Silica Hybrid Materials Used for CO<sub>2</sub> Capture. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 118, n. 5, p. 2454–2462, 2014.
  - 75 CELEBI, M. et al. Palladium nanoparticles supported on amine-functionalized SiO<sub>2</sub> for the catalytic hexavalent chromium reduction. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 180, n. 1, p. 53–64, 2016.
  - 76 SHIMIZU, I. et al. Diffuse reflectance infrared Fourier transform spectral study of the thermal and adsorbed-water effects of a 3-aminopropyltriethoxysilane layer modified onto the surface of silica gel. **Vibrational Spectroscopy**, v. 14, n. 1, p. 113–123, 1997.
  - 77 MURTHY, R. S. S.; LEYDEN, D. E. Quantitative determination of (3-aminopropyl)triethoxysilane on silica gel surface using diffuse reflectance infrared Fourier transform spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 58, n. 6, p. 1228–1233, 1986.
  - 78 BENITEZ-MEDINA, G. E. et al. Hybrid material by anchoring a ruthenium(ii) imine complex to SiO<sub>2</sub>: preparation, characterization and DFT studies. **RSC Advances**, v. 11, n. 11, p. 6221–6233, 2021.
  - 79 GOMES, E. C. C. et al. On the incorporation of Rhodamine B and 2',7'-dichlorofluorescein dyes in silica: Synthesis of fluorescent nanoparticles. **Optical Materials**, v. 36, n. 7, p. 1197–1202, 2014.
  - 80 BOUNEKTA, O. et al. Surface modification of silica nanoparticles by means of silanes: effect of various parameters on the grafting reactions. **Journal of Fundamental and Applied Sciences**, v. 11, n. 1, p. 200–226, 2019.

- 81 ANTONIO ALVES JÚNIOR, J.; BAPTISTA BALDO, J. The Behavior of Zeta Potential of Silica Suspensions. **New Journal of Glass and Ceramics**, v. 4, n. 2, p. 29–37, 2014.
- 82 LEROY, P. et al. Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 410, n. 1, p. 81–93, 2013.
- 83 PEI, Y. et al. Tuning surface properties of amino-functionalized silica for metal nanoparticle loading: The vital role of an annealing process. **Surface Science**, v. 648, n. 1, p. 299–306, jun. 2016.
- 84 TRIPATHI, S. K. et al. Selective blocking of primary amines in branched polyethylenimine with biocompatible ligand alleviates cytotoxicity and augments gene delivery efficacy in mammalian cells. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 115, n. 1, p. 79–85, 2014.

**APÊNDICE A – ESPECTRO DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE  $^1\text{H}$   
BIDIMENSIONAL PARA O COMPLEXO  $([\text{Ru}(\text{bpy})_2(\text{mbpy-ant})]^{2+})$  EM DMSO  
DEUTERADO, OBTIDO NA FREQUÊNCIA DE 500 MHz**



Fonte: Próprio autor