

UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

THAIS COELHO FERREIRA OLIVEIRA

**DESENVOLVIMENTO DE UMA SÍLICA POROSA FUNCIONALIZADA
COM GRUPOS CARBOXILATOS E Ce(III) PARA A CATÁLISE DA
HIDRÓLISE DE FOSFODIÉSTERES**

Belo Horizonte

2018

UFMG/ICEx/DQ, 1270^a

D. 697^a

THAIS COELHO FERREIRA OLIVEIRA

Desenvolvimento de uma sílica porosa funcionalizada com grupos carboxilatos e íons Ce(III) para a catálise da hidrólise de fosfodiésteres

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Mestre em Química – Química Orgânica.

Orientador: Prof. Dr. Tiago Antônio da Silva Brandão

Co-orientadora; Prof.^a Dra. Maria Helena Araujo

BELO HORIZONTE

2018

O482d Oliveira, Thaís Coelho Ferreira
2018 Desenvolvimento de uma sílica porosa funcionalizada
D com grupos carboxilatos e Ce(III) para a catálise da
hidrólise de fosfodiésteres [manuscrito] / Thaís
Coelho Ferreira Oliveira. 2018.
[xv], 95 f. : il.

Orientador: Tiago Antônio da Silva Brandão.
Coorientadora: Maria Helena Araujo.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais - Departamento de Química.
Inclui bibliografia.

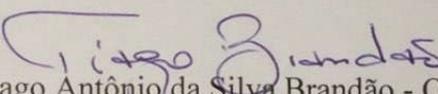
1. Química orgânica - Teses 2. Sílica - Teses 3.
Catálise - Teses 4. Óxidos de cério - Teses 5. Ésteres
- Teses 6. Fosfatos - Teses 7. Hidrólise - Teses 8.
Mecanismos de reações orgânicas - Teses I. Brandão,
Tiago Antônio da Silva, Orientador II. Araujo, Maria
Helena, Coorientadora III. Título.

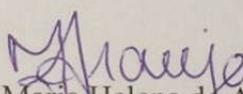
CDU 043

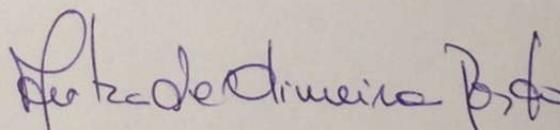
"Desenvolvimento de uma Sílica Porosa Funcionalizada com Grupos Carboxilatos e Ce(III) para a Catálise da Hidrólise de Fosfodiésteres"

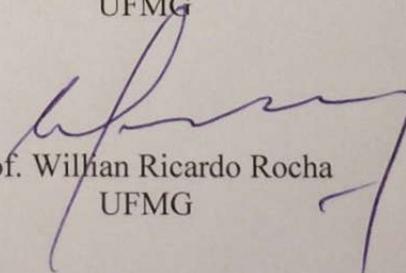
Thais Coelho Ferreira Oliveira

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. Tiago Antônio da Silva Brandão - Orientador
UFMG


Profa. Maria Helena de Araujo - Coorientadora
UFMG


Profa. Arilza de Oliveira Porto
UFMG


Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG

Belo Horizonte, 27 de fevereiro de 2018.

Dedicado à memória do meu amigo Lucas
Soares, com quem eu passei momentos
inesquecíveis e com quem eu esperava poder
dividir essa jornada.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por todas as bênçãos que sempre me deu.

Agradeço aos meus pais Elci e Luiz e meu irmão Raphael por todo apoio e incentivo.

Agradeço em especial ao Prof. Tiago Brandão pela orientação, ensinamentos e apoio há tantos anos.

À Prof.^a Maria Helena por ter aceitado me co-orientar nesse trabalho, pela ajuda e apoio principalmente em momentos de dificuldade.

Agradeço em especial à Samara e ao Carlos pela ajuda em todas as etapas de realização desse trabalho, pelo apoio, incentivo e amizade.

Agradeço à Dayane, Verônica e Joel pela ajuda no laboratório, pela amizade e consolo em momentos de dificuldade.

Aos companheiros de laboratório Stefanya, Mozart, Sara e Vitor do LCMR e GruTAm pela ajuda e apoio. Agradeço a toda minha família, em especial minhas tias, pela força e pelas orações.

Agradeço a todos os meus amigos, em especial ao Arthur, Maressa e Natália pelo carinho e suporte.

Agradeço ao prof. Ângelo Denadai pelas análises de potencial zeta e DLS, ao LNLS pelas análises de XPS e XRD, ao Centro de Microscopia da UFMG pelas análises de MET e MEV, ao Departamento de Química e ao Programa de Pós-graduação em Química.

Agradeço ao CNPq e à FAPEMIG pela ajuda financeira.

“A experiência nunca falha, apenas as nossas
opiniões falham, ao esperar da experiência
aquilo que ela não é capaz de oferecer.”

Leonardo da Vinci

RESUMO

Ésteres de fosfato estão entre os compostos encontrados na natureza mais estáveis frente à hidrólise. Íons metálicos, em especial os íons lantanídeos, se mostram bons catalisadores para essa reação. Contudo, a tendência de íons lantanídeos em precipitar em meio neutro a levemente básico requer o desenvolvimento de ligantes que os estabilizem em solução mantendo sua atividade catalítica. Neste trabalho, sílicas porosas são utilizadas como suportes para a dispersão de catalisadores homogêneos, permitindo ainda a recuperação e reutilização do catalisador. Uma sílica porosa foi sintetizada em meio básico na presença de brometo de cetiltrimetilamônio e ortossilicato de tetraetila, funcionalizada com grupos propanonitrila, hidrolisados a ácidos carboxílicos em meio fortemente ácido sob aquecimento. O material obtido foi coordenado com íons Ce^{3+} utilizando-se diferentes métodos de coordenação. Os materiais foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X, análise termogravimétrica, análise elementar, fluorescência de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X, potencial zeta e espalhamento dinâmico de luz. Suas atividades catalíticas foram avaliadas para a hidrólise de *bis*(2,4-dinitrofenil)fosfato em diferentes pHs a 25 °C. Os materiais coordenados com Ce^{3+} mostraram-se ativos, catalisando a reação em até 27 vezes. O material apresentou atividade ótima em pHs superiores a 6,5. Este comportamento sugere um íon hidróxido coordenado ao íon Ce^{3+} como nucleófilo na hidrólise do substrato. O perfil cinético em pH 8 mostrou um aumento na velocidade da reação em seu decorrer. O reuso após secagem prévia do material apresentou o dobro da velocidade da reação comparada com o primeiro uso, apresentando o mesmo perfil cinético com período de indução. O reuso sem secagem prévia produziu efeito catalítico de aproximadamente 320 vezes, com um perfil cinético de primeira ordem. Esses resultados indicaram que a atividade catalítica do material foi máxima após um período de indução que depende da hidratação do material.

Palavras-chave: Sílica porosa, cério, fosfodiéster, catálise.

ABSTRACT

Phosphate esters are among the most stable compounds found in nature regard hydrolytic reactions. Metallic ions, in special lanthanide ions, are very good catalysts for such reactions. However, lanthanide ions tendency to precipitate in neutral to slightly basic media requires the development of ligands to stabilize them maintaining their activity. In this work, porous silica materials were used in as supports for dispersion of homogeneous catalysts, allowing their recover and reuse. A porous silica was synthesized in basic medium in the presence of cetyltrimethylammonium bromide and tetraethyl orthosilicate, functionalized with propyl nitrile groups, which were hydrolyzed to carboxylic acids in strongly acidic medium under heat. This material was coordinated with Ce^{3+} ions by different methods. The materials were characterized by infrared spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, thermogravimetry analysis, elemental analysis, X-ray fluorescence, scanning electron microscopy, transmission electron microscopy zeta potential and dynamic light scattering. Their catalytic activities were evaluated for the hydrolysis of *bis*(2,4-dinitrophenyl)phosphate in different pH at 25 °C. The materials coordinated with Ce^{3+} were active, catalyzing the reaction up to 27-fold. The materials showed optimum catalysis above pH 6.5. This behavior suggested that a hydroxide ion coordinated to Ce^{3+} was the nucleophile in the hydrolysis of the substrate. The kinetic profile of the materials showed an increase in the reaction rate in its course. The reuse after drying of the catalyst showed twice the rate of its first use, showing the same kinetic profile with an induction period. The reuse without previous drying showed an increase in the reaction rate up to about 320-fold, with a first order kinetic profile. These results indicated that the catalytic activity of the material was best after an induction period that depended of hydration of the material.

Key-words: Porous silica, cerium, phosphodiester, catalysis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Ácido fosfórico e seus derivados: mono-, di- e triéster de fosfato.....	2
Figura 2. Estrutura do DNA e RNA. As riboses são ligadas por ligações fosfodiésteres.....	3
Figura 3. Exemplos de triésteres de fosfato utilizados como (a) inseticidas (paraoxon e malatião) e (b) armas químicas (sarin, tabun e soman).	4
Figura 4. Possíveis mecanismos de reação para transferência de grupo fosfato. (a) mecanismo associativo; (b) mecanismo dissociativo; e (c) mecanismo sincrônico. Adaptado de Lassila <i>et al.</i> ²³	5
Figura 5. Diagrama de More O'Ferrall-Jencks para substituição nucleofílica em um fosfodiéster. Adaptado de Lassila <i>et al.</i> ²³	6
Figura 6. Possíveis estados de transição para a reação de substituição nucleofílica em fosfodiésteres. Adaptado de Lassila <i>et al.</i> ²³	7
Figura 7. Sítio ativo de fosfatase alcalina com base em resultados de cristalografia. Adaptado de Cleland <i>et al.</i> ¹³ e Hegg <i>et al.</i> ²⁸	9
Figura 8. Mecanismos de catálise de hidrólise de fosfodiésteres por íon metálico: (a) ativação por ácido de Lewis; (b) ativação do nucleófilo; (c) ativação do grupo abandonador; (d) catálise básica geral; (e) catálise ácida geral. Adaptado de Williams <i>et al.</i> ²⁹	10
Figura 9. Complexos de Zn ²⁺ apresentando diferentes valores de pK _a . ^{34, 35}	11
Figura 10. Interações fracas e fortes em ligantes tetrazo e triazo; quatro e três átomos de nitrogênio respectivamente. Adaptado de Subat <i>et al.</i> ³⁵	12
Figura 11. Mecanismos de catálise da hidrólise de fosfodiésteres por dois centros metálicos: (a) ativação dupla por ácido de Lewis; (b) ativação de ácido de Lewis/ativação do nucleófilo; (c) ativação de ácido de Lewis/ativação do grupo abandonador. Adaptado de Williams <i>et al.</i> ²⁹	13
Figura 12. (a) Estrutura de complexo assimétrico dinuclear de zinco. (b) Mecanismo proposto para a catálise da hidrólise de um fosfodiéster por esse complexo. Adaptado de Wu <i>et al.</i> ³⁷	13
Figura 13. Estrutura de 3'-[(8-hidroxiquinolil)metil]fosforil adenosina, composto modelo para clivagem de RNA. ⁴²	16
Figura 14. Mecanismo proposto para a hidrólise de fosfodiéster por [Ce ^{IV} ₂ (OH) ₄] ⁴⁺ . ⁴⁵	17
Figura 15. Heterogeneização de um catalisador homogêneo, onde C, R e P são catalisador, reagentes e produtos, respctivamente. Adaptado de Behret <i>al.</i> ⁵⁸	18
Figura 16. Mecanismo proposto para hidrólise de BNPP catalisada por copolímero de 4-vinilpiridina e acrilamida. ⁶¹	19
Figura 17. Estrutura dos poros dos materiais da família M41S. (a) MCM-41; (b)MCM-48; MCM-50. ⁶⁸	21
Figura 18. Microscopia de transmissão para (a) e (b) MCM-41; (c) MCM-48 e (d) MCM-50. Adaptado de Terasaki, ⁶⁹ Kong ⁷⁰ e Li ⁷¹	21

Figura 19. Mecanismo de formação de sílicas porosas com estrutura de definida. Adaptado de Zhao. ⁷⁴	22
Figura 20. Hidrólise e condensação de sílica. Adaptado de Bhowmick ⁷⁶ , Liu ⁷⁷ e Brinker ⁷⁸	23
Figura 21. Diagrama ternário para surfactantes em sistema óleo-água. Adaptado de Miller. ⁷⁹	24
Figura 22. (i) MEV e MET de sílica oca (Adaptado de Wang <i>et al.</i> ⁸¹); (ii) Sílica vesicular multilamelar (Adaptado de Zhang <i>et al.</i>). ⁸²	26
Figura 23. Reações de hidrogenação catalisadas por MCM-41 funcionalizada com ligante quiral. Adaptado de Pérez. ¹⁰⁰	28
Figura 24. Sílica modificada com grupo triazociclononano coordenada com íons Cu ²⁺ . Adaptado de Bodsgard <i>et al.</i> ¹⁰¹	29
Figura 25. Esquema de funcionalização da PSiM com grupo ciano.	32
Figura 26. Hidrólise do grupo ciano em PSiM com ácido sulfúrico em aquecimento.	33
Figura 27. Coordenação de íon Ce ³⁺ ao grupo carboxilato de PSiM-COOH.....	34
Figura 28. Representação esquemática do sistema utilizado para o estudo cinético da hidrólise de BDNPP.....	39
Figura 29. (a) Esquema de formação da sílica PSiM. Adaptado de Akinjokun <i>et al.</i> ¹¹¹ (b) Estrutura do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB).	42
Figura 30. Mecanismo da hidrólise de PSiM-CN em meio ácido para a formação de PSiM-COOH.	43
Figura 31. Espectros de absorção na região do infravermelho para (a) PSiM, (b) PSiM-CN, (c) PSiM-COOH e (d) PSiM-COO-Ce ³⁺ . As amostras foram preparadas em pastilha de KBr. Os espectros são resultados de 32 interferogramas com resolução de 2 cm ⁻¹	45
Figura 32. Espectro de XPS para (a) PSiM, (b) PSiM-COOH, (c) PSiM-COO-Ce ³⁺	46
Figura 33. Espectros de XPS para os átomos de silício, oxigênio; carbono e cério de (a) PSiM, (b) PSiM-COOH, (c) PSiM-COO-Ce ³⁺	48
Figura 34. Deconvolução para os sinais de (a) O1s de PSiM (b) O1s de PSiM-COOH e (c) C1s de PSiM-COOH.....	49
Figura 35. Curvas de TGA (linha contínua preta), dTGA (linha traçada vermelha) e DSC (linha pontilhada azul) para PSiM.	50
Figura 36. Curvas de TGA (linha contínua preta), dTGA (linha traçada vermelha) e DSC (linha pontilhada azul) para PSiM-CN.	51
Figura 37. Curvas de TGA (linha contínua preta), dTGA (linha traçada vermelha) e DSC (linha pontilhada azul) para PSiM-COOH.....	53
Figura 38. Curvas de TGA (linha contínua preta), dTGA (linha traçada vermelha) e DSC (linha pontilhada azul) para PSiM-COO-Ce ³⁺	54
Figura 39. Reação de condensação de grupos silanóis próximos, formando uma molécula de água. Adaptado de Zhao <i>et al.</i> ¹³⁰	55
Figura 40. Espectro de fluorescência de raios-X por refletância total de PSiM-COO-Ce ³⁺	57

Figura 41. Estrutura proposta para ligação do íon Ce^{3+} no material PSiM-COO- Ce^{3+} .	58
Figura 42. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras (a) PSiM, (b) PSiM-COOH e (c) PSiM-COO- Ce^{3+} .	59
Figura 43. Microscopia eletrônica de transmissão para as amostras (a) PSiM, (b) PSiM-COOH e (c) PSiM-COO- Ce^{3+} .	61
Figura 44. Estrutura de poro hexagonal. .	62
Figura 45. Difractogramas em baixo ângulo de (a) PSiM, (b) PSiM-COOH e (c) PSiM-COO- Ce^{3+} (3h) e (d) PSiM-COO- Ce^{3+} (B-tit). .	63
Figura 46. Ilustração da estrutura de sílica hexagonal destacando-se as distâncias interplanares d_{100} , parâmetros de rede a_o e espessura da parede Wt . Adaptado de Meynen <i>et. al.</i> ¹³⁵ e Schwanke <i>et. al.</i> ⁷³ .	64
Figura 47. Difractogramas em alto ângulo de (a) PSiM, (b) PSiM-COOH e PSiM-COO- Ce^{3+} (3h), (d) PSiM-COO- Ce^{3+} (B-tit), (e) PSiM-COO- Ce^{3+} (B) e (f) CeO_2 , adaptado de Hanawalt <i>et al.</i> ¹³⁷ .	67
Figura 48. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para (a) PSiM, (b) PSiM-COOH e (c) PSiM-COO- Ce^{3+} .	68
Figura 49. Aplicação do método t-plot nos dados de adsorção de PSiM, PSiM-COOH e PSiM-COO- Ce^{3+} .	69
Figura 50. Reação de hidrólise de BDNPP. .	72
Figura 51. Espectros consecutivos obtidos durante a reação de hidrólise de BDNPP na presença de PSiM-COO- Ce^{3+} (Et) em pH 8,04 a 25 °C. .	74
Figura 52. Cinética da hidrólise de BDNPP catalisada por PSiM-COO- Ce^{3+} (Et) em 360 nm, pH 8,04 e 25 °C. A linha vermelha é o ajuste linear utilizado para obtenção de $\Delta A/\Delta t$. .	75
Figura 53. Cinética de reuso de PSiM-COO- Ce^{3+} (3h), após secagem prévia do material, para a hidrólise de BDNPP em 360 nm, pH 8,04 e 25 °C. A linha vermelha é o ajuste linear utilizado para obtenção de $\Delta A/\Delta t$. .	78
Figura 54. Cinética de reuso sem secagem prévia de PSiM-COO- Ce^{3+} (3h) para a hidrólise de BDNPP em 360 nm, pH 8,04 e 25 °C. A linha vermelha é o ajuste linear utilizado para obtenção de $\Delta A/\Delta t$. .	80
Figura 55. Perfil de pH para a hidrólise de BDNPP na presença de PSiM-COO- Ce^{3+} (3h) a 25 °C. .	83
Figura 56. Mecanismo proposto para a hidrólise de BDNPP catalisada por PSiM-COO- Ce^{3+} .	83

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Abundância de lantanídeos na crosta terrestre e em minérios. Adaptado de Cotton. ³⁹	14
Tabela 2. Efeito do tamanho da cadeia alifática do surfactante no espaçamento interplanar, volume de poro e área superficial em amostras de MCM-41. Adaptado de Kruk <i>et al.</i> ⁸⁰	25
Tabela 3. Teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio para PSiM-CN determinadas por análise elementar.....	56
Tabela 4. Valores de concentração de cério obtidos por TXRF.....	57
Tabela 5. Distância entre os canais determinados por microscopia eletrônica de transmissão.....	60
Tabela 6. Valores de 2θ obtidos por difração de raios-X em baixo ângulo para PSiM e seus derivados.	63
Tabela 7. Valores de d_{100} e a_0 obtidos para PSiM e seus derivados a partir dos difratogramas em baixo ângulo.	66
Tabela 8. Valores de área superficial calculados para as amostras de PSiM pelo modelo BET	70
Tabela 9. Valores de potencial zeta, condutividade e tamanho de partícula determinados em água ultrapura para PSiM e suas formas funcionalizadas a 25 °C.....	71
Tabela 10. Valores de constante cinética observada para a hidrólise de BDNPP não-catalisada e catalisada por PSiM, PSiM-COOH e PSiM-COO-Ce ³⁺ nas suas diferentes formas de preparo, em pH 8,04 a 25°C. O fator catalítico foi calculado em relação a reação não-catalisada. ¹¹⁰	76
Tabela 11. Valores de constante cinética observada para a hidrólise de BDNPP catalisada por PSiM-COO-Ce ³⁺ (3h) (uso e reusos com secagem prévia) em pH 8,04 a 25°C. O fator catalítico é calculado em relação a reação não-catalisada. ¹¹⁰	79
Tabela 12. Constantes de velocidade observadas em pH 8,04 a 25°C para a hidrólise de BDNPP catalisada por PSiM-COO-Ce ³⁺ (3h) e (B-72h) durante o primeiro uso e após reusos subsequentes sem prévia secagem. O fator catalítico é calculado em relação a reação não-catalisada. ¹¹⁰	81

LISTA DE ABREVIATURAS

ATP	–	Trifosfato de adenosina
BET	–	Brunauer, Emmet e Teller
Bis-tris	–	<i>Bis</i> (2-hidroxietyl)amino- <i>tris</i> (hidroximetil)-metano
BNPP	–	<i>Bis</i> (p-nitrofenol)fosfato
BDNPP	–	<i>Bis</i> (2,4-dinitrofenil)fosfato
BTP	–	1,3- <i>bis</i> (tris(hidroximetil)metilamino)propano
CTAB	–	Brometo de cetiltrimetilamônio
DDAB	–	Brometo de didodecildimetilamônio
DNA	–	Ácido desoxirribonucleico
DLS	–	Espalhamento dinâmico de luz
DNP	–	2,4-dinitrofenol
DNPP	–	(2,4-dinitrofenil)fosfato
DSC	–	Calorimetria exploratória diferencial
dTGA	–	Derivada da análise termogravimétrica
EDTA	–	Ácidoetilenodiamino tetra-acético
HEPES	–	Ácido 4-(2-hidroxietyl)-1-piperazinaetanossulfonico
HXTA	–	Ácido 5-metil-2-hidrôxi-1,3-xileno- α,α -diamino-N,N,N',N'-tetracético
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura
MET	–	Microscopia eletrônica de transmissão
PVP	–	Polivinilpilorridona

RNA	–	Ácido ribonucleico
TEOS	–	Ortosilicato de tetraetila
TGA	–	Análise termogravimétrica
TpT	–	2-desoxitimidilil(3-5)2-desoxitimidina
Tris	–	<i>Tris</i> (hidroximetil)aminometano
TXRF	–	Fluorescência de raios-X por refletância total
UV-Vis	–	Ultravioleta visível
XPS	–	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	QUÍMICA DOS ÉSTERES DE FOSFATO.....	2
1.2	CLIVAGEM DOS ÉSTERES DE FOSFATO	4
1.3	CATÁLISE NA HIDRÓLISE DE ÉSTERES DE FOSFATO	8
1.3.1	Catálise enzimática	8
1.3.2	Catálise por íons metálicos	9
1.4	QUÍMICA DOS LANTANÍDEOS.....	14
1.4.1	Hidrólise de ésteres de fosfato catalisada por lantanídeos	15
1.5	CATÁLISE HETEROGÊNEA	17
1.6	SÍLICA POROSA	20
1.7	JUSTIFICATIVA	29
1.8	OBJETIVOS	30
2	PARTE EXPERIMENTAL	31
2.1	REAGENTES	31
2.2	SÍNTESE DA SÍLICA POROSA FUNCIONALIZADA	31
2.2.1	Síntese da sílica porosa (PSiM)	31
2.2.2	Ativação da sílica porosa PSiM.....	31
2.2.3	Funcionalização da sílica porosa PSiM.....	32
2.2.4	Hidrólise de PSiM-CN	32
2.2.5	Coordenação de Ce ³⁺ em PSiM-COOH.....	33
2.3	CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	34
2.3.1	Espectroscopia no infravermelho	34
2.3.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	35
2.3.3	Análise térmica.....	35
2.3.4	Análise Elementar	35
2.3.5	Fluorescência de raios-X.....	35
2.3.6	Microscopia eletrônica de varredura	36
2.3.7	Microscopia eletrônica de transmissão	36
2.3.8	Difração de raios-X	37
2.3.9	Adsorção/ Dessorção de nitrogênio	37
2.3.10	Potencial zeta e Espalhamento dinâmico de Luz.....	37

2.4	SÍNTESE DE <i>BIS</i> (2,4-DINITROFENIL)FOSFATO (BDNPP)	38
2.5	ESTUDO CINÉTICO	38
2.5.1	Reuso.....	39
2.5.2	Perfil de pH	40
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.1	SÍNTESE DA SÍLICA POROSA FUNCIONALIZADA	41
3.2	CARACTERIZAÇÃO	43
3.2.1	Infravermelho	44
3.2.2	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).....	46
3.2.3	Análise térmica.....	50
3.2.4	Análise Elementar	55
3.2.5	Fluorescência de raios-X.....	56
3.2.6	Microscopia eletrônica de varredura	58
3.2.7	Microscopia eletrônica de transmissão	60
3.2.8	Difração de raios-X	62
3.2.9	Adsorção/ Dessorção de nitrogênio	68
3.2.10	Potencial zeta e espalhamento dinâmico de luz	71
3.3	ESTUDO CINÉTICO	72
3.3.1	Reuso.....	77
3.3.2	Perfil de pH	82
4	CONCLUSÕES	84
	REFERÊNCIAS.....	85

1 INTRODUÇÃO

Ésteres de fosfato e seus anidridos participam de muitos processos biológicos importantes. Esses compostos fazem parte da estrutura de ácidos nucleicos (DNA e RNA) e da cabeça polar de lipídeos de membrana, são responsáveis por armazenamento e transferência de energia por meio da hidrólise de ATP, fazem parte do metabolismo da glicose e de processos de regulação de atividade enzimática. Sua estabilidade é essencial para cumprir esses papéis. Seu tempo de meia-vida pode chegar a milhões de anos, sendo suas reações mediadas por enzimas muito eficientes.¹

Na indústria, esses compostos possuem diversas aplicações, sendo utilizados como plastificantes, reagentes na síntese de polímeros, extração de metais pesados e pesticidas.² A utilização como pesticida deve-se a sua elevada toxicidade, que pode, frente a manuseio errôneo, causar efeitos negativos sobre os seres humanos. Segundo a Organização Mundial de Saúde, estima-se que 3 milhões de casos de envenenamento por pesticidas ocorram mundialmente todos os anos, resultando em 220.000 mortes.^{3, 4} De fato, ésteres de fosfato e compostos análogos têm sido utilizados inclusive como armas químicas.²

A substituição nucleofílica é considerada uma das principais formas de reações de descontaminação, em que a quebra da ligação P-O leva a produtos com baixa ou até mesmo nenhuma toxicidade.⁵ Contudo, a alta estabilidade desses compostos requer o uso de catalisadores eficientes.

Devido à importância biotecnológica de ésteres de fosfato e suas implicações para a saúde, muitos pesquisadores dedicam-se ao estudo dessas reações e ao desenvolvimento de novos catalisadores. A presença de íons metálicos na maioria das enzimas responsáveis pela transferência de grupos fosfato é uma inspiração para esses catalisadores.⁶ Notável é que os íons lantanídeos mostram-se mais ativos que os metais de transição presentes nas enzimas, apresentando excelentes eficiências catalíticas que podem ser aumentadas na presença de ligantes, como será discutido posteriormente.⁷ O desenvolvimento de sistemas heterogêneos, suportando catalisadores homogêneos, pode levar a uma boa atividade catalítica com fácil recuperação e reuso.⁸ Nesse sentido, sílicas porosas de arranjo ordenado podem ser utilizadas para esse fim, pois apresentam alta área superficial e são passivas de modificação com grupos orgânicos, que podem coordenar os íons metálicos.⁹

Nesse trabalho, foi sintetizada uma sílica porosa que foi funcionalizada com grupo carboxílico e coordenada com íon Ce^{3+} por diversos métodos, com o objetivo de obter

maior concentração de metal, bem como maior atividade catalítica. A sílica e seus derivados foram caracterizados por diversas técnicas físico-químicas e suas atividades catalíticas foram testadas para a hidrólise de *bis*(2,4-dinitrofenil)fosfato.

1.1 Química dos ésteres de fosfato

Fosfatos orgânicos são derivados do ácido fosfórico, podendo apresentar até três substituintes orgânicos ligados a seus átomos de oxigênios, formando mono-, di- e triésteres de fosfato (Figura 1). Esses compostos apresentam ainda diferentes propriedades físico-químicas dependendo de seu estado de protonação, que varia conforme polaridade e pH do meio. Os valores de pK_a relacionados a formação das espécies monoaniônica e dianiônica são próximos de 0,5 e 5,5, respectivamente.¹⁰

Figura 1. Ácido fosfórico e seus derivados: mono-, di- e triéster de fosfato.

Ésteres de fosfato são muito estáveis. A carga negativa de mono e diésteres em pH fisiológico repele a carga negativa e o par de elétrons de possíveis nucleófilos, como o íon hidróxido e a água.¹¹ A alta estabilidade cinética juntamente com uma alta capacidade termodinâmica fez com que esses compostos fossem escolhidos pela natureza para processos bioenergéticos e armazenamento genético. Na célula é necessário que esses compostos sejam estáveis por tempo suficiente para sua ação, mas passíveis de sofrer reação quando necessário.¹² Assim, na natureza, a clivagem de ésteres de fosfato envolve enzimas, que são catalisadores biológicos que apresentam atividade catalítica que pode chegar a 10^{21} vezes.¹³

A estabilidade da ligação P-O é fundamental para a preservação do material genético.²As bases nitrogenadas que guardam a informação genética no DNA e RNA são ligadas a unidades de açúcar ribose que interagem entre si por ligações fosfodiésteres (Figura 2). O tempo de meia-vida da hidrólise do DNA é estimado em 200 milhões de anos, enquanto que do RNA é estimado em 100 anos, devido a presença da hidroxila no carbono 2' da ribose.¹⁴

Figura 2. Estrutura do DNA e RNA. As riboses são ligadas por ligações fosfodiésteres.

Triésteres de fosfato não são encontrados na natureza. Eles são produzidos industrialmente para utilização como herbicidas e inseticidas, exemplos comuns são paraoxon e malatião. Compostos análogos têm sido desenvolvidos para uso como armas químicas, como por exemplo, sarin, tabun e soman (Figura 3). A presença da ligação P-O nessa classe de compostos torna-os resistentes à ação da água, do solo e do ar, permitindo que persistam no meio ambiente por tempo suficiente para atingirem seu propósito.² Esses compostos agem inibindo a ação da enzima acetilcolinesterase, um importante neurotransmissor. Dessa forma, o excesso de acetilcolina provoca um colapso no sistema nervoso central, perda da coordenação muscular, convulsões e morte.^{2, 12}

Figura 3. Exemplos de triésteres de fosfato utilizados como (a) inseticidas (paraoxon e malatião) e (b) armas químicas (sarin, tabun e soman).

1.2 Clivagem dos ésteres de fosfato

A clivagem de ésteres de fosfato ocorre pela saída de um dos grupos substituintes e formação de uma nova ligação com o nucleófilo, geralmente contendo um átomo de oxigênio ou nitrogênio. Dependendo das condições, a clivagem envolve quebra da ligação C-O ou P-O e substituição nucleofílica sobre o átomo de carbono ou fósforo,

respectivamente. A clivagem da ligação C-O ocorre em carbonos alifáticos pouco impedidos e quando o grupo de saída ligado ao grupo fosforila é relativamente fraco.¹⁵ A quebra da ligação C-O é observada principalmente para triésteres de fosfato, em meio ácido para nucleófilos oxigenados.¹⁶⁻¹⁸ A clivagem da ligação P-O é comum para ésteres aromáticos ativados com bons grupos abandonadores,¹⁵ sendo o caminho reacional de preferência para nucleófilos duros como o íon hidróxido.¹⁹⁻²²

A Figura 4 mostra os possíveis mecanismos de reação envolvendo quebra da ligação P-O e transferência do grupo fosforila de um fosfodiéster: (a) mecanismo associativo (adição-eliminação), em que o ataque do nucleófilo no substrato forma um intermediário fosforanopentavalente que se decompõe, em uma segunda etapa, com saída do grupo abandonador; (b) mecanismo dissociativo (eliminação-adição), em que a saída do grupo abandonador precede o ataque nucleofílico formando um intermediário metafosfato trivalente, que é atacado pelo nucleófilo em uma segunda etapa; e (c) mecanismo sincrônico, uma reação do tipo S_N2, sem formação de intermediário, que envolve um estado de transição do tipo fosforano, com formação e quebra simultânea das ligações com o nucleófilo e o grupo abandonador.²³

(a) Mecanismo

Figura 4. Possíveis mecanismos de reação para transferência de grupo fosfato. (a) mecanismo associativo; (b) mecanismo dissociativo; e (c) mecanismo sincrônico. Adaptado de Lassila *et al.*²³

O diagrama de MoreO'Ferral-Jencks (Figura 5) oferece uma representação dos possíveis caminhos entre cada um desses mecanismos, visto que a maioria das reações não ocorre com formação de intermediários. Nesse diagrama, os reagentes se encontram no canto inferior esquerdo e os produtos no canto superior direito. A quebra da ligação P-O do grupo abandonador é representada pelo eixo X e a formação da ligação P-Nu ao longo do eixo Y. Como mostrado anteriormente, a reação pode ocorrer via formação de um intermediário pentacoordenado (canto superior esquerdo) ou de um intermediário metafosfato (canto inferior direito), que representam os mecanismos puramente associativo e dissociativo, respectivamente. O mecanismo sincrônico ocorre pela diagonal do diagrama.²³

Os possíveis estados de transição são apresentados na Figura 6. Estados de transição em que há aumento na ordem de ligação do átomo de fósforo e pequena formação de carga nas espécies é dito como um estado de transição tenso. Enquanto que estados de transição em que há diminuição na ordem de ligação do átomo de fósforo e grande formação de carga nas espécies é dito como um estado de transição relaxado.²³

Figura 5. Diagrama de More O'Ferral-Jencks para substituição nucleofílica em um fosfodiéster. Adaptado de Lassila *et al.*²³

Figura 6. Possíveis estados de transição para a reação de substituição nucleofílica em fosfodiésteres. Adaptado de Lassila *et al.*²³

O diagrama da Figura 5 pode ainda ser observado como uma superfície de energia livre em três dimensões, onde o eixo de energia é perpendicular à página. Dessa forma, a reação procederá através da superfície pelo caminho de menor barreira energética. As energias dependerão dos estados de protonação, distribuição de carga e presença de substituintes com grupos doadores ou retiradores de elétrons, que possam estabilizar um intermediário em relação a outro. Estudos sobre os mecanismos sugerem que monoésteres seguem um mecanismo dissociativo ou sincrônico com formação de um estado de transição relaxado, diésteres seguem por um mecanismo concertado, enquanto triésteres de fosfato seguem um mecanismo associativo ou sincrônico com formação de um estado de transição tenso.²³⁻²⁵

Como dito anteriormente, a reação de transferência do grupo fosforila ocorre com formação de cargas. Dessa forma, a determinação do mecanismo de reação e a extensão da quebra e formação das ligações no estado de transição podem ser obtidas avaliando-se a dependência da velocidade da reação em substratos com grupos doadores e retiradores de elétrons que possam estabilizar ou não essas cargas formadas. Por exemplo, uma reação que passa por um estado de transição relaxado terá a ligação entre o fósforo e

o grupo abandonador majoritariamente rompida e, conseqüentemente, maior formação de carga sobre este grupo. Assim, a velocidade da reação será altamente dependente da presença de grupo substituintes no grupo abandonador que possam ou não estabilizar essa carga. Visto que no estado de transição relaxado há pouca formação de ligação entre o átomo de fósforo e o nucleófilo, a velocidade da reação dependerá pouco de sua nucleofilia. Da mesma forma, na formação de um estado de transição tenso, em que há pequena formação de carga, a presença de grupos retiradores ou doadores de elétrons no grupo abandonador poderiam ter pouco efeito sobre a velocidade da reação, exibindo maior dependência em relação à força do nucleófilo.

A despeito do mecanismo em que ésteres de fosfato reagem, sua estabilidade é elevada, de modo que muitos grupos de pesquisa buscam desenvolver catalisadores e enzimas artificiais que permitam acelerar suas reações.

1.3 Catálise na hidrólise de ésteres de fosfato

1.3.1 Catálise enzimática

A transferência de grupo fosforila em solução aquosa é extremamente lenta. A constante de velocidade para a hidrólise do diânion de metilfosfato é estimada em $2 \times 10^{-20} \text{ s}^{-1}$, que corresponde a um tempo de meia-vida de um trilhão de anos.²⁶ Em sistemas biológicos, essas reações são mediadas por catalisadores biológicos – as enzimas. Por exemplo, a enzima nuclease estafilocócica catalisa a quebra da ligação P-O com um fator de 10^{16} vezes.²⁷

As enzimas utilizam diversos artifícios para atingir efeitos catalíticos tão altos. Resíduos de aminoácidos presentes no sítio ativo estão posicionados estrategicamente para ativação do substrato e nucleófilo, diminuição da repulsão eletrostática e, principalmente, estabilização do estado de transição da reação catalisada. Muitas delas ainda apresentam centros metálicos, como Zn^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} ou Fe^{3+} , que auxiliam na catálise. A carga positiva desses íons promove a ativação do substrato e do nucleófilo, promovendo a estabilização de cargas formadas na direção do estado de transição.¹

Por exemplo, a fosfatase alcalina de *E. coli* contém dois íons Zn^{2+} e um íon Mg^{2+} em seu sítio ativo que são importantes na catálise da hidrólise de monoésteres de fosfato

dianiônicos (Figura 7). O resíduo de Ser102 é ativado por um íon Zn^{2+} , que facilita sua desprotonação e formação do alcóxido correspondente. Este é melhor nucleófilo e ataca o átomo de fósforo com formação de um intermediário fosfoserina. Nesta etapa, um segundo íon Zn^{2+} auxilia na saída do grupo abandonador. Na segunda etapa da reação, o segundo íon Zn^{2+} aumenta a nucleofilia de uma molécula de água, formando um íon hidróxido que ataca o intermediário fosfoserina.^{13, 28}

Figura 7. Sítio ativo de fosfatase alcalina com base em resultados de cristalografia. Adaptado de Cleland *et al*¹³ e Hegget *et al*²⁸.

A presença de metais de transição no sítio ativo de diversas fosfatases inspira o desenvolvimento de novos catalisadores organometálicos.

1.3.2 Catálise por íons metálicos

Existem diferentes tipos de interações entre o núcleo metálico, o substrato e/ou nucleófilo que contribuem para acelerar as reações de clivagem de ésteres de fosfato (Figura 8):²⁹

- a) Ativação por ácido de Lewis: o íon metálico se coordena ao oxigênio do grupo fosforil aumentando a eletrofilia do átomo de fósforo e diminuindo a repulsão eletrostática com o nucleófilo;

- b) Ativação do nucleófilo: o íon metálico coordena-se ao nucleófilo diminuindo o pK_a de seu ácido conjugado, facilitando, assim, sua desprotonação e formação de um nucleófilo carregado negativamente;

- c) Ativação do grupo abandonador: o íon metálico coordena-se ao átomo de oxigênio do grupo abandonador, diminuindo seu pK_{aH} e permitindo a sua expulsão mais facilmente;
- d) Catalisador básico geral: o íon metálico se coordena a uma base que ativa uma molécula de água nucleofílica da segunda esfera de coordenação;
- e) Catalisador ácido geral: o íon metálico aumenta a acidez de uma molécula de água coordenada, que auxilia a reação ao transferir um próton para o grupo abandonador.

Figura 8. Mecanismos de catálise de hidrólise de fosfodiésteres por íon metálico: (a) ativação por ácido de Lewis; (b) ativação do nucleófilo; (c) ativação do grupo abandonador; (d) catálise básica geral; (e) catálise ácida geral. Adaptado de Williams *et al.*²⁹

Diferentes ligantes têm sido sintetizados com o intuito de se obter complexos metálicos mais ativos e estáveis. Estudos cinéticos em função do pH mostram que a forma ativa desses complexos é o complexo hidróxido[ML(OH)], onde L é o ligante.³⁰⁻³⁴ Assim como ocorre no sítio ativo das enzimas, o íon hidróxido coordenado ao metal é formado a partir de moléculas de água ligadas ao metal, que tem sua acidez aumentada consideravelmente (Figura 9).^{34, 35}

Figura 9. Complexos de Zn^{2+} apresentando diferentes valores de pK_a .^{34, 35}

Apenas um baixo valor de pK_a para o complexo não é suficiente para se obter uma constante de velocidade alta. Complexos de diferentes íons metálicos apresentam diferentes atividades catalíticas. Ying e colaboradores mostraram que a hidrólise de *bis*(*p*-nitrofenil)fosfato (BNPP) na presença de complexos com 6-(*n*-dodeciloimetil)-2-(hidroximetil)piridina como ligante apresentaram atividades catalíticas na ordem de $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$, enquanto os valores de pK_a obtidos são na ordem $Ni^{2+} < Cu^{2+} = Co^{2+} < Zn^{2+}$.³⁶

A estrutura do ligante também afeta a capacidade de interação do íon metálico com o substrato bem como contribui para maior atividade catalítica do mesmo. Estudo realizado por Koike e Kimura mostrou que ligantes cíclicos contendo três átomos de nitrogênios ligados a Zn^{2+} apresentam melhor atividade do que aqueles que possuem quatro (Figura 10). O grupo hidróxido ligado ao metal age como nucleófilo sobre o átomo de fósforo. Esse tipo de ataque, ditointramolecular, ocorre mais facilmente em complexos com ligantes triazo em comparação com tetrazo por causa da melhor acomodação do substrato em um sítio de coordenação mais disponível.³⁴

Figura 10. Interações fracas e fortes em ligantes tetrazo e triazo; quatro e três átomos de nitrogênio respectivamente. Adaptado de Subatet *al.*³⁵

O uso de complexos binucleares pode levar a maior eficiência catalítica, pois permite a combinação de diferentes formas de interação entre o metal e o substrato/nucleófilo. Os tipos possíveis de interações são:²⁹

- (a) Ativação dupla de ácido de Lewis: os dois íons metálicos coordenam-se aos dois átomos de oxigênio ligados ao átomo de fósforo, aumentando a sua eletrofilicidade;
- (b) Ativação de ácido de Lewis/ativação do nucleófilo: enquanto um íon metálico se coordena ao grupo fosforila do substrato, outro se coordena ao nucleófilo diminuindo o pK_a do ácido conjugado;
- (c) Ativação de ácido de Lewis/ativação do grupo abandonador: enquanto um íon metálico se coordena ao átomo de oxigênio ligado ao fósforo, outro se coordena ao oxigênio do grupo abandonador.

Figura 11. Mecanismos de catálise da hidrólise de fosfodiésteres por dois centros metálicos: (a) ativação dupla por ácido de Lewis; (b) ativação de ácido de Lewis/ativação do nucleófilo; (c) ativação de ácido de Lewis/ativação do grupo abandonador. Adaptado de Williams *et al.*²⁹

Wu e colaboradores sintetizaram um catalisador dinuclear a base de Zn^{2+} (Figura 12a) que acelerou a hidrólise de BNPP em 10^8 vezes em relação a reação não catalisada. O mecanismo proposto (Figura 12b) envolve dupla ativação de Lewis. O substrato se coordena aos dois íons Zn^{2+} como um ligante bidentado, que sofre ataque do íon hidróxido coordenado a um dos cátions para formar *p*-nitrofenolato e o monoéster de fosfato correspondente.³⁷

Figura 12. (a) Estrutura de complexo assimétrico dinuclear de zinco. (b) Mecanismo proposto para a catálise da hidrólise de um fosfodiéster por esse complexo. Adaptado de Wu *et al.*³⁷

A hidrólise de ésteres de fosfato requer um metal capaz de se ligar a oxigênios duros, polarizar ligações e realizar uma rápida troca de ligantes. Tendo isso em

vista, lantanídeos se mostram uma boa opção para o desenvolvimento de novos catalisadores, apresentando eficiência catalítica superior à de metais de transição usualmente encontrados nos sítios ativos das enzimas.

1.4 Química dos lantanídeos

Os lantanídeos são um grupo de 15 metais que fazem parte dos elementos de transição interna, apresentando orbital $4f$ incompleto. Geralmente formam cátions trivalentes, embora alguns, como európio e cério, possam ser encontrados nos estados de oxidação divalente ou tetravalente, respectivamente. Embora esse grupo de elementos seja também conhecido por terras raras, alguns desses metais são relativamente abundantes, tal como o cério, cuja abundância é semelhante à de cobre, zinco e níquel, sendo o lantanídeo mais abundante na Terra.³⁸

Atualmente, 70% da reserva mundial conhecida de lantanídeos encontra-se na China. As principais fontes de minério são Monazita (fosfato de lantanídeos e tório), Bastnasita (carbonatos de lantanídeos contendo flúor) e Xenotima (fosfato de lantanídeos e ítreo). A Tabela 1 apresenta a abundância de lantanídeos na crosta terrestre e nesses minérios.³⁹

Tabela 1. Abundância de lantanídeos na crosta terrestre e em minérios. Adaptado de Cotton.³⁹

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Crosta (ppm)	35	66	9,1	40	0,0	7	2,1	6,1	1,2	4,5	1,3	3,5	0,5	3,1	0,8
Monazita (%)	20	43	4,5	16	0	3	0,1	1,5	0,05	0,6	0,05	0,2	0,02	0,1	0,02
Bastnasita ^a (%)	33,2	49,1	4,3	12	0	0,8	0,12	0,17	160	310	50	35	8	6	1
Xenotima (%)	0,5	5	0,7	2,2	0	1,9	0,2	4	1	8,6	2	5,4	0,9	6,2	0,4

^a Valores em negrito são em ppm

A maior reatividade dos lantanídeos em relação aos metais de transição deve-se a diferentes motivos. Dentre essas características estão:³⁹

1. Alto número de coordenação, geralmente de 6 a 12;
2. Formam complexos iônicos lábeis que sofrem troca de ligantes facilmente;
3. Ligam-se preferencialmente a ligantes duros com átomos eletronegativos (como O, F);
4. Formam prontamente complexos hidratados;
5. Apresentam estado de oxidação elevado, principalmente +3.

Essas características, juntamente com sua alta densidade de carga e o fato de serem ácidos de Lewis fortes, fazem com que os lantanídeos sejam muito ativos para catalisar a hidrólise de ésteres de fosfato. No entanto, lantanídeos apresentam alta instabilidade em solução aquosa formando hidróxidos insolúveis mesmo em meio neutro. Isto requer o desenvolvimento de ligantes para a formação de complexos que auxiliem na estabilidade desses íons, mantendo sua alta reatividade em sistema homogêneo.⁴⁰

1.4.1 Hidrólise de ésteres de fosfato catalisada por lantanídeos

Como foi mostrado na seção 1.3.2 (Catálise por íons metálicos), existem várias interações entre um íon metálico e o substrato ou nucleófilo que contribuem para a catálise. As principais características necessárias são a alta densidade de carga no metal, que resulta em maior acidez e troca de ligantes. Estas são características mais comuns em íons lantanídeos do que em metais de transição externa.⁴⁰ Face essas diferenças, acredita-se que a natureza poderia ter escolhido lantanídeos como cofatores de enzimas. Contudo, acredita-se que a alta instabilidade dos hidróxidos de lantanídeos diminuiu sua biodisponibilidade em detrimento de metais de transição mais solúveis em ambientes aquáticos.⁴¹

Bruice e colaboradores utilizaram o composto 3'-[(8-hidroxiquinolil)metil]fosforil adenosina (Figura 13) como modelo para a clivagem de RNA catalisada por diferentes metais. Todos os metais testados se mostraram ativos para a transesterificação desse composto, com fatores catalíticos de 10^3 para Mg^{2+} , 10^5 para Zn^{2+} , 10^5 para Cu^{2+} e 10^9 para La^{3+} . Indiscutivelmente, o melhor catalisador foi La^{3+} . Estudos teóricos mostraram que o maior poderio catalítico desse metal foi devido a sua capacidade de interagir simultaneamente com os oxigênios do grupo fosforila e do grupo abandonador, visto que o comprimento da ligação La-O é comparativamente maior do que o observado para os metais de transição externa.⁴²

Figura 13. Estrutura de 3'-[(8-hidroxiquinolil)metil]fosforil adenosina, composto modelo para clivagem de RNA.⁴²

O íon cério, sendo o único lantanídeo capaz de atingir estado de oxidação +4 em meio aquoso, apresenta atividade ainda maior do que a observada para La^{3+} . Sua atividade catalítica para a hidrólise de diésteres de fosfato pode chegar a um fator de 10^{13} vezes, com velocidade constante de pH 2 a 8,5.⁴³ Essas atividades são 20-1000 vezes maiores do que observadas para lantanídeos trivalentes.⁴⁰

Assim como observado para metais de transição, as formas mais ativas dos íons lantanídeos são seus hidroxocomplexos, cuja concentração aumenta com a alcalinidade do meio.^{7, 44} Sumaoka e colaboradores determinaram que a espécie mais ativa para a catálise da hidrólise de fosfodiésteres em meio ácido é $[\text{Ce}^{\text{IV}}_2(\text{OH})_4]^{4+}$, embora esta não seja a espécie de maior concentração. Sua determinação foi possível pela comparação entre as constantes de equilíbrio para a solvólise do íon Ce^{4+} com os perfis cinéticos para a hidrólise de TpT. A Figura 14 mostra o mecanismo proposto para a hidrólise desse fosfodiéster por $[\text{Ce}^{\text{IV}}_2(\text{OH})_4]^{4+}$.⁴⁵

Figura 14. Mecanismo proposto para a hidrólise de fosfodiéster por $[\text{Ce}^{\text{IV}}_2(\text{OH})_4]^{4+}$.⁴⁵

O íon Ce^{3+} , embora tenha a mesma carga observada para os demais lantanídeos, também pode apresentar atividade catalítica maior do que os outros. Em meios reacionais contendo ar, o íon Ce^{3+} pode se oxidar na presença de O_2 para formar Ce^{4+} . De fato, reações sob atmosfera inerte são comparativamente mais lentas.⁴⁶

No entanto, a baixa solubilidade dos hidróxidos de lantanídeos causa a sua precipitação mesmo em meio neutro, o que usualmente diminui sua atividade catalítica.⁴⁷ Os hidróxidos-complexos de íon Ce^{4+} formam-se ainda mais facilmente. Seu pK_a de 0,7⁴⁸ permite a formação de seus hidroxocomplexos ainda em meio ácido, precipitando em $\text{pH} > 4$,⁴⁹ o que dificulta a reprodutibilidade dos parâmetros cinéticos quando catálise homogênea é considerada.⁵⁰ Com o intuito de manter a reatividade dos íons livres, vários ligantes já foram sintetizados na busca de estabilizá-lo em solução, exemplos são EDTA, imidazol, ácido dipicolínico, BTP, PVP, γ -ciclodextrina, oligoaminas, HXTA e diferentes sacarídeos.⁵⁰⁻⁵⁷

1.5 Catálise heterogênea

Como foi apresentado, a grande maioria dos processos catalíticos são realizados em fase homogênea, onde o catalisador se encontra na mesma fase que os reagentes. As principais vantagens da catálise homogênea em relação à heterogênea são sua alta seletividade e a acessibilidade dos reagentes ao catalisador.⁵⁸ No entanto, catalisadores heterogêneos são mais fáceis de serem recuperados e reutilizados, bem como apresentam

maior estabilidade às condições de operação.⁵⁹ Por esses motivos, são mais utilizados nas indústrias, possuindo maior impacto econômico.⁶⁰

Catalisadores híbridos associam a seletividade de catalisadores homogêneos à facilidade de separação dos catalisadores heterogêneos. Nesse grupo de catalisadores, um catalisador homogêneo seletivo e altamente ativo é fixado a estrutura de um suporte (Figura 15). Dessa forma, o sítio catalítico se comporta como se estivesse em solução, mas com a vantagem de que o catalisador pode ser separado do meio reacional por uma simples filtração, decantação ou centrifugação.⁵⁸

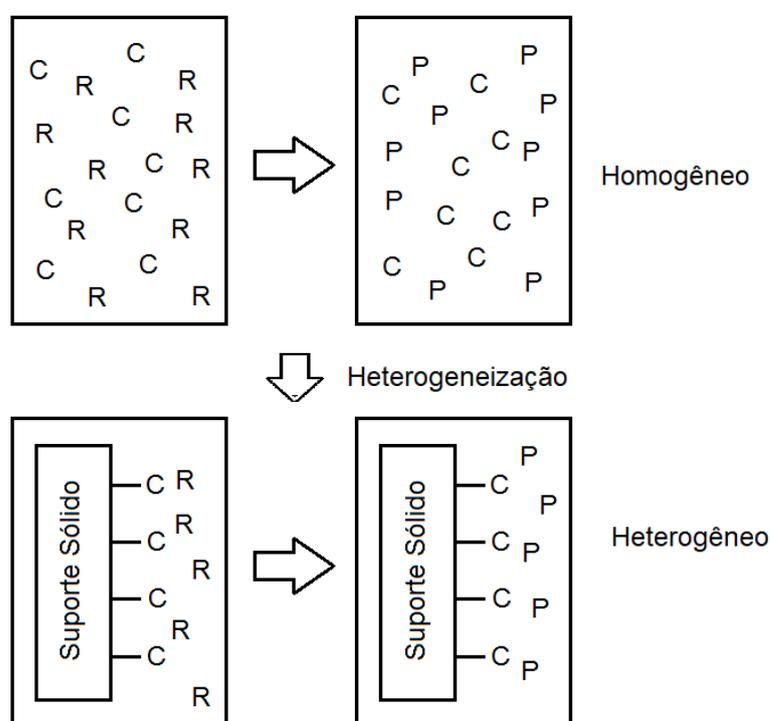


Figura 15. Heterogeneização de um catalisador homogêneo, onde C, R e P são catalisador, reagentes e produtos, respectivamente. Adaptado de Behret *al.*⁵⁸

Suportes orgânicos, tais como polímeros, têm sido muito utilizados para este fim. Nesse caso, a cadeia lateral do polímero pode ser sinteticamente modificada após sua obtenção ou diferentes grupos podem ser inseridos durante a sua síntese.⁵⁸ Hanafy e colaboradores sintetizaram um copolímero de acrilamida e 4-vinilpiridina que foi utilizado para coordenação de íons Cu^{2+} . A atividade catalítica desse sistema foi de aproximadamente 10^5 vezes para a hidrólise de BNPP quando comparada com a reação não-catalisada. No mecanismo proposto, o substrato coordena-se ao íon metálico,

polarizando as ligações P-O e facilitando o ataque nucleofílico de uma molécula de água também coordenada ao metal. A interação entre o substrato e um grupo amida próximo também é proposta como forma de estabilização da carga do substrato (Figura 16). O catalisador continuou ativo após ser reutilizado por oito vezes. Devido a sua textura em pó, aproximadamente 80% do catalisador foi recuperado após quatro ciclos, com perda de aproximadamente 20% de sua atividade inicial.⁶¹

Figura 16. Mecanismo proposto para hidrólise de BNPP catalisada por copolímero de 4-vinilpiridina e acrilamida.⁶¹

Outros sistemas combinam suportes orgânicos e inorgânicos. Cheng e Chendesenvolveram um nanocatalisador magnético a base de nanopartículas de Fe_3O_4 , que foram recobertas com quitosana para coordenação de Cu^{2+} . O material apresentou atividade catalítica de 4000 vezes para a hidrólise de BNPP e pode ser facilmente recuperado do meio reacional utilizando um campo magnético externo. Após seis reusos, o catalisador manteve 80% de sua atividade.⁶² Outros tipos de suporte muito utilizados são as sílicas, carvões ativados, zeólitas e aluminas.⁵⁸

Sílicas porosas mostram-se bons suportes sólidos inorgânicos devido a presença de grupos hidroxila ativos na superfície que permitem a construção de pontes com o ligante.⁵⁸

1.6 Sílica porosa

Sílicas porosas são inicialmente definidas pelo seu tamanho de poro. A IUPAC classifica materiais porosos em três classes:⁶³

- (i) Macroporosos: tamanho de poros maior que 50 nm;
- (ii) Mesoporosos: tamanho de poros entre 2 e 50 nm;
- (iii) Microporosos: tamanho de poros menor que 2 nm.

Materiais de arranjo ordenado e tamanho de poros definidos têm atraído muito a atenção de pesquisadores de diversas áreas.⁶⁴ As primeiras sílicas mesoporosas de arranjo ordenado foram sintetizadas pela *Mobil Oil Corporation* no início da década de 1990. Elas formam a família M41S (*Mobil Composition Matter*), que se subdivide em três tipos de materiais de acordo com sua estrutura: MCM-41, MCM-48 e MCM-50 (Figura 17). A Figura 18 apresenta imagens de microscopia de transmissão para os três materiais. A MCM-41 possui estrutura de tubos hexagonais, com simetria espacial P6mm, em que a rede hexagonal se ordena em uma direção e os canais paralelos em outra. A MCM-48 possui estrutura cúbica Ia3d, com poros interconectados em sistema tridimensional. A MCM-50 possui estrutura lamelar, constituída de camadas de sílica. Esses materiais são sintetizados em meio alcalino, utilizando-se surfactantes como direcionadores estruturais para produzir ordenação e periodicidade no processo de condensação a partir de uma fonte de sílica.⁶⁵⁻⁶⁷

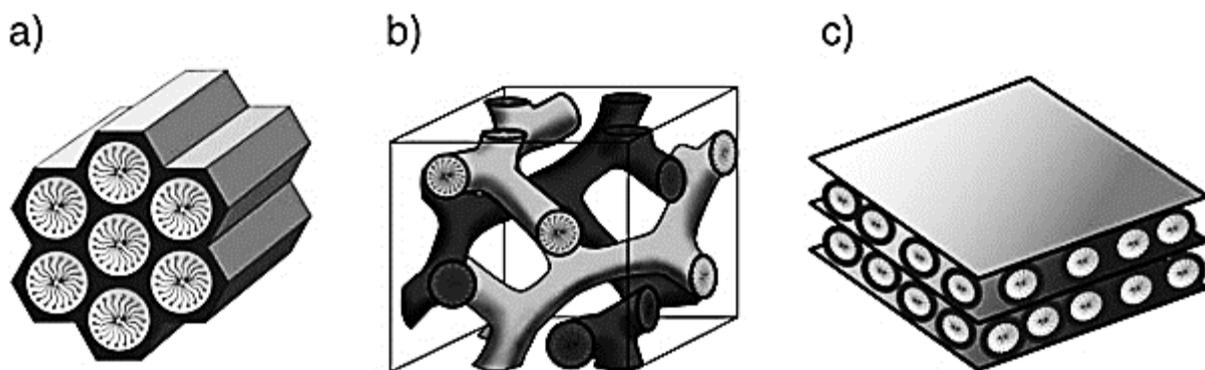


Figura 17. Estrutura dos poros dos materiais da família M41S. (a) MCM-41; (b)MCM-48; MCM-50.⁶⁸

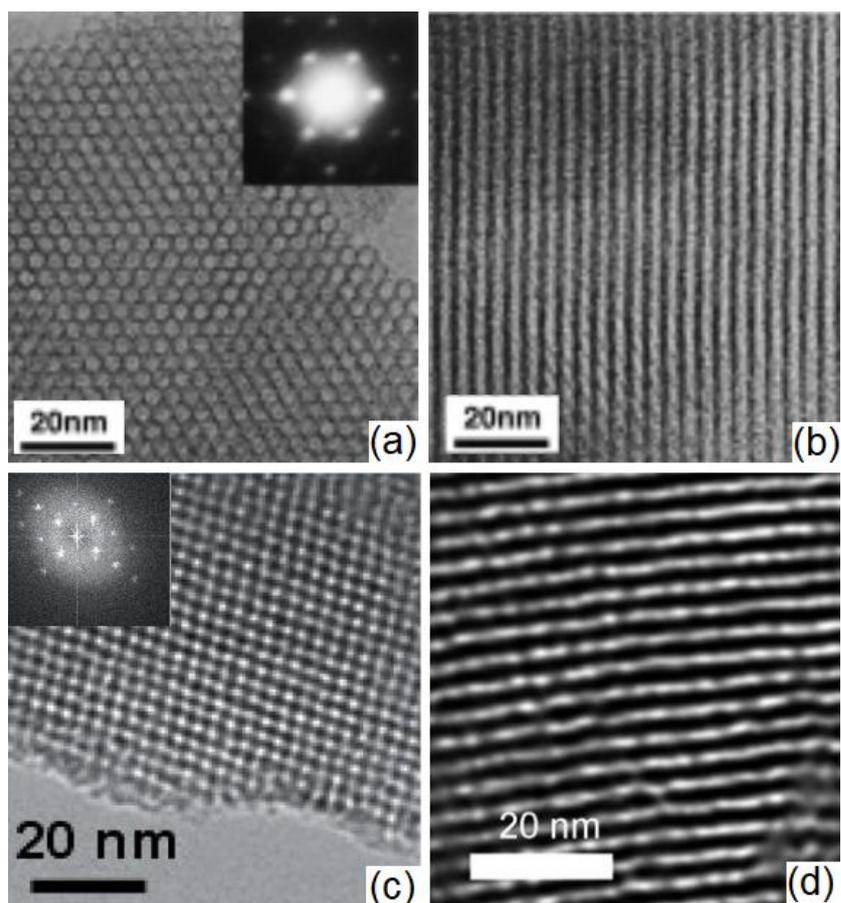


Figura 18. Microscopia de transmissão para (a) e (b) MCM-41; (c) MCM-48 e (d) MCM-50. Adaptado de Terasaki,⁶⁹ Kong⁷⁰ e Li⁷¹.

O mecanismo de formação desses materiais se baseia na interação entre o direcionador de estrutura (surfactante) e a fonte de sílica. Dois mecanismos sintéticos têm sido propostos (Figura 19). No primeiro mecanismo, rota A, o surfactante forma um cristal líquido. Então, o precursor inorgânico penetra o solvente e interage com a porção hidrofílica dos surfactantes. A polimerização da fonte de sílica ocorre com a estrutura da fase cristalina (no caso da Figura 19, um hexágono) servindo como molde para formação do material. No segundo mecanismo (rota B) não há formação do cristal líquido inicial. A organização do surfactante em micelas ocorre com o auxílio do precursor orgânico. O material final em ambas as rotas é obtido pela remoção do agente direcionador no processo de calcinação, que provoca a combustão da matéria orgânica.^{72, 73}

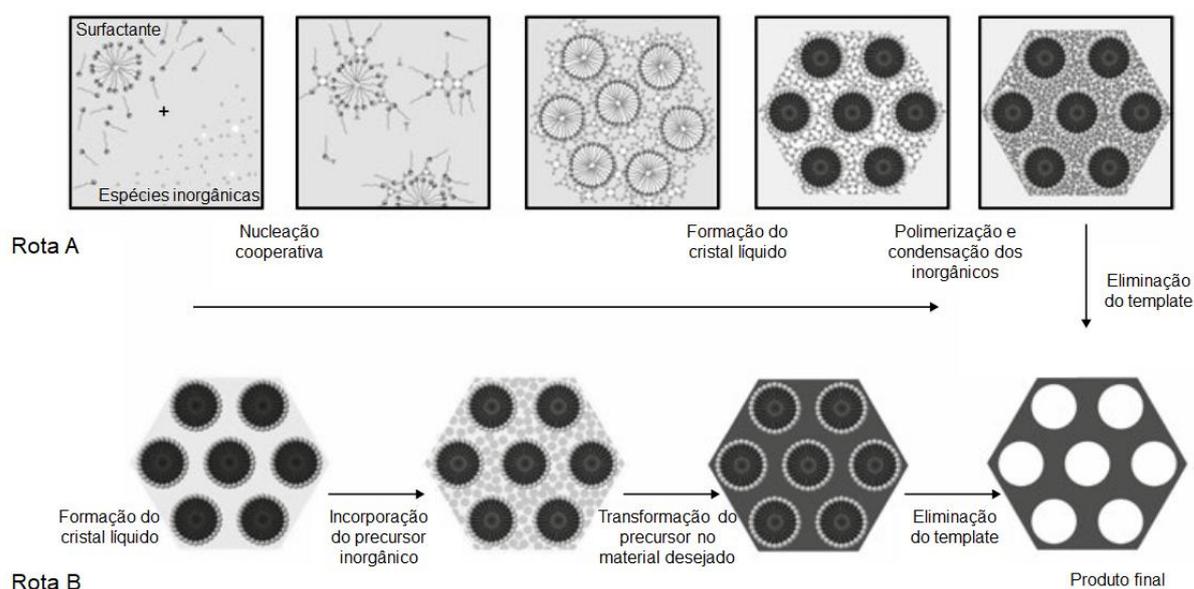


Figura 19. Mecanismo de formação de sílicas porosas com estrutura de definida. Adaptado de Zhao.⁷⁴

Após a descoberta dos materiais da família M41S, várias abordagens sintéticas foram desenvolvidas com base nas interações surfactante-sílica. Materiais como SBA-15, SBA-16, KIT-6, HMS, MSU foram obtidos apresentando grande variedade de propriedades morfológicas e estruturais.^{73, 75}

Em geral, quatro reagentes são essenciais para a síntese de materiais porosos de estrutura ordenada: fonte de sílica, agente mineralizante, solvente e direcionador de estrutura.⁷³

A fonte de sílica são as unidades de construção das paredes do material, como silicato de sódio e ortosilicato de tetraetil (TEOS), sendo o último o mais comumente usado. A hidrólise do TEOS leva a formação de silanóis, que sofrem condensação gerando ligações siloxanas (Si-O-Si). Esse processo de polimerização forma a rede 3D da parede da sílica (Figura 20).⁷³

Os agentes mineralizantes, geralmente ácidos ou bases, são os catalisadores para a condensação da fonte de sílica e determinam a uniformidade dos poros. A hidrólise e a taxa de condensação da sílica estão relacionadas com o pH do meio. Em pHs inferiores a 2 ou superiores a 12, a velocidade de condensação da sílica é alta, o que dificulta a formação de um material ordenado. De fato, a utilização de bases fracas, como aminas, ou ácidos diluídos, leva a polimerização com maior grau de uniformidade do que o observado com bases fortes tais como NaOH ou ácidos minerais concentrados. Consequentemente, a melhor ordenação resulta em maior estabilidade hidrotérmica e área específica.⁷³

Figura 20. Hidrólise e condensação de sílica. Adaptado de Bhowmick⁷⁶, Liu⁷⁷ e Brinker⁷⁸.

O direcionador de estrutura são moléculas anfifílicas, que possuem uma parte polar e outra apolar, que determinam as características do poro dependendo de suas características físico-químicas. Geralmente tais moléculas são surfactantes, que podem ser catiônicos, aniônicos ou neutros, ou ainda polímeros. Dependendo da concentração e da natureza do solvente, essas moléculas podem se agregar de diferentes formas (Figura 21), levando a formação de variadas estruturas após a polimerização da sílica.⁷³

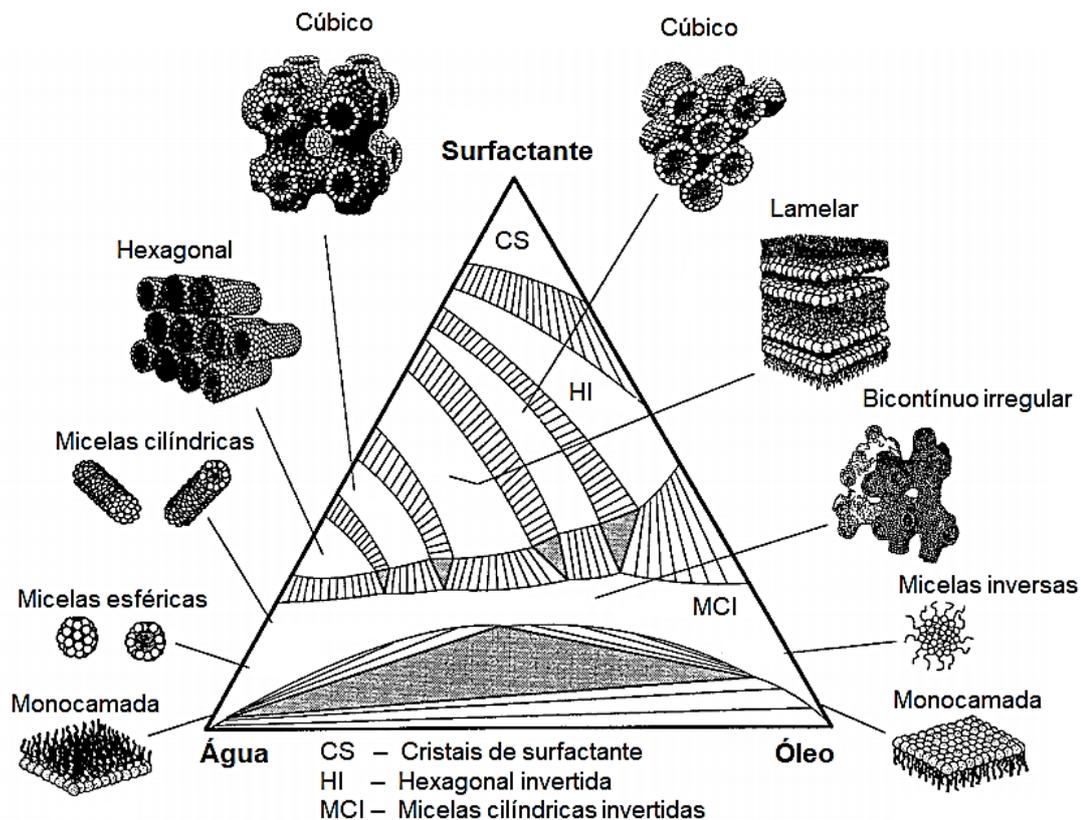


Figura 21. Diagrama ternário para surfactantes em sistema óleo-água. Adaptado de Miller.⁷⁹

O tamanho do poro também é determinado pelo surfactante utilizado. Kruk e colaboradores mostraram o efeito do tamanho da cadeia do surfactante na síntese de MCM-41. Observou-se um aumento no tamanho de poro, volume de poro e área superficial do material quando a cadeia alifática de C_n TAB (agente direcionador) foi alongada (Tabela 2).⁸⁰ A adição de moléculas apolares também auxiliaram a expansão do tamanho dos poros. Moléculas apolares interagiram com a porção hidrofóbica dos surfactantes que se localiza no interior da micela, aumentando o seu tamanho. Kresge e colaboradores mostraram que o uso de 1,3,5-trimetilbenzeno durante a síntese aumentou o diâmetro dos poros em até 100Å .⁶⁵

Tabela 2. Efeito do tamanho da cadeia alifática do surfactante no espaçamento interplanar, volume de poro e área superficial em amostras de MCM-41. Adaptado de Kruk *et al.*⁸⁰

Tamanho da cadeia alifática	Espaçamento-d ^a (nm)	Volume de poro ^b (cm ³ /g)	Área superficial ^c (m ² /g)
C8	2,83	0,26	760
C10	3,05	0,57	1120
C12	3,34	0,63	1140
C14	3,39	0,70	1220
C16	3,87	0,91	1240

^a calculado pelo pico (100) determinado por difração de raios-X

^b calculado pelo método BJH

^c calculado pelo método BET

A morfologia das partículas também é determinada pela rota sintética do material. As interações entre direcionadores de estrutura combinados em diferentes meios reacionais permitem a obtenção de morfologias variadas (Figura 22). Wang e colaboradores sintetizaram uma nanoesfera de sílica oca, através de radiação ultrassônica, com diâmetro de 100 a 500 nm, área superficial 502 m² g⁻¹ e diâmetro médio de poro de 3,1 nm.⁸¹ Zhang e colaboradores obtiveram uma sílica mesoporosa vesicular com estrutura multilamelar bem definida utilizando-se brometo de didodecildimetilamônio (DDAB) e brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) como agentes direcionadores, sendo o número de camadas determinado pela proporção entre esses surfactantes.⁸²

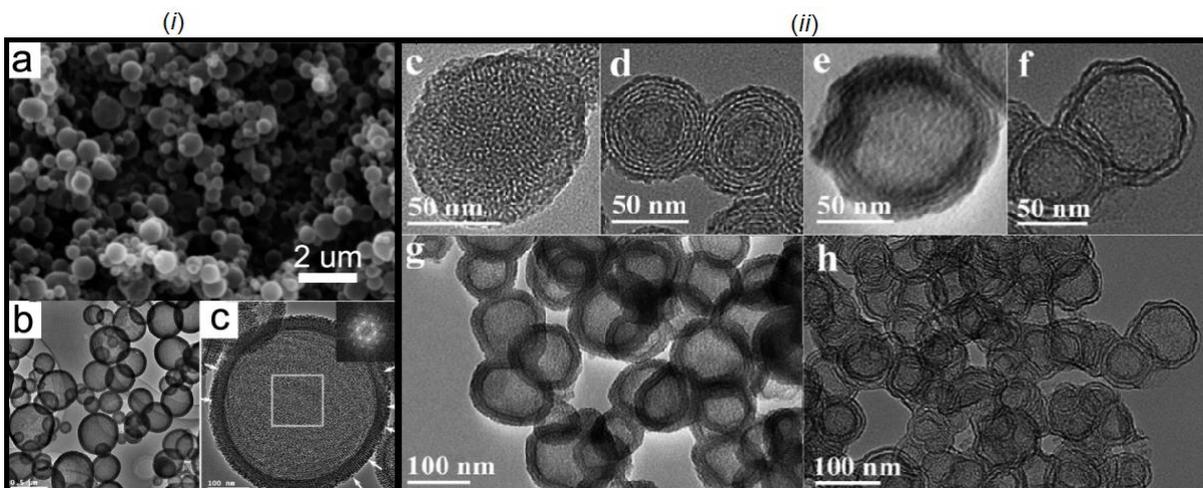


Figura 22. (i) MEV e MET de sílica oca (Adaptado de Wang *et al.*⁸¹); (ii) Sílica vesicular multilamelar (Adaptado de Zhang *et al.*⁸²

A alta área superficial de sílicas porosas, que pode chegar a $2370 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$,⁸³ as possibilidades de múltiplas funcionalizações, diferentes estruturas, estabilidades térmica e mecânica, tamanhos de partícula e de poro chamam a atenção de pesquisadores das áreas de química, física, engenharias, biologia e medicina. Como foi apresentado acima, diferentes materiais podem ser obtidos variando-se as condições de síntese, que influenciam as propriedades finais do sólido, como densidade, estabilidade mecânica e capacidade de armazenamento.⁷² Assim, a síntese pode ser planejada de forma a obter um material cujas características se encaixem com as aplicações desejadas.

Elas têm sido utilizadas como transportadores e agentes de liberação controlada de medicamentos devido a sua alta porosidade e biocompatibilidade. Vivero-Escoto utilizou nanopartículas de sílica mesoporosa carregadas com cloreto de alumínio-ftalocianina e cisplatina para um tratamento combinado para o câncer. O estudo *in vitro* avaliou o tratamento em células de câncer cervical, que absorveram rapidamente os materiais. Após exposição à luz, os medicamentos combinados na mesonanopartícula tiveram seus efeitos tóxicos potencializados contra as células cancerígenas.⁸⁴ Em outro exemplo, Shi e colaboradores sintetizaram uma sílica mesoporosa oca com luminescência persistente na região do infravermelho próximo que foi utilizada para a liberação de ibuprofeno. As propriedades óticas desse material permitiram o rastreamento da *vía* de entrega do medicamento.⁸⁵

A alta área superficial das sílicas porosas permite a adsorção de grande quantidade de íons e moléculas orgânicas. Por esse motivo, a aplicação de sílicas porosas

para adsorção e remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos têm sido bem explorada.⁸⁶ O método de adsorção é considerado entre os métodos mais efetivos, seletivos e econômicos para esse propósito.⁸⁷ Além disso, a afinidade com os metais e moléculas de interesse pode ser melhorada por meio da introdução de grupos funcionais ligados covalentemente à superfície, aumentando a especificidade do material. Sílicas porosas funcionalizadas com diferentes grupos – amino, tiol, carboxilato, benzoiltiourea, entre outros – têm sido utilizadas para adsorção de metais pesados, como Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} e poluentes orgânicos como benzopireno e 2,4-diclorofenol.⁸⁸⁻⁹¹

Contudo, a principal aplicação de sílicas porosas tem sido na catálise heterogênea. Sua alta área superficial permite uma concentração elevada de sítios ativos por massa de material, mesmo apresentando uma distribuição não-homogênea devido a amorficidade da sílica.⁹² Embora apresentem atividades catalíticas, os óxidos de metais possuem baixa área específica. Por esse motivo, a impregnação de metais em sílicas porosas é interessante.

A inserção dos metais pode ser feita durante a síntese, com substituição de um átomo de silício na estrutura da sílica, ou após a síntese, com formação de uma camada de óxido. Tais sistemas têm sido aplicados para a catálise de inúmeras reações, por exemplo oxotioacetalização de compostos carbonílicos, alquilação de Friedel-Crafts, reações de epoxidação, produção de hidrogênio, oxidação de alcenos, reação de hidrogenação, redução de SO_2 e NO , e oxidação de Baeyer-Villiger.⁹³⁻⁹⁹

Pérez e colaboradores sintetizaram um catalisador quiral contendo íon rutênio ligado a uma amina suportada em sílica mesoporosa para reações de hidrogenação de ácidos carboxílicos α,β -insaturados (Figura 23). Estes foram 100% convertidos em produtos na presença do catalisador, que promoveu um excesso enantiomérico de 97%. O resultado foi melhor do que o observado por catálise homogênea, o que foi atribuído à maior rigidez estrutural do catalisador. O catalisador apresentou robustez e após três usos, houve apenas uma pequena diminuição do excesso enantiomérico para 94%.¹⁰⁰

Figura 23. Reações de hidrogenação catalisadas por MCM-41 funcionalizada com ligante quiral. Adaptado de Pérez.¹⁰⁰

Bodsgard e colaboradores obtiveram uma série de sílicas modificadas com grupo triazociclononano coordenada com íons Cu^{2+} (Figura 24) que se mostraram ativas para catálise da hidrólise de BNPP e paraoxon. Uma observação interessante desse estudo foi o fato da atividade catalítica atingir um valor máximo após um período de indução atribuído a hidratação do material.¹⁰¹

Figura 24. Sílica modificada com grupo triazociclononano coordenada com íons Cu^{2+} .
Adaptado de Bodsgard *et al.*¹⁰¹

1.7 Justificativa

Como foi apresentado, ésteres de fosfato são compostos pouco reativos na ausência de um catalisador. Por exemplo, a hidrólise de diésteres de fosfato apresenta tempos de meia-vida que superam milhões de anos. Íons lantanídeos são usualmente encontrados no estado trivalente, apresentando densidade de carga e acidez de Lewis mais elevada do que observada para metais da primeira série de transição. Tais características tornam os lantanídeos ótimos catalisadores, acelerando a reação de ésteres de fosfato por fatores que superam facilmente 10^6 vezes em fase homogênea. A catálise ocorre mediante diminuição da repulsão de cargas entre o substrato e o nucleófilo, auxílio no ataque nucleofílico e saída do grupo abandonador. Contudo, lantanídeos formam hidróxidos altamente insolúveis, requerendo o uso de ligantes que impeçam sua precipitação em meio básico. De modo a manter a elevada atividade catalítica dos lantanídeos, os ligantes devem ser lábeis e pequenos o suficiente para permitir a coordenação do substrato e do nucleófilo, inclusive de íon hidróxido, no caso de reações de hidrólise. No entanto, não é estranho que sob tais condições, os ligantes apenas minimizem a precipitação de hidróxidos de lantanídeos que se torna notável com o envelhecimento da solução.

Catalisadores homogêneos podem ser heterogeneizados na superfície de sílicas porosas com elevada área superficial, que apresentam grupos silanóis que podem ser convertidos em ligantes para os íons lantanídeos. Em geral, ligantes oxigenados são melhores ligantes de íons lantanídeos em relação aos ligantes amínicos.

Nesse trabalho, uma sílica porosa modificada com grupo carboxilato e coordenada com Ce^{3+} foi sintetizada e caracterizada. O material foi utilizado como catalisador na hidrólise de bis(2,4-dinitrofenil)fosfato, um composto modelo para a clivagem de fosfodiésteres.

Cabe ressaltar que a escolha do íon Ce^{3+} em detrimento do íon de maior carga Ce^{4+} , mais ativo para a hidrólise de ésteres de fosfato, deve-se ao fato do último ser mais propenso a precipitação em água. Este fato limita a coordenação do íon Ce^{4+} sem que haja contaminação com óxido de cério (IV). Dessa forma, o íon Ce^{3+} foi escolhido para esse estudo, pois permanece estável em solução aquosa até próximo de pH 7,5.¹⁰²

1.8 Objetivos

O *objetivo geral* desse trabalho foi o desenvolvimento de uma sílica porosa (PSiM) funcionalizada com grupos carboxilato e coordenada com íons Ce^{3+} , que foi utilizada para a catálise da hidrólise de um fosfodiéster.

Os *objetivos específicos* desse trabalho são:

- i. Síntese da sílica porosa PSiM;
- ii. Funcionalização da sílica porosa com grupos ácidos carboxílicos;
- iii. Coordenação do material funcionalizado com íons Ce^{3+} ;
- iv. Caracterização da sílica porosa PSiM e seus derivados em relação a suas composições, morfologias e propriedades;
- v. Estudo cinético da hidrólise de bis(2,4-dinitrofenil)fosfato (BDNPP) na presença das sílicas porosas.

2 PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Reagentes

Os reagentes foram obtidos comercialmente com grau de pureza P.A. Os seguintes reagentes foram purificados antes do uso: 2,4-dinitrofenol foi recristalizado em clorofórmio; piridina foi destilada e seca sob KOH; cloreto de fosforila foi destilado; acetonitrila foi destilada e seca sob peneira molecular 4Å. As soluções aquosas foram preparadas com água deionizada com resistividade superior a 18,2 mΩ.cm a 25 °C

2.2 Síntese da sílica porosa funcionalizada

2.2.1 Síntese da sílica porosa (PSiM)

MCM-41 foi sintetizada de acordo com procedimento descrito anteriormente.¹⁰³ Em um Erlenmeyer de 500mL, 6 g de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) foram dissolvidos em 243mL de solução de NaOH 0,33 M. A mistura foi agitada por 3 horas até obter-se uma solução translúcida. Em seguida, adicionou-se 30 mL de ortosilicato de tetraetila (TEOS) gota-a-gota em um período de aproximadamente 2 horas, agitando-se por mais 24 horas em um agitador magnético. O sólido formado foi removido por filtração e lavado com água ultrapura até a condutividade do filtrado atingir um valor inferior a 10 μS cm⁻¹. O sólido foi seco por 12 horas a 60 °C e calcinado a 550 °C por 6 horas com taxa de aquecimento de 1 °C min⁻¹.

2.2.2 Ativação da sílica porosa PSiM

Em um Erlenmeyer, sob banho de gelo, 1 g de sílica porosa foi adicionada a uma mistura de 6 mL de H₂O₂ 35% e 14 mL de H₂SO₄ concentrado. A mistura foi agitada por 10

minutos e lavada com, aproximadamente, 5 litros de água destilada. O sólido foi seco a temperatura ambiente por 24 horas e a 80 °C por 6 horas.¹⁰⁴

2.2.3 Funcionalização da sílica porosa PSiM

A superfície da sílica porosa foi funcionalizada com grupo propanonitrila (Figura 25). Em um balão reacional de duas bocas conectado a um sistema Dean-Stark, 600 mg de sílica porosa ativada foram suspensas em 30 mL de tolueno seco. Adicionou-se 1 mL de 3-ciano-propiltrióxissilano e a mistura reacional foi aquecida em refluxo sob agitação por 6 horas em atmosfera de argônio. O produto foi filtrado e lavado com tolueno e éter dietílico.¹⁰⁴

Figura 25. Esquema de funcionalização da PSiM com grupo ciano.

2.2.4 Hidrólise de PSiM-CN

A hidrólise do grupo ciano foi realizada conforme descrito por Tang e colaboradores¹⁰⁵ (Figura 26). Em um balão reacional, misturaram-se 500 mg de PSiM-CN em 60 mL de solução de H₂SO₄ 60% v/v e aqueceu-se a mistura a 150 °C sob agitação por 3 horas. O produto PSiM-COOH foi lavado com água destilada em abundância e seco a 80 °C por 12 horas.

Figura 26. Hidrólise do grupo ciano em PSiM com ácido sulfúrico em aquecimento.

2.2.5 Coordenação de Ce^{3+} em PSiM-COOH

Diferentes métodos foram utilizados para a coordenação de íon Ce^{3+} na PSiM-COOH. Os materiais foram nomeados de acordo com cada método utilizado:

- (a) PSiM-COO- Ce^{3+} (3h): Em um Erlenmeyer, misturou-se 300 mg de PSiM-COOH com 25 mL de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,1 M. A mistura foi agitada por 3 horas, centrifugada e lavada com água. O produto foi seco por 12 horas a 80 °C.
- (b) PSiM-COO- Ce^{3+} (B-xh): Em um Erlenmeyer contendo 300 mg de PSiM-COOH foram suspensos em 15 mL de água destilada, adicionou-se solução de NH_4OH , 0,1M até pH 7 e agitou-se por 24 horas. Em seguida, 10 mL de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,25 M foram adicionados e agitados por período de 3, 24 ou 72 horas. O produto PSiM-COO- Ce^{3+} (B-xh), onde x corresponde ao tempo de agitação, foi centrifugado, lavado com água e seco por 12 horas a 80 °C.
- (c) PSiM-COO- Ce^{3+} (Et): Em um balão reacional, adicionou-se 300 mg de PSiM-COOH e 10 mL de solução etanólica 0,1 M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Após refluxo sob agitação por 24 horas, o produto foi centrifugado, lavado com etanol e seco por 12 horas a 80 °C.¹⁰⁶
- (d) PSiM-COO- Ce^{3+} (B): Em um Erlenmeyer, adicionou-se 300 mg de PSiM-COOH e 25 mL de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,1M. Adicionou-se NH_4OH 0,1 M até pH 7-8, medido com papel indicador de pH. Esse procedimento foi repetido até não haver mudança de

pH após a adição de NH_4OH , o que demorou cerca de uma semana. Em seguida, o produto foi centrifugado, lavado com água e seco por 12 horas a $80\text{ }^\circ\text{C}$.

- (e) PSiM-COO- Ce^{3+} (B-tit): Em um Erlenmeyer, adicionou-se 600 mg de PSiM-COOH e 50 mL de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 0,1M. Titulou-se a mistura com NH_4OH 0,1 M até pH 7, medido com papel indicador de pH. Esse procedimento foi repetido até não haver mudança de pH após a adição de NH_4OH , o que demorou cerca de uma semana. Em seguida, o produto foi centrifugado, lavado com água e seco por 12 horas a $80\text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 27. Coordenação de íon Ce^{3+} ao grupo carboxilato de PSiM-COOH.

2.3 Caracterização dos materiais

2.3.1 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro FT-IRAlpha Brucker. As amostras foram preparadas em pastilha de KBr. Os espectros são resultados de 32 interferogramas com resolução de 2 cm^{-1} nas regiões de 400 a 4000 cm^{-1} .

2.3.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

As análises de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS) foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncroton, em Campinas - SP. As amostras foram dispostas em porta-amostra utilizando-se fitas de carbono. As medidas foram realizadas em uma câmara de ultra vácuo, utilizando-se uma fonte monocromática de raios-X (Al K α) e um analisador hemisférico PHOIBOS HSA3500 150 R6 MCD-9. Utilizou-se varreduras com energia de 40 eV para espectros completos e de 20 eV para os espectros de alta resolução. A calibração foi realizada utilizando-se uma placa de ouro.

2.3.3 Análise térmica

As análises de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) foram realizadas no Laboratório de Análise Térmica do Departamento de Química da UFMG, em um equipamento *METTLER TOLEDO – TGA/DSC - STAR[®]System*. As análises foram realizadas em porta amostra de alumina, sob atmosfera de ar, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

2.3.4 Análise Elementar

Os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio foram determinados no Departamento de Química da UFMG, utilizando um analisador elementar Perkin-Elmer - Séries II - CHNS/O Analyzer 2400, com uma câmara de combustão com temperatura de trabalho próxima a 926 °C.

2.3.5 Fluorescência de raios-X

Em um tubo de microcentrífuga, foram adicionados 15 mg de amostra e 200 μ L de padrão interno 100,0 mg L⁻¹ de Ga. O volume foi ajustado para 2 mL com solução 1% de Triton X-114 e homogeneizado por vortex. Então, 10 μ L de suspensão foram transferidas

para um porta-amostrade quartzo com 30 mm de diâmetro e espessura de $3,0 \pm 0,1$ mm. As amostras foram secas em estufa por 10 minutos a $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ e analisadas.

A concentração de cério na suspensão foi determinada em um espectrofotômetro de fluorescência de raios-X por reflexão total portátil S2 PICOFOX™ TXRF (Bruker Nano GmbH, Alemanha), equipado com tubo de Mo $K\alpha$ (17.5 keV, 600 μA , 50 kV e 50 W), contendo um monocromador multicamada e um detector SiliconDrift Detector – SDD, com uma área ativa de 10 mm^2 . O feixe de radiação incidiu sobre a amostra em uma superfície retangular de aproximadamente $7 \times 0,1\text{ mm}^2$. O detector apresentou resolução de 160 eV a 10kpcs (Mn $K\alpha$). O tempo de aquisição de cada leitura foi de 500 segundos. O processamento dos espectros de raios-X e a contagem de picos de fluorescência foram realizados utilizando-se o software SPECTRA versão 7.0 (Bruker Nano GmbH, Karlsruhe, Alemanha). As linhas $L1\alpha$ foram usadas para determinação da concentração de cério. As análises foram realizadas em triplicata.

2.3.6 Microscopia eletrônica de varredura

As análises de microscopia eletrônica de varredura foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, em microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM - 6360LV. As amostras foram depositadas em porta amostra contendo fita de carbono e cobertas com filme de carbono.

2.3.7 Microscopia eletrônica de transmissão

As análises de microscopia eletrônica de transmissão foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG, em microscópio eletrônico de transmissão Tecnai G2-20 – SuperTwin FEI - 200 kV. As amostras foram dispersas em etanol P.A. e gotejadas sobre uma tela de carbono. O solvente foi evaporado antes das amostras serem analisadas.

2.3.8 Difração de raios-X

As análises de difração de raios-X em alto e baixo ângulos foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncroton, em Campinas – SP. A linha de difração foi equipada com um difratômetro N3050-P1 Newport com $2\theta_{\max} = 150^\circ$, detectores Mythen24K Dectris e cela capilar com diâmetros de até 2 mm, monocromador de cristal duplo de Si (111), com faixa de energia de 5,5-14 keV.

2.3.9 Adsorção/ Dessorção de nitrogênio

As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a 77 K foram obtidas em equipamento AutosorbiQ (Quantachrome, EUA). Antes da análise, as amostras foram degaseificadas a 150°C por 22 horas. As áreas superficiais foram determinadas pelo método de Brunauer-Emmett-Teller (BET)¹⁰⁷ e o volume de microporofoi determinado pelo método t-plot.¹⁰⁸

2.3.10 Potencial zeta e Espalhamento dinâmico de Luz

As medidas foram realizadas no Instituto de Ciências da Vida na Universidade Federal de Juiz de Fora, campus Governador Valadares. As medidas foram feitas em amostras recém-preparadas, adicionando-se 5 mg de material em um balão volumétrico de 10 mL e aferindo-se o volume com água ultrapura.

Os valores de potencial zeta foram obtidos por medidas de mobilidade eletroforética usando a equação de Smoluchowski.¹⁰⁹ A mobilidade eletroforética de cada suspensão foi determinada em equipamento Malvern Zetasizer Nano ZS com ângulo de espalhamento de 173° usando-se um capilar dobrado. Os valores foram calculados a partir da média de dez medidas de 30 leituras, cada.

As medidas de Espalhamento Dinâmico de Luz foram realizadas no mesmo equipamento usando celas quadradas de poliestireno. As suspensões foram sujeitas a uma luz monocromática (laser de He-Ne de 4mW, em comprimento de onda de 633 nm) e a intensidade da luz espalhada foi medida em ângulo de 90°. Os valores de tamanho de partícula foram determinados usando a média de cinco medidas de 30 leituras, cada. Os

dados foram tratados utilizando-se a estatística trimodal, considerando a distribuição referente ao pico de maior concentração de partículas.

2.4 Síntese de *bis*(2,4-dinitrofenil)fosfato (BDNPP)

A síntese de *bis*(2,4-dinitrofenil)fosfato de piridínio (BDNPP) foi realizada de acordo com a literatura.¹¹⁰ Em um balão reacional, misturou-se 15 mmol de 2,4-dinitrofenol recristalizado com 31 mmol de piridina destilada em 30 mL de acetonitrila seca sob agitação em banho de gelo. Em seguida, adicionou-se 5,36mmol de cloreto de fosforiladestilado. A mistura foi agitada por 15 minutos e revertida em água gelada. O sólido formado foi removido por filtração e lavado com água gelada para retirar o excesso de piridina. O produto foi recristalizado em uma mistura acetona-éter dietílico 1:1. Obteve-se 70% de rendimento, pf. 156-157 °C (lit. 159-160 °C).¹¹⁰

2.5 Estudo cinético

A hidrólise de BDNPP foi acompanhada por espectroscopia de UV-Vis a 25 °C, utilizando-se um sistema fechado contendo uma cela termostática com agitação magnética (Figura 28). Nesta cela, foram adicionados 20 mL de solução tampão 0,1 M que foi sugado a 8 mL/min com auxílio de uma bomba peristáltica. De modo a reter os sólidos, a solução passou através de um filtro de sílica com porosidade de 25 – 50 µm, então a medida foi realizada em uma cubeta de fluxo de caminho ótico de 1 cm e capacidade para 1,5 mL, que esteve posicionada no espectrofotômetro sob termostatização a 25 °C. A solução retornou à cela reacional após a medida. Após o preenchimento do sistema com a solução tampão e estabilização da temperatura, adicionou-se 50 mg de catalisador e fechou-se o sistema. Então, 50µL de solução 5,0 mM de BDNPP foram adicionadas e o monitoramento cinético foi iniciado com leituras de absorção em função do tempo nas regiões de 200 a 600 nm.

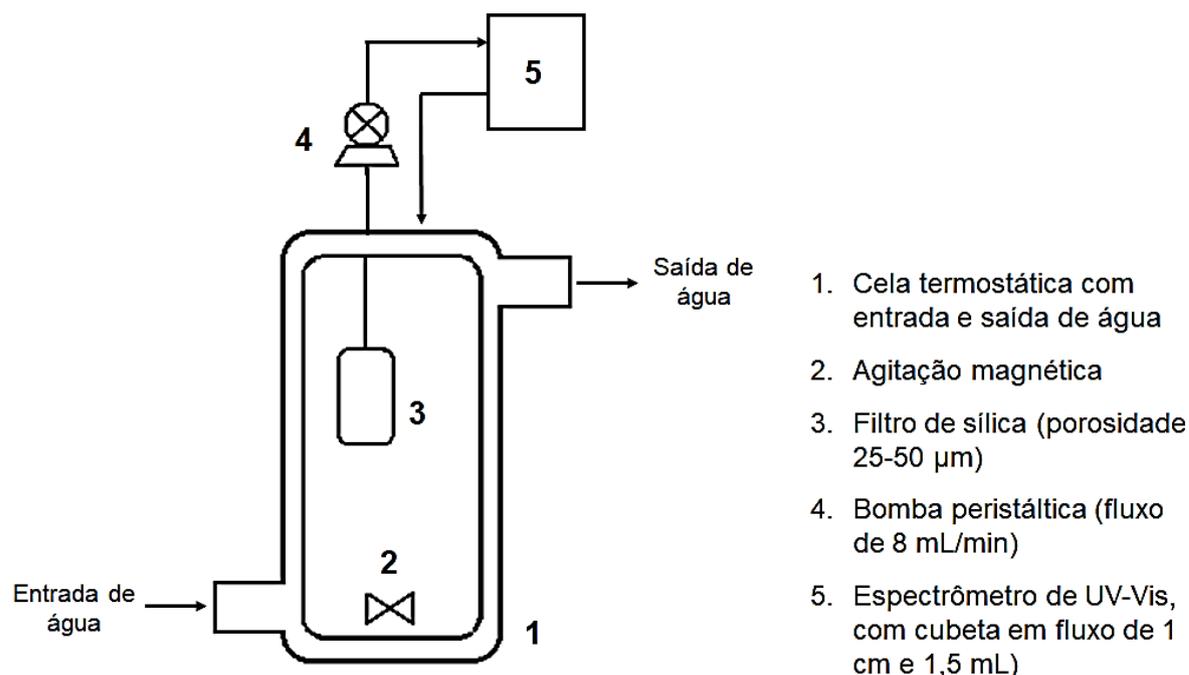


Figura 28. Representação esquemática do sistema utilizado para o estudo cinético da hidrólise de BDNPP.

2.5.1 Reuso

A capacidade de reuso do catalisador foi avaliada em pH 8,04 em modo batelada e contínuo.

- (a) Batelada: Após o primeiro uso do material, este foi removido por centrifugação, lavado com água e seco a 80°C por 12 horas. Após seco, o catalisador foi reutilizado conforme descrito em seu primeiro uso.
- (b) Contínuo: Após o primeiro uso do material, a solução presente foi retirada através do filtro de sílica e o sólido foi lavado no sistema com solução tampão até a remoção completa do substrato, que foi seguida pela diminuição de absorção no UV-Vis. Então, adicionou-se 20 mL de tampão e 50 μL de solução 5,0 mM de BDNPP, realizando-se um novo estudo cinético.

2.5.2 Perfil de pH

A reação de hidrólise de BDNPP, acompanhada como descrito anteriormente, foram realizadas em diferentes valores de pH, utilizando-se os seguintes tampões: ácido acético (4,5-5,6), bis-tris (6,38), HEPES (7,1-8,1) e Tris (8,51).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

De modo geral, o trabalho divide-se em duas partes: (i) síntese e caracterização de uma sílica porosa modificada com grupos carboxilatos e Ce^{3+} e (ii) aplicação desta para a catálise da hidrólise de *bis*(2,4-dinitrofenil)fosfato (BDNPP).

3.1 Síntese da sílica porosa funcionalizada

Conforme descrito nos materiais e métodos, a sílica porosa PSiM foi sintetizada a partir da hidrólise e condensação de ortosilicato de tetraetila (TEOS) em meio básico na presença de brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB). As moléculas de CTAB presentes agregam-se em água para formar sistemas coloidais com uma interface carregada positivamente. A característica anfipática do sistema coloidal promove o recrutamento de ânions e TEOS do meio. No solvente ou, preferencialmente, na interface do sistema coloidal com o solvente, pode ocorrer a hidrólise parcial de TEOS. Em seguida, os silicatos formados na hidrólise parcial agrupam-se na interface coloidal, em proximidade, condensam para formar as paredes da sílica porosa. A Figura 29 apresenta um esquema da formação da sílica PSiM e a estrutura do CTAB. Em uma etapa subsequente, o CTBA é removido por lavagem e calcinação. A etapa de ativação da sílica porosa, que precede a funcionalização com grupos orgânicos, visou a hidroxilação exaustiva da superfície do material.¹⁰⁴

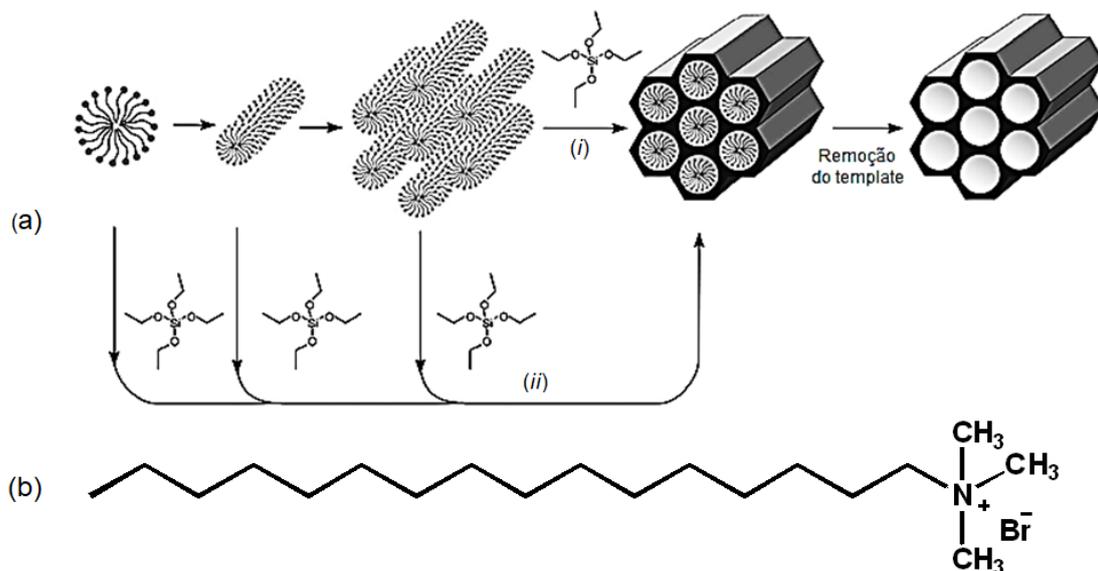


Figura 29. (a) Esquema de formação da sílica PSiM. Adaptado de Akinjokun *et al.*¹¹¹ (b) Estrutura do brometo de cetiltrimetilamônio(CTAB).

A funcionalização da PSiM com grupos orgânicos foi feita através da reação entre 3-ciano-propiltriétoxissilano e os grupos silanóis da superfície da PSiM. A hidrólise do grupo ciano em meio fortemente ácido sob aquecimento produz PSiM-COOH. O mecanismo proposto para essa reação é apresentado na Figura 30. Inicialmente, dois métodos de coordenação foram realizados: PSiM-COO-Ce³⁺ (3h) foi obtida após 3 horas de incubação com Ce³⁺ sem qualquer adição de base e PSiM-COO-Ce³⁺ (B) foi obtida da titulação dos grupos ácidos com NH₄OH com pouco rigor de controle de pH. Embora este método tenha fornecido material com ótimos resultados catalíticos (não reportados neste trabalho), houve formação de óxido na superfície do material, como será apresentado posteriormente. Por esse motivo, tal amostra foi descartada e outros métodos de coordenação foram realizados, visando a maior quantidade possível de íons Ce³⁺ coordenados, ausência de óxidos e expressiva atividade catalítica.

Figura 30. Mecanismo da hidrólise de PSiM-CN em meio ácido para a formação de PSiM-COOH.

PSiM-COO-Ce³⁺ (B-xh) foram obtidas adicionando-se NH₄OH até pH 7 de modo a desprotonar os grupos ácidos carboxílicos para facilitar a sua coordenação com íons Ce³⁺. O aumento no tempo de agitação visa aumentar a quantidade de íons coordenados. PSiM-COO-Ce³⁺ (B-tit) também foi obtida da titulação dos grupos ácidos com NH₄OH, mas com maior rigor no controle de pH para evitar a precipitação de óxidos na superfície do material, como foi observado PSiM-COO-Ce³⁺ (B).

3.2 Caracterização

A seguir são apresentados e discutidos os resultados obtidos para a caracterização da PSiM e seus derivados. Os dados visam avaliar a composição (inserção dos grupos orgânicos e do íon Ce³⁺), identificar a morfologia, estrutura e propriedades dos materiais. Os resultados de PSiM-COO-Ce³⁺, quando não identificados, correspondem aos resultados obtidos para as amostras de PSiM-COO-Ce³⁺ (3h). Algumas técnicas não apresentaram diferenças significativas com relação ao método de coordenação de Ce³⁺.

3.2.1 Infravermelho

A Figura 31 apresenta os espectros na região do Infravermelho para PSiM, PSiM-CN, PSiM-COOH e PSiM-COO-Ce³⁺. Em todos os materiais, observa-se bandas características da estrutura do material. A banda larga em aproximadamente 3500 cm⁻¹ corresponde ao estiramento da ligação O-H dos grupos silanóis terminais e de moléculas de água adsorvidas na superfície do material. A banda em 1640 cm⁻¹ corresponde à deformação angular da ligação H-O-H da água adsorvida. As bandas entre 1000–1250 cm⁻¹ e em 800 cm⁻¹ correspondem aos estiramentos assimétricos e simétricos Si-O-Si, respectivamente. Essas duas bandas mostram o sucesso no processo de condensação e polimerização durante a formação da PSiM. A banda em 950 cm⁻¹ corresponde à vibração da ligação Si-O.¹¹²⁻¹¹⁵

No espectro de PSiM-CN observa-se uma banda em 2260 cm⁻¹, que corresponde ao estiramento do grupo ciano, e duas bandas fracas em 2950 e 2890 cm⁻¹, correspondentes aos respectivos estiramentos assimétricos e simétricos dos grupos metileno. Essas bandas indicam a inserção dos grupos orgânicos na sílica e estão destacadas na Figura 31 (i). Após o tratamento desse material com ácido sulfúrico sob aquecimento, desaparece a banda correspondente ao grupo ciano e aparece uma nova banda em 1720 cm⁻¹, que corresponde ao grupo carbonila de ácido carboxílico, comprovando a hidrólise total do grupo ciano para ácido carboxílico. Após a coordenação com o Ce³⁺, observa-se uma pequena banda em 1545 cm⁻¹ que foi atribuída aos estiramentos simétricos dos grupos carboxilatos coordenados ao íon Ce³⁺.¹¹⁴⁻¹¹⁶ Os sinais atribuídos aos grupos carbonila de ácidos carboxílicos e carboxilato estão em destaque na Figura 18 (iii). A diminuição no número de onda deve-se a menor força da ligação em carboxilatos causado pelo efeito de ressonância entre os dois oxigênios após a desprotonação do ácido carboxílico. Essa diminuição também foi relatada por Lin e colaboradores ao coordenar diferentes metais ao grupo carboxilato.¹¹⁷ A observação da banda em 1720 cm⁻¹ após a coordenação de Ce³⁺ indica a existência de grupos ácido carboxílico não-coordenados ao íon metálico.

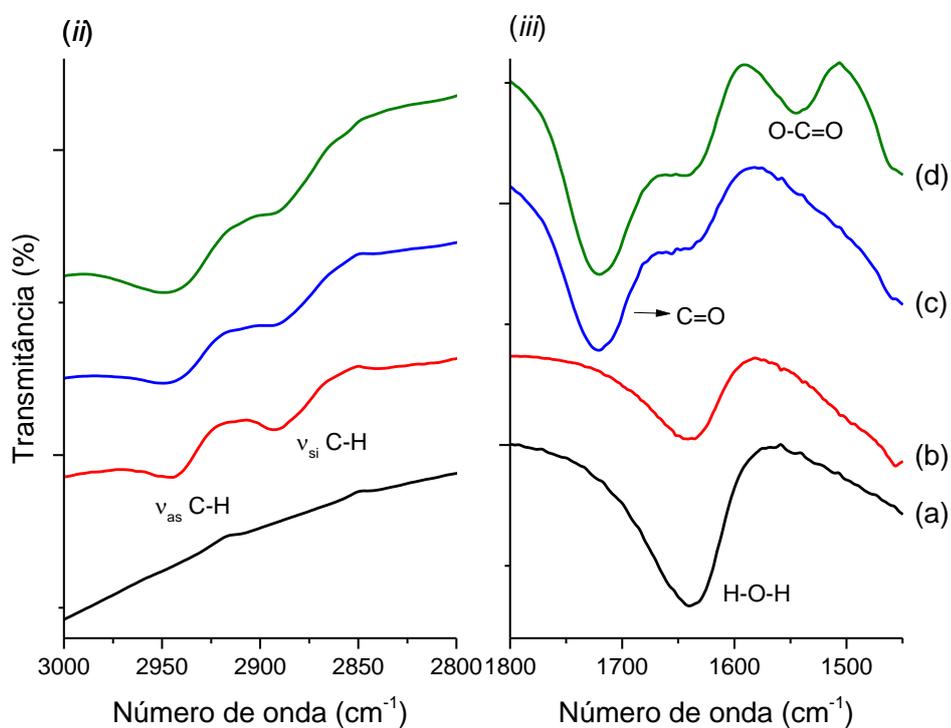
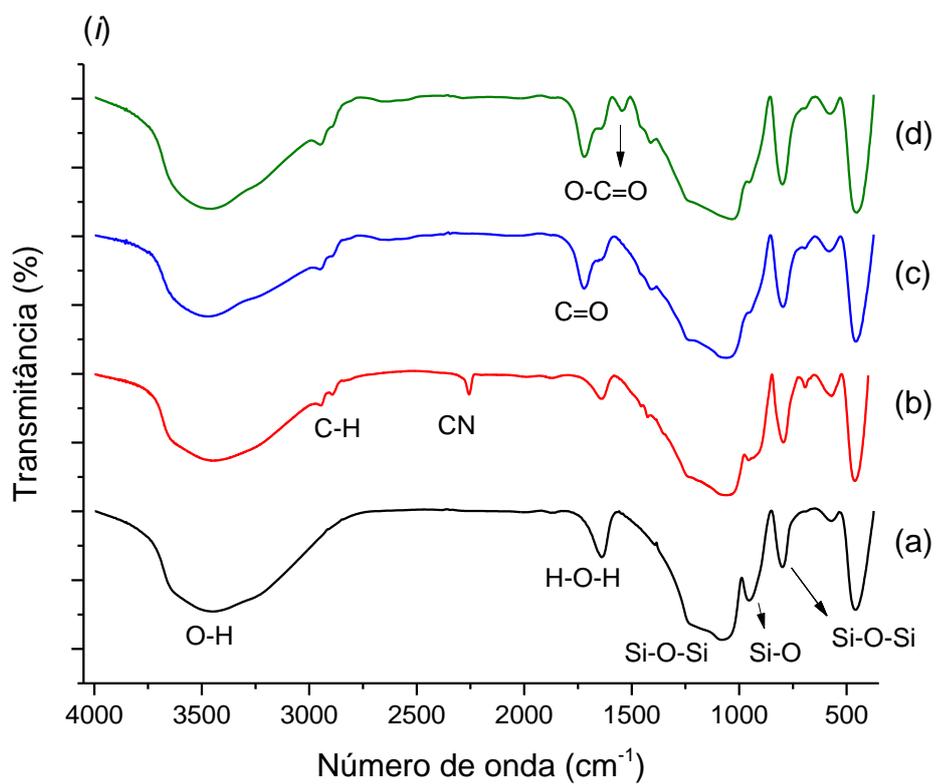


Figura 31. Espectros de absorção na região do infravermelho para (a) PSIM, (b) PSIM-CN, (c) PSIM-COOH e (d) PSIM-COO-Ce³⁺. As amostras foram preparadas em pastilha de KBr. Os espectros são resultados de 32 interferogramas com resolução de 2 cm⁻¹.

3.2.2 Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS)

A Figura 32 apresenta os espectros varredura de XPS de baixa resolução para (a) PSiM, (b) PSiM-COOH e (c) PSiM-COO-Ce³⁺. Os sinais correspondentes aos átomos de carbono, oxigênio e silício são observados para todos os materiais. Sinais tênues correspondentes ao átomo de cério são observados somente para PSiM-COO-Ce³⁺. A Figura 33 apresenta os espectros em alta resolução na região de cada átomo.

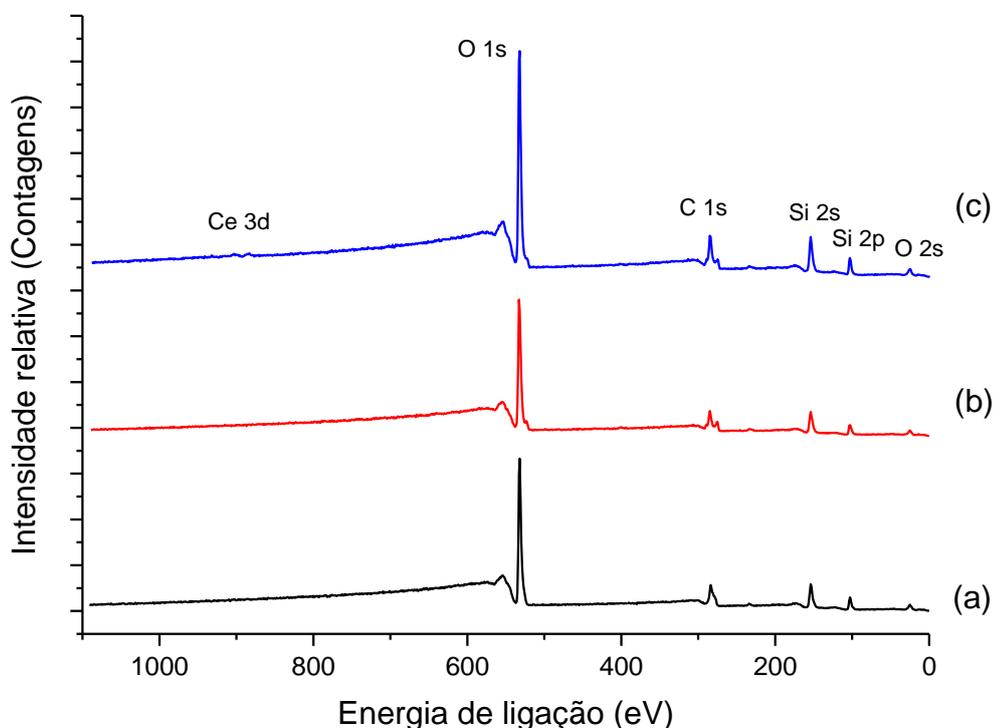


Figura 32. Espectro de XPS para (a) PSiM, (b) PSiM-COOH, (c) PSiM-COO-Ce³⁺.

Em cada espectro, são observados dois sinais para o átomo de silício, em 153 e 102,8 eV, correspondentes às fotoexcitações dos elétrons dos níveis 2s e 2p, respectivamente. O sinal do nível 2p é geralmente usado para a identificação de compostos contendo silício. A energia de ligação próxima a 103 eV corresponde à sinais de silício encontrados em sílica.¹¹⁸

Os sinais dos níveis 1s e 2s para o átomo de oxigênio ocorrem em 532 e 24,7 eV, respectivamente. A deconvolução dos sinais de O 1s, apresentada na Figura 34(a) para PSiMe PSiM-COOH, permite a identificação dos grupos funcionais presentes na amostra, visto que estes apresentam diferentes energias de ligação. Os sinais de maior intensidade em 532,8eV correspondem aos oxigênios em ponte da ligação Si-O-Si, comumente observado para materiais a base de sílica.¹¹⁹ O sinal em 533,5eV foi atribuído à água adsorvida no material.¹²⁰ Um sinal também foi observado em 529 eV foi atribuído aos oxigênios sem ponte das ligações Si-OH.¹²¹ Na deconvolução dos sinais para PSiM-COOH, os sinais apresentados em 531,5 e 530,2eV foram atribuídos às ligações C-OH e C=O, respectivamente, pertencentes ao grupo ácido carboxílico (Figura 34 b).¹²²

Os sinais do nível 1s do átomo de carbono são identificados em torno de 284eV. Embora não haja átomos de carbono na estrutura da PSiM não-modificada, a presença do sinal correspondente a este átomo provém da não uniformidade do material sobre o porta-amostra, que permite que o feixe de luz incida na fita de carbono que o compõem. Esse sinal se sobrepõe ao sinal de C-C observado nas amostras funcionalizadas. Cabe ressaltar que a PSiM não apresenta qualquer composição orgânica como será apresentado posteriormente na discussão dos resultados de termogravimetria. O resultado da deconvolução do sinal de carbono para PSiM-COOH indica três tipos de ligações de carbono (Figura 34 c): C-Si em 282,7eV, C-C em 285,0eV e O-C=O em 288,9eV. A energia da ligação C-Si concorda muito bem com o valor relatado de 283 eV relatado por Choi.¹²³ Os valores de energia de ligação para C-C e O-C=O de ácido carboxílico também se encontram próximos aos valores reportados na literatura, que estão na faixa de 284,5 a 285,5 para C-C e 287,2 a 289,6 para O-C=O.^{122, 124-128} É importante observar que o espectro de PSiM-COOH não apresenta qualquer sinal correspondente ao átomo de nitrogênio, que é observado próximo de 400 eV.¹²⁹ Isso indica hidrólise completa do grupo ciano presente em PSiM-CN.

No espectro de PSiM-COO-Ce³⁺, os sinais pouco intensos em 902,5 e 883,1 eV são atribuídos às respectivas transições dos níveis $3d_{3/2}$ e $3d_{5/2}$.¹²⁹

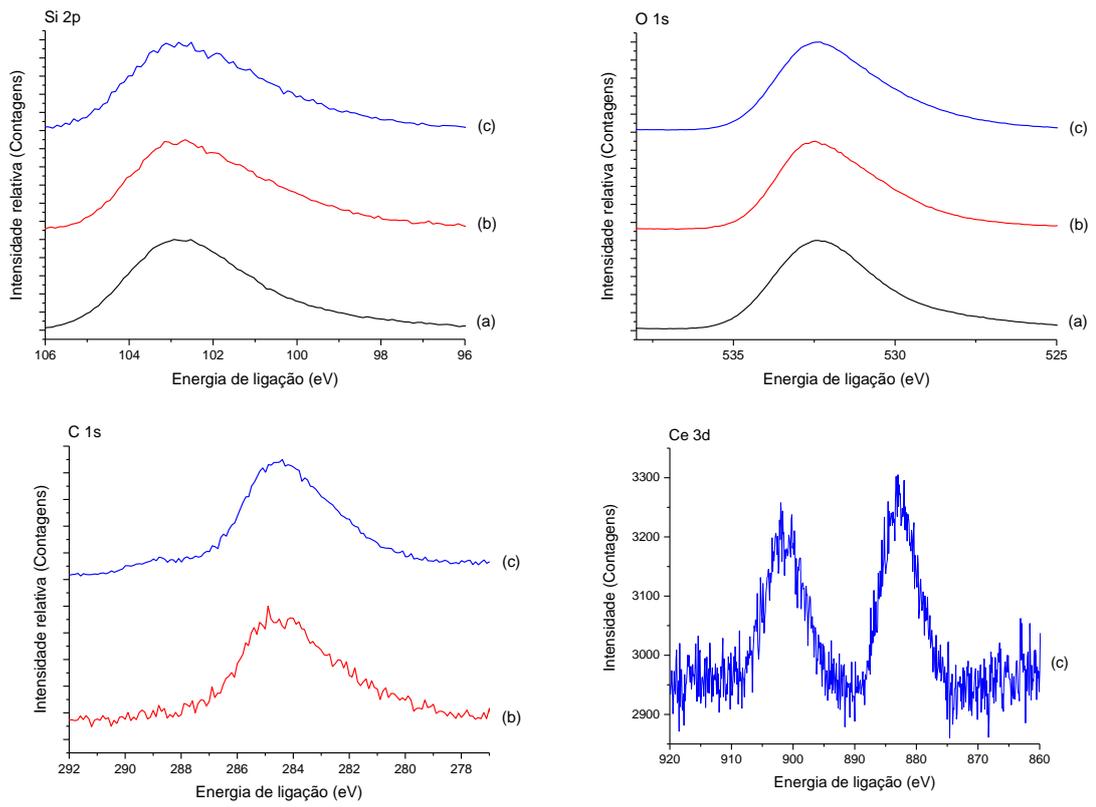


Figura 33. Espectros de XPS para os átomos de silício, oxigênio, carbono e cério de (a) PSiM, (b) PSiM-COOH, (c) PSiM-COO-Ce³⁺.

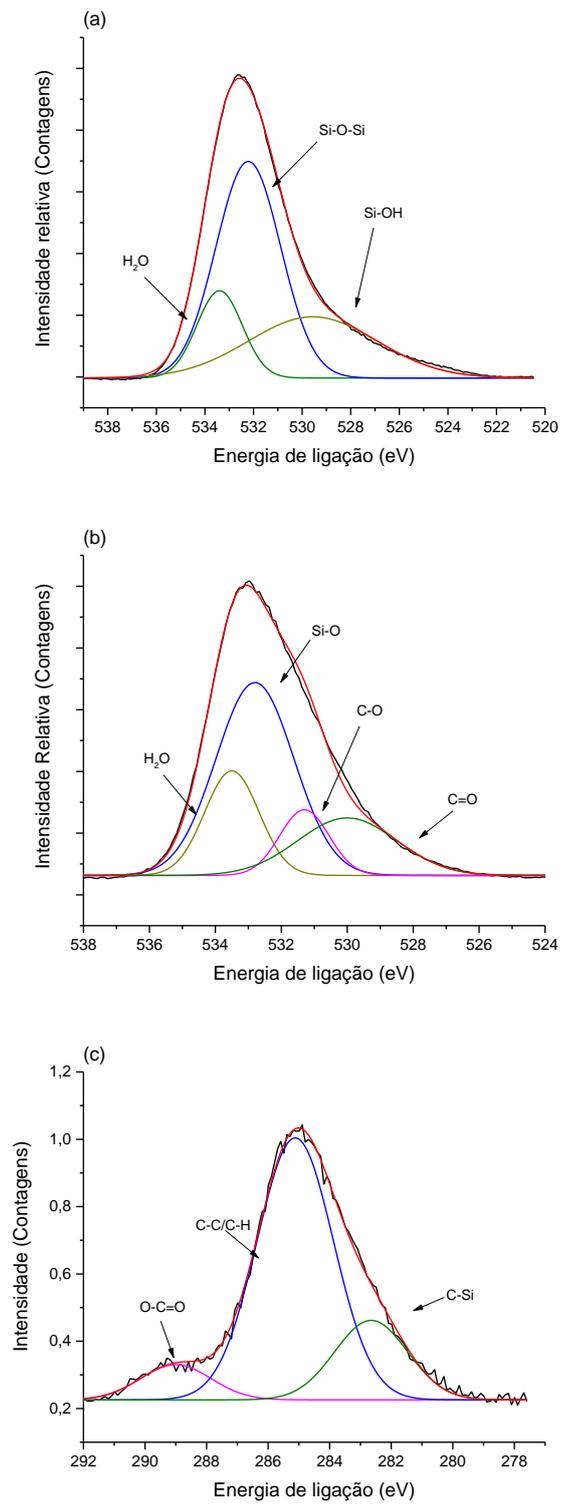


Figura 34. Deconvolução para os sinais de (a) O1s de PSiM (b) O1s de PSiM-COOH (c) C1s de PSiM-COOH.

3.2.3 Análise térmica

Os resultados das análises termogravimétricas (TGA e dTGA) e calorimetrias exploratória diferencial (DSC) para os materiais sintetizados são mostrados nas Figura 35 a Figura 38. A TGA para PSiM apresenta dois estágios de perda de massa. O primeiro estágio, de 30 a 130 °C, representa a perda de água adsorvida no material, correspondendo a 34% de sua massa total. O segundo, que se inicia em 300 °C e permanece de forma constante até 750 °C, corresponde a perda de água devido ao processo de condensação dos grupos silanóis na superfície.¹³⁰ A ausência de perda de matéria orgânica indica que todo o CTAB utilizado na síntese foi eliminado nas etapas de lavagem e calcinação.

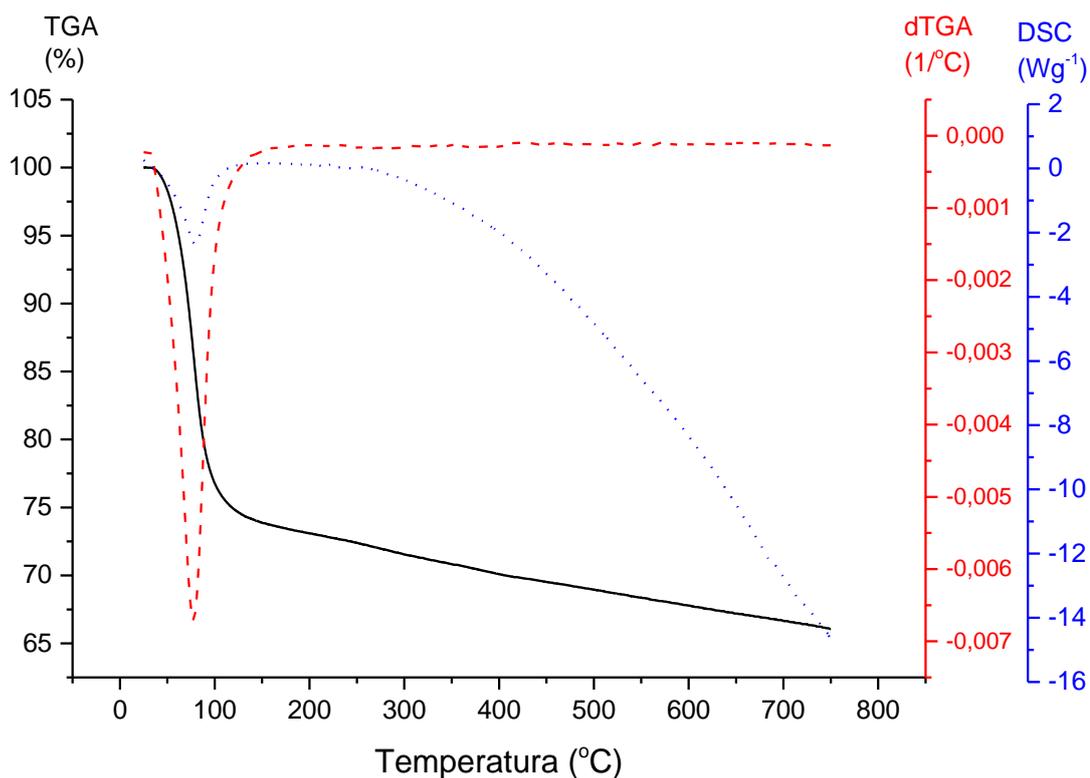


Figura 35. Curvas de TGA (linha contínua preta), dTGA (linha traçada vermelha) e DSC (linha pontilhada azul) para PSiM.

As curvas para PSiM-CN (Figura 36), PSiM-COOH (Figura 37) e PSiM-COO-Ce³⁺(Figura 38) apresentam três estágios de perda de massa. O primeiro estágio até 150°C corresponde a perda de aproximadamente 10% de sua massa em água. O segundo estágio para PSiM-CN ocorre entre 250 e 580°C e envolve a combustão da matéria orgânica proveniente da funcionalização do material. Tal combustão inicia em 250°C e termina em 560°C para PSiM-COOH, enquanto que para PSiM-COO-Ce³⁺ o término ocorre em 480°C. Essa diminuição na temperatura pode ser atribuída à coordenação do metal a porção orgânica. Assim como ocorre na PSiM, os materiais funcionalizados apresentam perda contínua de massa até 750°C, devido ao processo de desidroxilação da superfície da sílica.

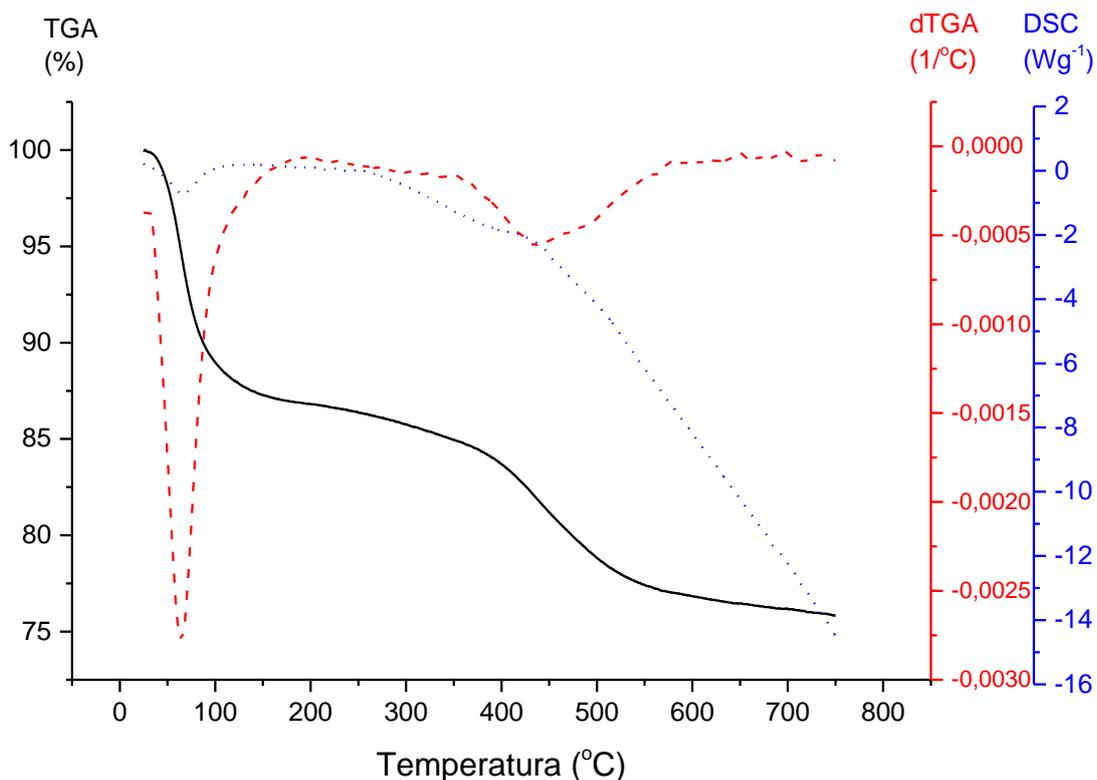


Figura 36. Curvas de TGA (linha contínua preta), dTGA (linha traçada vermelha) e DSC (linha pontilhada azul) para PSiM-CN.

O grau de funcionalização da PSiM-CN foi determinado a partir da TGA, como pode ser observado a seguir:

Massa total do material	2,6550 mg
Massa sem água (em 150 °C)	2,3111 mg
Massa de matéria orgânica	0,2949 mg

Considerando que a massa molar da cadeia orgânica contendo o grupo ciano é 68 g mol^{-1} , a quantidade de matéria orgânica contida na PSiM-CN foi:

$$\frac{m_{org}}{MM} = \frac{0,2949 \text{ mg}}{68 \text{ g mol}^{-1}} = 4,34 \mu\text{mol}$$

A quantidade de matéria orgânica por grama de material é dada pela razão entre a quantidade molar calculada acima e a da amostra sem água:

$$\frac{n_{CN}}{m(-H_2O)} = \frac{4,34 \mu\text{mol}}{2,31 \text{ mg}} = 1,88 \mu\text{mol mg}^{-1} = 1,88 \text{ mmol g}^{-1}$$

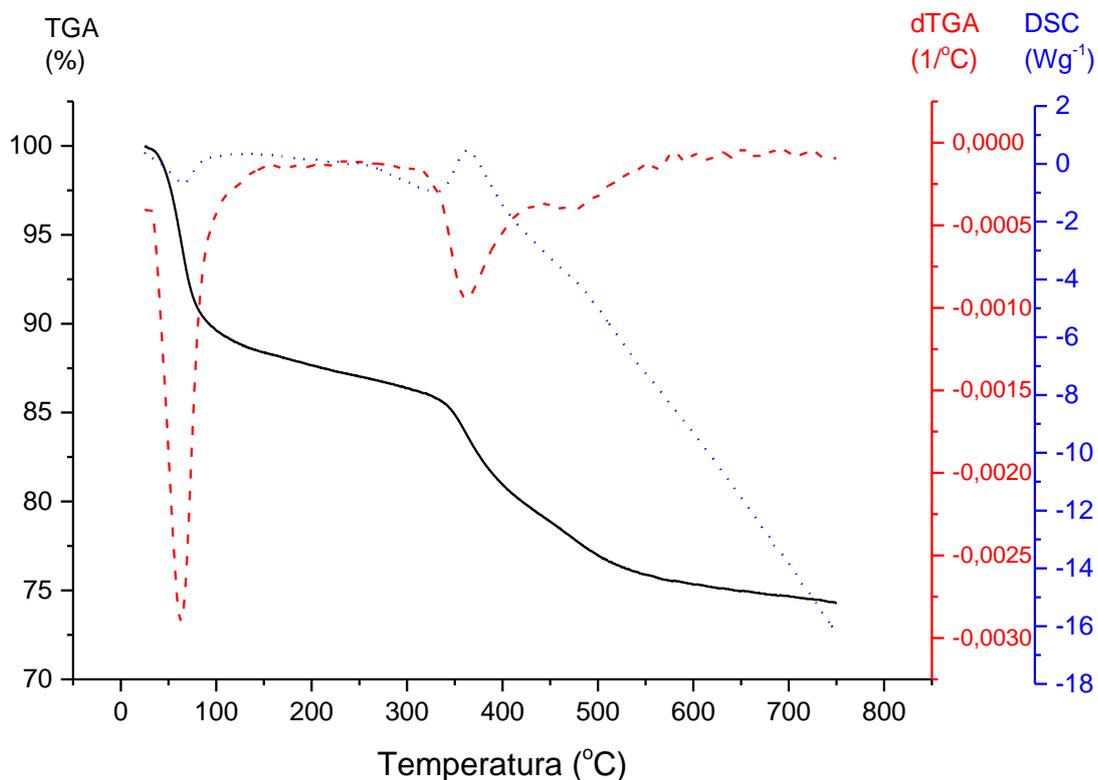


Figura 37. Curvas de TGA (linha contínua preta), dTGA (linha traçada vermelha) e DSC (linha pontilhada azul) para PSiM-COOH.

O grau de funcionalização da amostra contendo o grupo ácido carboxílico foi calculado conforme apresentado anteriormente para PSiM-CN:

Massa total do material	2,3060 mg
Massa sem água (em 150 °C)	2,0408 mg
Massa de matéria orgânica	0,3250 mg

Considerando a massa molar da cadeia orgânica contendo o grupo ácido carboxílico (87 g mol^{-1}), têm-se que a quantidade de matéria orgânica contida na amostra foi:

$$\frac{m_{org}}{MM} = \frac{0,3250 \text{ mg}}{87 \text{ g mol}^{-1}} = 3,74 \mu\text{mol}$$

Considerando a quantidade em mols de matéria orgânica por grama de material, têm-se:

$$\frac{n_{COOH}}{m(-H_2O)} = \frac{3,74 \mu\text{mol}}{2,0408 \text{ mg}} = \mu\text{mol mg}^{-1} = 1,83 \text{ mmol g}^{-1}$$

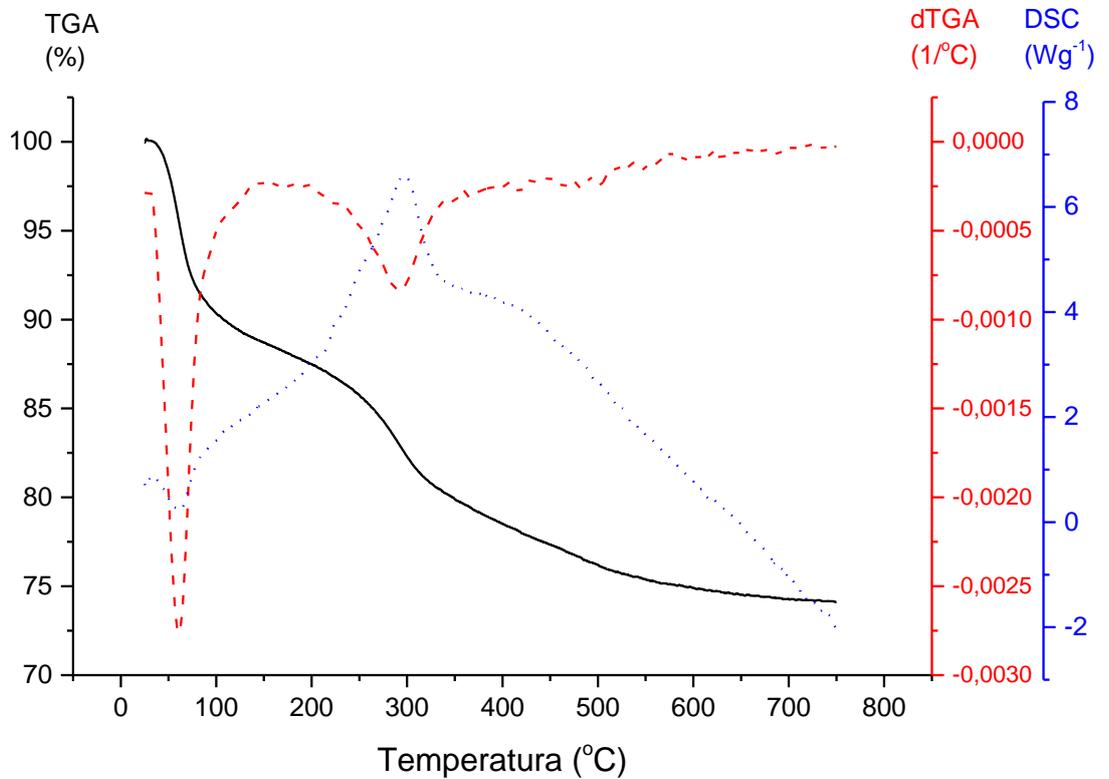


Figura 38. Curvas de TGA (linha contínua preta), dTGA (linha traçada vermelha) e DSC (linha pontilhada azul) para PSiM-COO-Ce³⁺.

Os valores positivos e negativos nas curvas de DSC correspondem, respectivamente, a fenômenos exotérmicos e endotérmicos que acontecem durante o

aquecimento da amostra. As curvas para todos os materiais apresentam um primeiro evento endotérmico em temperaturas entre 30 e 150 °C, correspondendo ao processo de dessorção de moléculas de água adsorvida na superfície. Outro processo endotérmico é observado até 750 °C, correspondendo a desidroxilação da superfície (Figura 39), por condensação de grupos silanóis vizinhos. Esse processo é acompanhado por uma diminuição contínua na massa da amostra como observado nas curvas de TGA. Por ser uma perda contínua, não há variação na curva de dTGA.¹³¹

Figura 39. Reação de condensação de grupos silanóis próximos, formando uma molécula de água. Adaptado de Zhao *et al.*¹³⁰

Além dos eventos mencionados acima, as curvas de DSC para PSiM-CN, PSiM-COOH e PSiM-COO-Ce³⁺, apresentam um processo exotérmico, devido a liberação de calor no processo de combustão da matéria orgânica proveniente da funcionalização dos materiais.

3.2.4 Análise Elementar

A Tabela 3 apresenta os teores de carbono, hidrogênio e nitrogênio em % m/m obtidos a partir de duas medidas independentes para PSiM-CN. Os cálculos de quantidade em mol de carbono e nitrogênio e a razão entre esses são mostrados abaixo. Conforme esperado para o grupo propanonitrila, os resultados mostram que existem 4 átomos de carbono para cada átomo de nitrogênio presente na amostra. Isso indica que não há contaminação de material orgânico, como solventes utilizados na funcionalização e purificação.

Tabela 3. Teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio para P*SiM*-CN determinadas por análise elementar.

	Massa (mg)	%C	%H	%N
Análise 1	1,913	8,33	1,03	2,38
Análise 2	4,255	7,84	1,68	2,37
Média	-	8,09	1,36	2,38

$$\frac{\%C}{MM_C} = \frac{8,09 \text{ g}}{12,011 \text{ g mol}^{-1}} = 0,674 \text{ mol C}$$

$$\frac{\%N}{MM_N} = \frac{2,38 \text{ g}}{14,007 \text{ g mol}^{-1}} = 0,170 \text{ mol N}$$

$$\frac{n_C}{n_N} = \frac{0,674 \text{ mol C}}{0,169 \text{ mol N}} = 4,0 \text{ mol C/mol N}$$

3.2.5 Fluorescência de raios-X

A Figura 40 apresenta o espectro de fluorescência de raios-X por refletância total (TXRF) para a amostra de P*SiM*-COO-Ce³⁺(3h). Esse método permite a quantificação de elementos em pequenas quantidades de amostra, sem requerer abertura, o que minimiza risco de contaminação. A quantificação é realizada com um padrão interno de gálio. A concentração dos elementos é determinada pela área do sinal correspondente a cada elemento e considera a sensibilidade relativa em relação a uma quantidade conhecida do padrão interno.

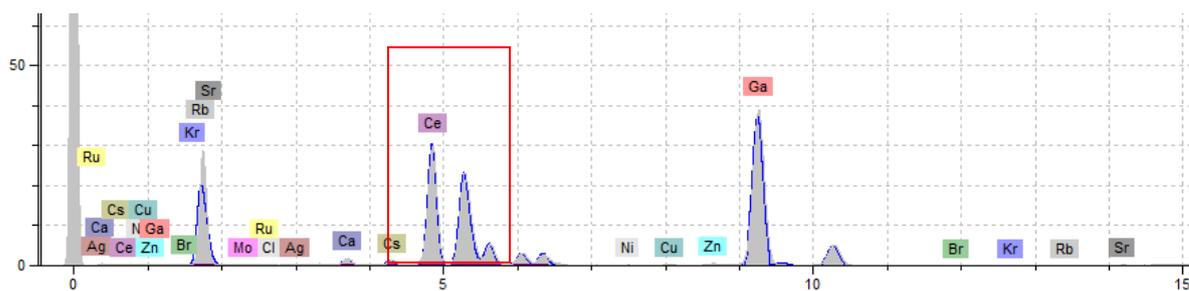


Figura 40. Espectro de fluorescência de raios-X por refletância total de PSiM-COO-Ce³⁺.

Os sinais encontrados em 4,8, 5,2 e 5,6 keV correspondem às respectivas transições eletrônicas L α , L β 1 e L β 2 do átomo de cério. Segundo Bearden, esses sinais são encontrados em 4,8402, 5,2226 e 5,6134 keV.¹³² A Tabela 4 apresenta os valores de concentração de Ce³⁺ encontrados nas leituras de três amostras, a média desses valores e seu desvio médio.

Tabela 4. Valores de concentração de cério obtidos por TXRF.

Amostra	Concentração de cério (mg/g)	Concentração de cério (mmol/g)
PSiM-COO-Ce ³⁺	11,67	0,083
PSiM-COO-Ce ³⁺	12,62	0,091
PSiM-COO-Ce ³⁺	12,11	0,087
Média	12,13	0,087
Desvio	0,47	0,004

A partir do valor médio obtido, pode-se calcular a razão entre os grupos carboxilatos, determinados pela análise termogravimétrica, e íons Ce³⁺, determinados por TXRF:

$$\frac{n_{COOH}}{n_{Ce^{3+}}} = \frac{1,83 \text{ mmol } g^{-1} COOH}{0,087 \text{ mmol } g^{-1} Ce^{3+}} = 21 \text{ COOH}/Ce^{3+}$$

Logo, existem 21 grupos carboxilatos para cada íon Ce^{3+} no material. Isso pode indicar a coordenação de mais de um grupo carboxilato ao íon metálico, bem como a presença de grupos ácido carboxílico não-coordenados, como foi observado pelos resultados de infravermelho (Figura 41).

Figura 41. Estrutura proposta para ligação do íon Ce^{3+} no material PSiM-COO- Ce^{3+} .

3.2.6 Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de microscopia eletrônica de varredura são mostradas na Figura 42. As partículas não possuem morfologia definida, apresentando superfície rugosa e

lamelar com tamanhos variados. A PSiM possui tamanho de partícula variando entre 30 e 140 μm , que diminui após as etapas da síntese. A PSiM-COOH possui partículas de tamanho entre 20 e 115 μm . A PSiM-COO-Ce³⁺ apresenta tamanhos ainda menores, entre 15 e 90 μm . Observação similar também foi realizada por outros autores, que também relataram diminuição do tamanho de partícula de sílicas porosas após sua modificação com diferentes grupos orgânicos.^{133, 134}

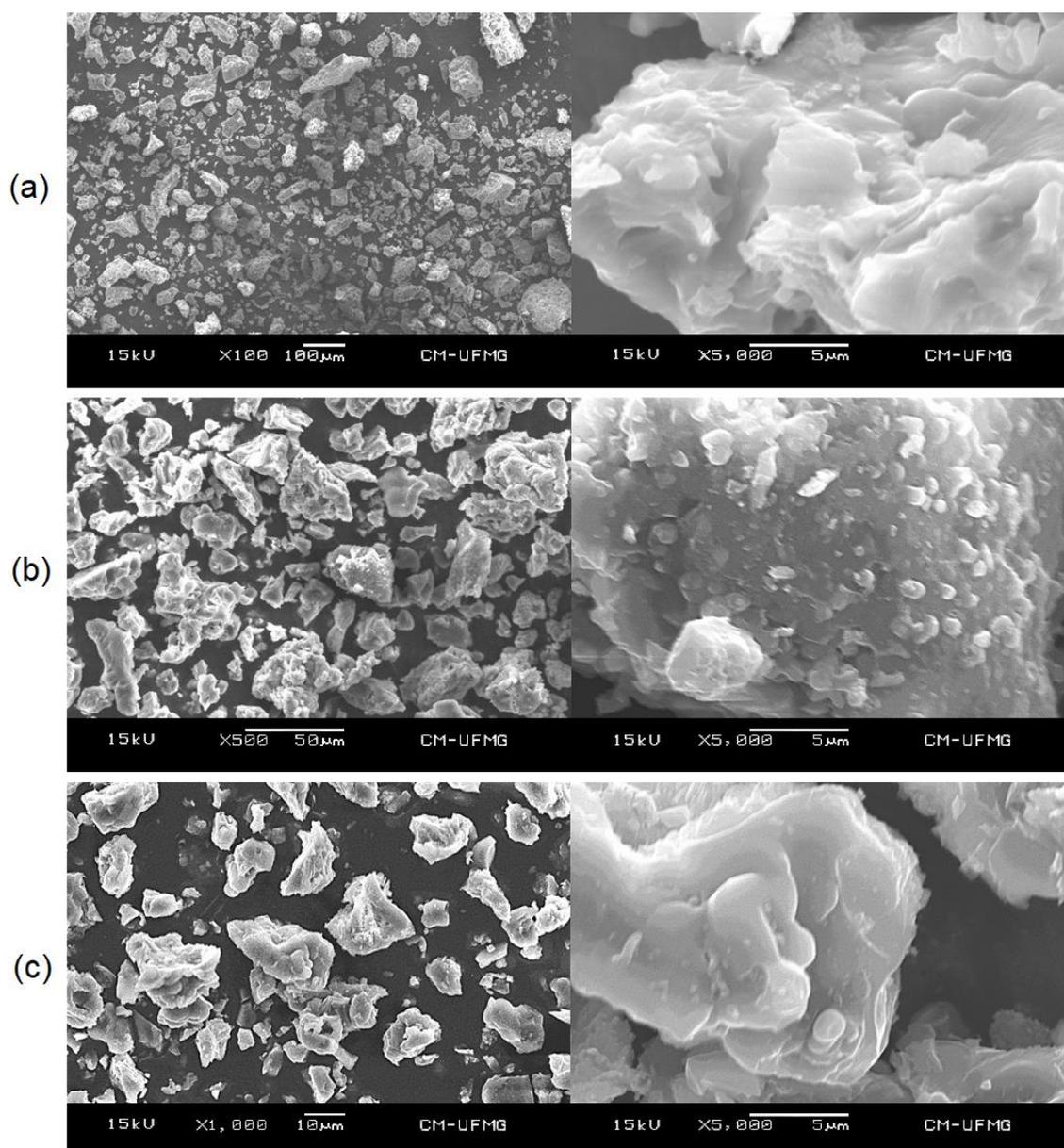


Figura 42. Imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras (a) PSiM, (b) PSiM-COOH e (c) PSiM-COO-Ce³⁺.

3.2.7 Microscopia eletrônica de transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão são apresentadas na Figura 43. Para os três materiais são observados uma matriz de poros de estrutura hexagonal e canais paralelamente ordenados. Isso indica que PSiM e seus derivados possuem poro de estrutura hexagonal, como mostrado na Figura 44. A distância entre os canais foi determinada pelo programa ImageJ e é apresentado na Tabela 5. Os locais onde essas distâncias foram determinadas estão em destaque na Figura 43. No entanto, esses valores podem não serem exatos, já que a distância obtida depende do alinhamento da amostra com o feixe do microscópio. Além disso, a determinação realizada pontualmente pode não representar a amostra como um todo.

Tabela 5. Distância entre os canais determinados por microscopia eletrônica de transmissão.

Material	Distância (nm)
PSiM	3,81
PSiM-COOH	3,89
PSiM-COO-Ce ³⁺ (3h)	3,70

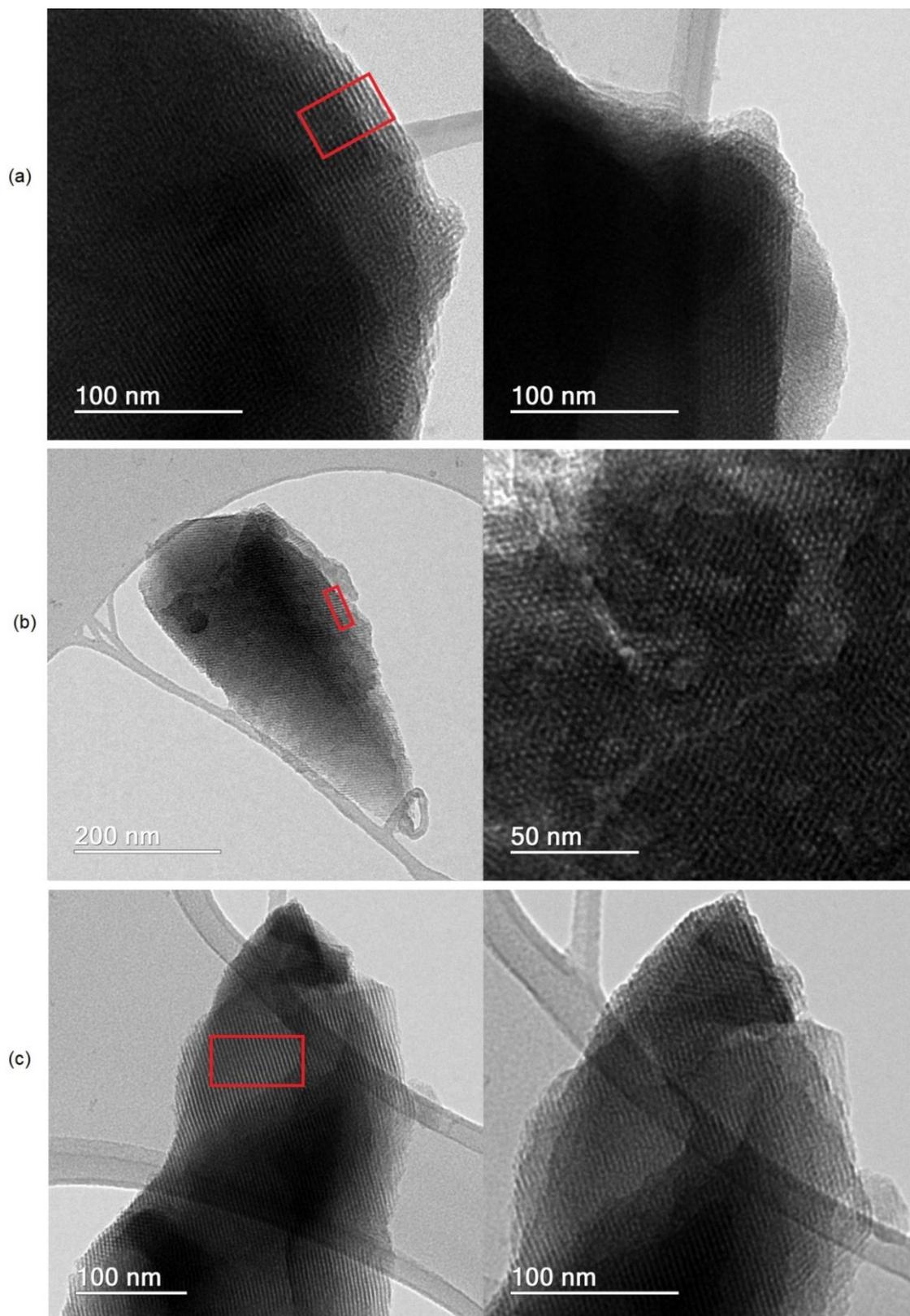


Figura 43. Microscopia eletrônica de transmissão para as amostras (a) PSiM, (b) PSiM-COOH e (c) PSiM-COO-Ce³⁺.

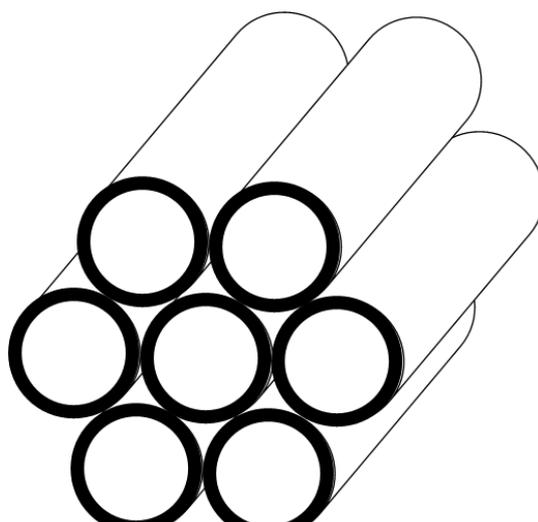


Figura 44. Estrutura de poro hexagonal.

3.2.8 Difração de raios-X

O grau de organização dos poros nos materiais foi determinado a partir da difração de raios-X em baixo ângulo. A Figura 45 apresenta os difratogramas em baixo ângulo para as amostras de PSiM, PSiM-COOH e PSiM-COO-Ce³⁺ (3h) e PSiM-COO-Ce³⁺ (B-tit). Os sinais de 2 θ de maior intensidade variam ligeiramente com a funcionalização (Tabela 6).

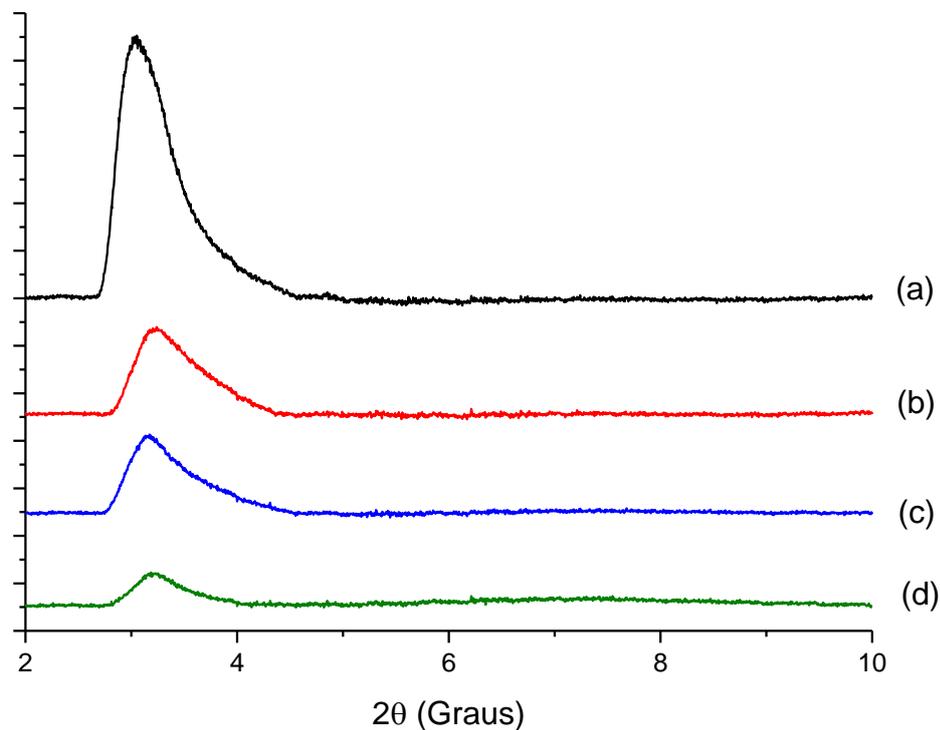


Figura 45. Difratomogramas em baixo ângulo de (a) PSiM, (b) PSiM-COOH e (c)PSiM-COO-Ce³⁺(3h) e (d) PSiM-COO-Ce³⁺(B-tit).

Tabela 6. Valores de 2θ obtidos por difração de raios-X em baixo ângulo para PSiM e seus derivados.

Material	2θ (graus)
PSiM	3,05
PSiM-COOH	3,24
PSiM-COO-Ce3+ (3h)	3,17
PSiM-COO-Ce3+ (B-tit)	3,20

De acordo com a equação de Bragg, a distância entre os planos atômicos d , apresentado na Figura 46, é dada por:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

onde n é um número natural e λ é o comprimento de onda da radiação incidente. Essa distância foi identificada por Kresge e colaboradores como sendo na direção (100) em materiais de estrutura hexagonal.

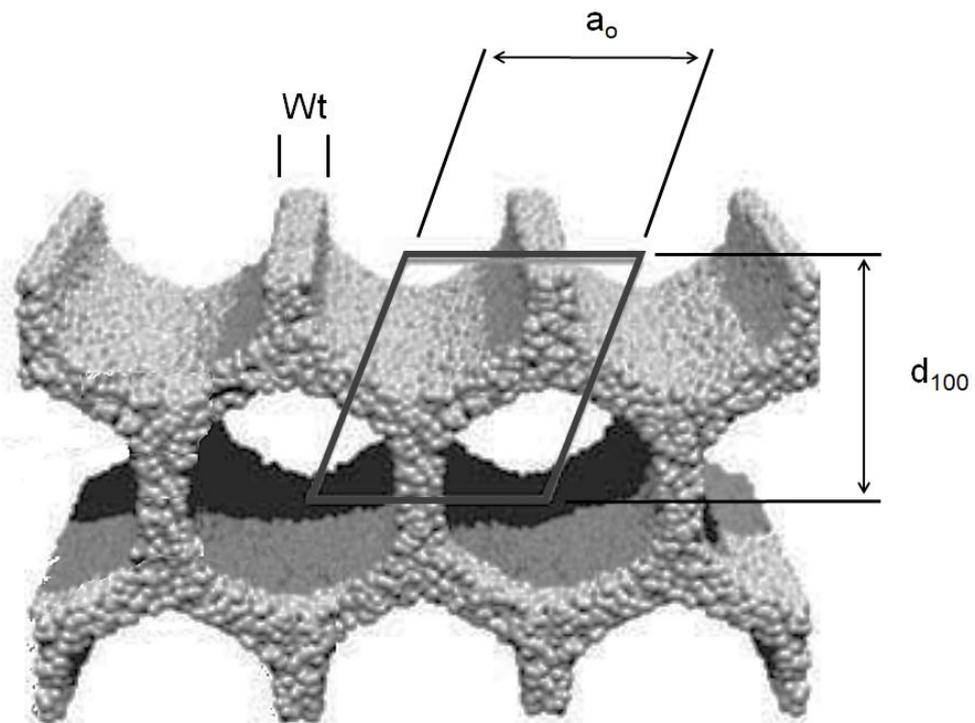


Figura 46. Ilustração da estrutura de sílica hexagonal destacando-se as distâncias interplanares d_{100} , parâmetros de rede a_0 e espessura da parede Wt . Adaptado de Meynen *et. al.*¹³⁵ e Schwanke *et. al.*⁷³

A energia do fóton utilizado na obtenção desses difratogramas foi de 6,5 keV. O comprimento de onda do fóton foi determinado pela equação

$$E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\lambda = \frac{hc}{E}$$

onde E é a energia do fóton, h é a constante de Plank e c é a velocidade da luz no vácuo. Logo, temos que:

$$\lambda = \frac{(4,135 \times 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s})(2,997 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{6,5 \times 10^3 \text{ eV}}$$

$$\lambda = 1,9074 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

$$\lambda = 0,19074 \text{ nm}$$

Com o valor do comprimento de onda da radiação incidente, a distância entre os planos atômicos foi calculada para PSiM conforme a Lei de Bragg:

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta}$$

$$d = \frac{1 \times 0,19074 \text{ nm}}{2 \times \sin\left(\frac{3,05}{2}\right)}$$

$$d = 3,58 \text{ nm}$$

A partir desse valor, o parâmetro de rede hexagonal a_o (Figura 46), que corresponde à distância entre o centro dos poros, pode ser calculado.

$$a_o = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$$

$$a_o = \frac{2 \times 3,58 \text{ nm}}{\sqrt{3}}$$

$$a_o = 4,13 \text{ nm}$$

Os valores de d_{100} e a_o foram obtidos para as PSiM funcionalizadas da mesma forma como discutido acima e estão mostrados na Tabela 7.

Tabela 7. Valores de d_{100} e a_o obtidos para PSiM e seus derivados a partir dos difratogramas em baixo ângulo.

Material	d_{100} (nm)	a_o (nm)
PSiM	3,58	4,13
PSiM-COOH	3,24	3,89
PSiM-COO-Ce ³⁺ (3h)	3,17	3,98
PSiM-COO-Ce ³⁺ (B-tit)	3,20	3,94

Os valores obtidos para a_o são maiores que as distâncias entre os canais paralelos observados na microscopia eletrônica de transmissão. Os valores obtidos na microscopia são determinados pontualmente e não representam a amostra como um todo. Os sinais largos observados no difratogramas de baixo ângulo indicam que há grande variação das distâncias entre os poros, o que pode indicar que o material tem uma estrutura pouco uniforme. A escolha de NaOH como agente mineralizante na síntese e o tempo de adição da fonte de sílica pode ter causado uma rápida condensação da sílica resultando em poros pouco definidos. A diminuição das distâncias entre os poros após a funcionalização com o grupo ácido carboxílico pode ter acontecido devido ao aquecimento durante o processo de hidrólise do grupo ciano.

Com resultado da perda de cristalinidade durante a funcionalização, após cada etapa no processo de obtenção da PSiM-COO-Ce³⁺ ocorre alargamento e diminuição da intensidade do sinal. Resultados similares foram observados por vários autores após a funcionalização de diferentes sílicas porosas com grupos orgânicos e metais.^{94, 97, 136}

A Figura 47 apresenta os difratogramas em alto ângulo. Como observado nas Figura 20 e Figura 46, a parede de sílicas porosas é constituída de sílica amorfa, apresentando um sinal largo na região em 2θ de 10–20°, que corresponde a essa fase.¹³⁶ Os difratogramas dos materiais coordenados com íons Ce³⁺ (Figura 47c e d) não apresentam picos correspondentes a fases cristalinas, o que sugere a não formação de precipitado de óxido ou hidróxido de cério na superfície do material. O uso de base durante o processo de coordenação do íon Ce³⁺ pode causar a sua precipitação em pH maiores que 7,5. De fato, a primeira tentativa de titular os grupos ácidos com base até pH mais alcalino causou a

formação de uma fase cristalina sobre a superfície de PSiM-COO-Ce³⁺ (B), como pode ser observado na Figura 47e. Os sinais observados no difratograma correspondem a óxido de cério (IV), conforme identificação realizada com o programa Search Match e o difratograma de CeO₂ (Figura 47f)¹³⁷. Cabe ressaltar que a oxidação de Ce³⁺ para Ce⁴⁺ pode ocorrer na presença de O₂. Uma vez que a preparação do material envolveu a titulação por um período de uma semana, pode ter ocorrido a formação de Ce⁴⁺. De fato, o material obtido apresentou uma coloração amarelada, indicativa da presença de Ce⁴⁺. Esse material foi descartado, visto que a obtenção do óxido era algo não desejável aos objetivos deste trabalho.

Dessa forma, uma nova tentativa de titulação dos grupos ácidos foi realizada adicionando-se base cautelosamente até pH 7, obtendo-se PSiM-COO-Ce³⁺ (B-tit), que não apresentou qualquer sinal de óxido em sua superfície (Figura 47d).

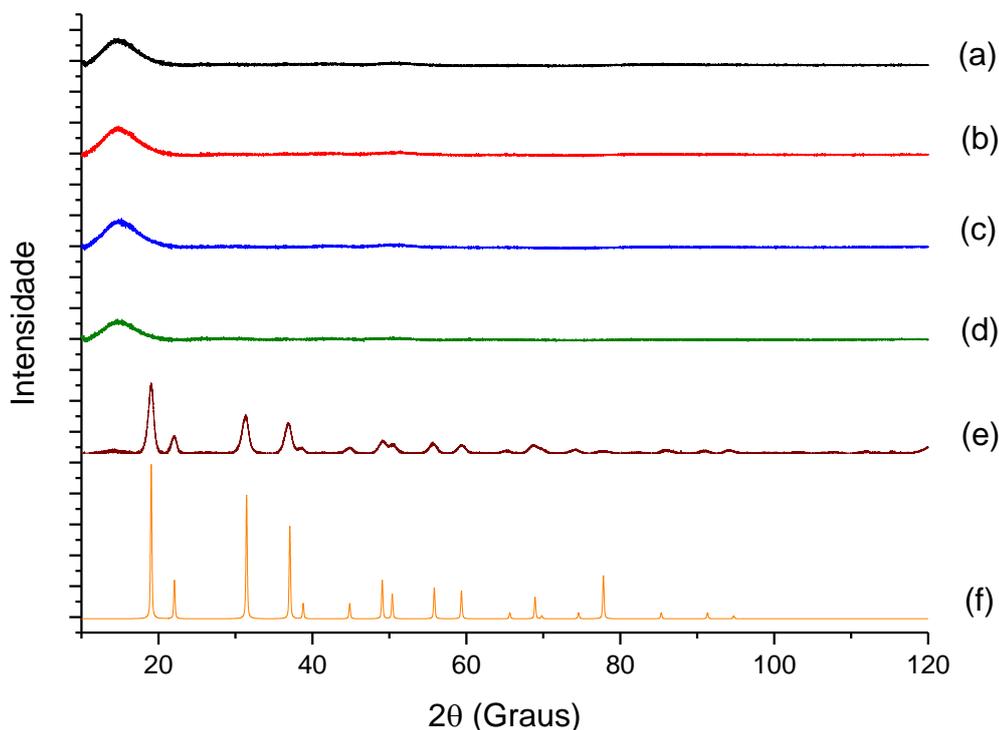


Figura 47. Difratogramas em alto ângulo de (a) PSiM, (b) PSiM-COOH e PSiM-COO-Ce³⁺ (3h), (d) PSiM-COO-Ce³⁺ (B-tit), (e) PSiM-COO-Ce³⁺ (B) e (f) CeO₂, adaptado de Hanawalt *et al.*¹³⁷

3.2.9 Adsorção/ Dessorção de nitrogênio

A Figura 48 apresenta as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para PSiM, PSiM-COOH e PSiM-COO-Ce³⁺. A PSiM apresenta uma mistura das isotermas do Tipo I e IV(b) reversível, sem histerese.⁶³ A primeira curva até pressão relativa de 0,1 corresponde ao preenchimento da monocamada de microporos. A inflexão existente em pressões relativas entre 0,1-0,35 é característica de mesoporos bem ordenados. O preenchimento total dos poros do material ocorre quando se atinge o patamar em $p/p_0 > 0,36$. A ausência de histerese, comum em materiais mesoporosos de estrutura definida, indica que a PSiM possui mesoporos pequenos em que não há ocorrência do fenômeno de condensação. Na isoterma de PSiM-COOH, a inflexão quase desaparece, o que indica o preenchimento dos mesoporos pelos grupos orgânicos inseridos. O ciclo de histerese do Tipo H4 indica a formação de mesoporos entre agregados de partículas. Na isoterma de PSiM-COO-Ce³⁺, os mesoporos e microporos maiores desaparecem com o preenchimento deles pelos íons Ce³⁺ coordenados ao material.

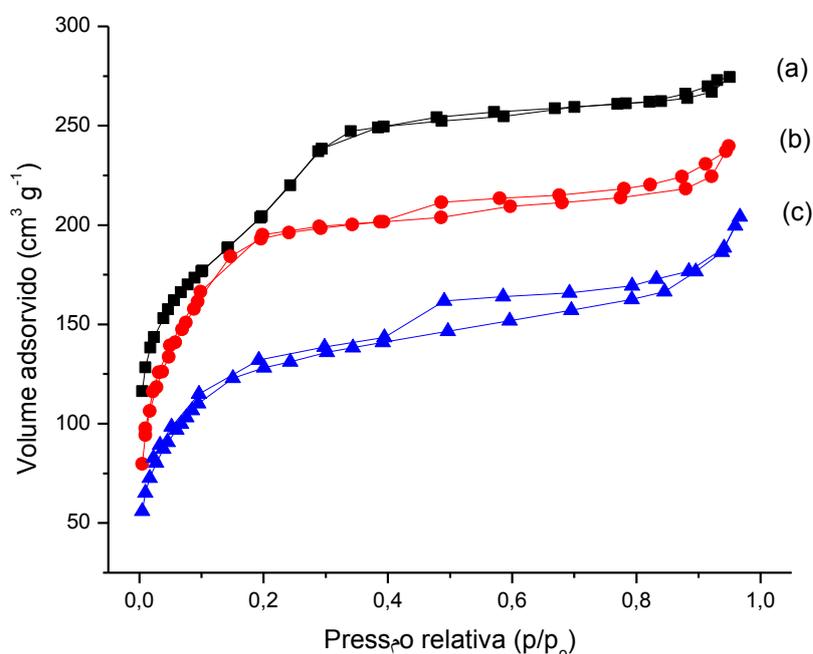


Figura 48. Isotermas de adsorção e dessorção de N_2 para (a) PSiM, (b) PSiM-COOH e (c) PSiM-COO-Ce³⁺.

Os dados de adsorção dos materiais sintetizados foram analisados de acordo com o método t-plot (Figura 49), que é o método mais adequado para tratar de materiais meso-microporosos.¹³⁸ O volume de microporo, mostrado na Tabela 8 é determinado pela extrapolação do intercepto da segunda região linear da curva.

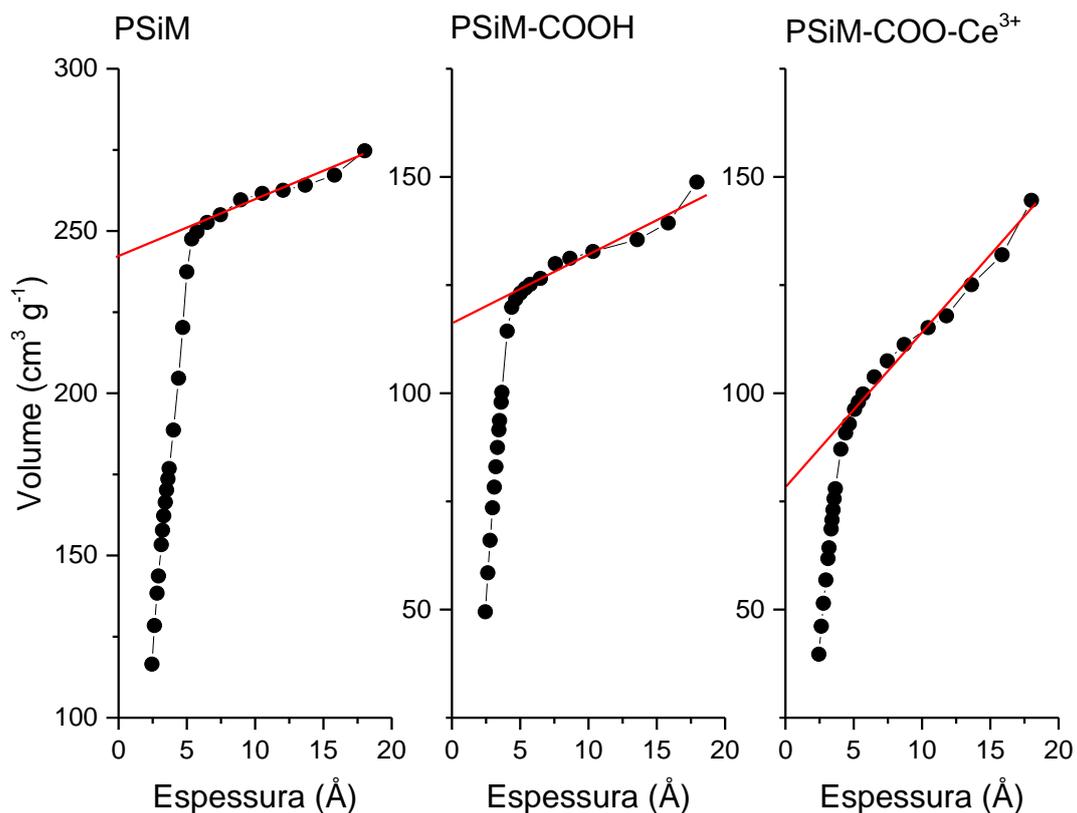


Figura 49. Aplicação do método t-plot nos dados de adsorção de PSiM, PSiM-COOH e PSiM-COO-Ce³⁺.

Tabela 8. Valores de área superficial calculados para as amostras de PSiM pelo modelo BET

Amostra	Área superficial (m²g⁻¹)	Volume de microporo (cm³ g⁻¹)
PSiM	729	0,373
PSiM-COOH	440	0,179
PSiM-COO-Ce ³⁺	329	0,128

Como visto na Tabela 8, a área superficial de PSiM é menor do que a área geralmente apresentada para materiais de estrutura ordenada.¹³⁹ Tal observação, a maior quantidade de microporos e a formação de mesoporos pequenos indicam a formação de uma estrutura com ordenamento irregular na sílica, o que também foi observado por difração de raios-X. A diminuição da área superficial e volume de microporo em PSiM-COOH e PSiM-COO-Ce³⁺ foram devidas a ocupação do espaço do poro pelo grupo orgânico inserido, bem como pela coordenação do íon Ce³⁺ no material. A otimização do processo sintético para obtenção de uma PSiM-COO-Ce³⁺ com maior área superficial, bem como a avaliação do grau de comprometimento da atividade catalítica do material frente a tais aspectos precisa ser estudada futuramente.

Cabe ressaltar que, por se tratar de materiais majoritariamente microporosos, a determinação do diâmetro de poro não foi calculada pelo método BJH,¹⁴⁰ visto que esse método é utilizado para materiais mesoporosos. A determinação do diâmetro de microporos necessita de leituras em pressões relativas menores do que as capazes de serem obtidas pelo equipamento utilizado neste trabalho. Por esse motivo, o tamanho da parede de poro, determinado pela diferença entre o parâmetro de rede a_0 e o diâmetro de poro também não foi calculado.

3.2.10 Potencial zeta e espalhamento dinâmico de luz

Os valores médios de potencial zeta, condutividade e tamanho de partícula são apresentados na Tabela 9. Observa-se que a PSiM não-modificada apresenta um potencial de -28 mV, que permanece sem mudança aparente nas PSiM-CN e PSiM-COOH. Contudo, a coordenação do íon Ce^{3+} na PSiM-COOH causa um aumento no potencial para -18 mV devido à natureza positiva desse íon.

A PSiM apresenta condutividade devido à ionização dos grupos silanóis presentes na superfície do material.¹⁴¹A condutividade diminui em PSiM-CN devido a incorporação do grupo alifático. A hidrólise do grupo ciano à ácido carboxílico aumenta a condutividade do meio porque estes podem desprotonar em água, liberando íons H_3O^+ . A coordenação do íon cério trivalente também causa aumento na condutividade.

Os resultados de DLS mostraram que as partículas de PSiM apresentaram tamanho médio de 4,2 μm . A amostra funcionalizada com grupo ciano apresentou tamanho de partícula próximo, diminuindo após a hidrólise para ácido carboxílico. A coordenação do íon Ce^{3+} a este material não modificou substancialmente o tamanho de partícula. Esses resultados estão em acordo com os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Contudo, cabe ressaltar que os tamanhos de partículas determinados por DLS são inferiores aos observados por MEV. A razão provável para tal observação foi o fato das medidas de DLS terem sido realizadas com suspensões obtidas após 5 minutos de decantação.

Tabela 9. Valores de potencial zeta, condutividade e tamanho de partícula determinados em água ultrapura para PSiM e suas formas funcionalizadas a 25 °C.

Amostra	Potencial Zeta (mV)	Condutividade ($\mu S/cm$)	Tamanho de partícula (μm)
PSiM	-28 ± 2	$5,4 \pm 0,5$	$4,2 \pm 0,1$
PSiM-CN	-27 ± 5	$4,4 \pm \pm 0,2$	$4,1 \pm 0,1$
PSiM-COOH	-25 ± 2	10 ± 4	$3,3 \pm 0,1$
PSiM-COO- Ce^{3+}	-18 ± 2	14 ± 3	$3,4 \pm 0,1$

3.3 Estudo cinético

A eficiência catalítica do material foi avaliada sobre a hidrólise de BDNPP, um substrato modelo vastamente utilizado para avaliar a eficiência de catalisadores na hidrólise de fosfodiésteres.¹⁴²⁻¹⁴⁴ A hidrólise de BDNPP ocorre com formação de um equivalente de 2,4-dinitrofenol (DNP) e um equivalente do monoéster DNPP, que por sua vez sofre hidrólise para render um segundo equivalente de DNP e fosfato inorgânico (Figura 50).

Figura 50. Reação de hidrólise de BDNPP.

A velocidade da hidrólise de BDNPP dada pela variação da concentração de BDNPP em função do tempo é expressa na seguinte equação:

$$v = -\frac{d[BDNPP]}{dt} = k[BDNPP][H_2O]$$

onde k é a constante de velocidade da reação. Visto que a hidrólise de BDNPP em DNPP é a etapa determinante da reação até pH 11, a lei da velocidade é obtida para a primeira etapa.¹¹⁰ Como a reação é feita em excesso de água, sua concentração pode ser

considerada constante durante o curso reacional, tendo-se assim uma reação de pseudo-primeira ordem representada pela seguinte equação:

$$v = -\frac{d[BDNPP]}{dt} = k_{obs} [BDNPP]$$

onde $k_{obs} = k[H_2O]$.

Em termos da formação de produtos, podemos escrever também que

$$v = \frac{1}{2} \frac{d[DNP]}{dt}.$$

Como os reagentes e produtos absorvem energia na região do UV-Vis, a espectroscopia de absorção molecular é uma técnica conveniente para acompanhar a reação em função do tempo. A concentração das espécies se relaciona com a quantidade de luz absorvida pela equação de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon bc$$

onde A e ϵ são, respectivamente, a absorbância e a absortividade molar em um dado comprimento de onda, b é o caminho ótico da cubeta e c é a concentração do analito em mol L⁻¹.

No decorrer da reação, a concentração dos reagentes diminui enquanto a concentração dos produtos aumenta. A variação é acompanhada por espectros consecutivos em diferentes intervalos de tempo, como mostrado na Figura 51 para a hidrólise de BDNPP na presença de P*Si*M-COO-Ce³⁺ (Et).

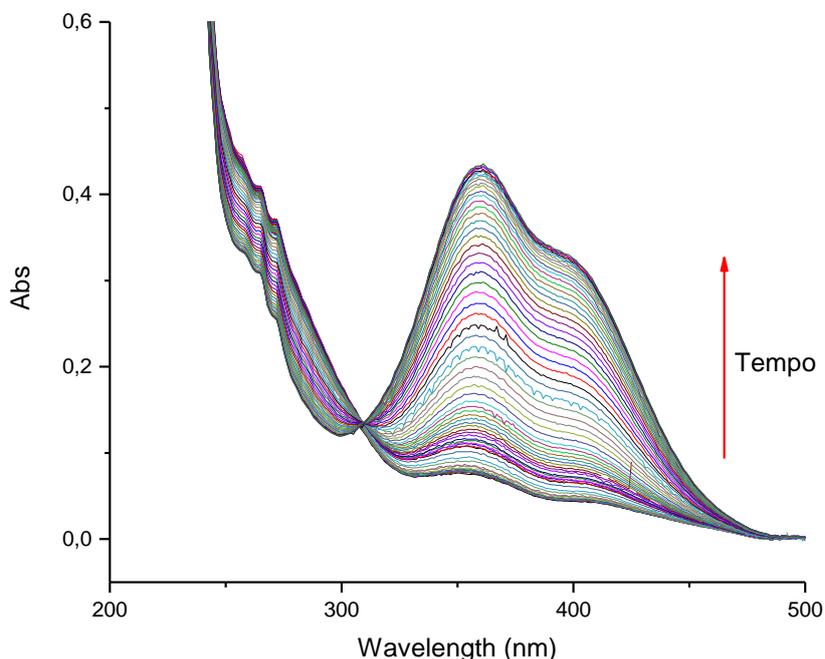


Figura 51. Espectros consecutivos obtidos durante a reação de hidrólise de BDNPP na presença de PSIM-COO-Ce³⁺(Et) em pH 8,04 a 25°C.

Como pode ser observado nos espectros acima, ocorre aumento na absorvância em $\lambda_{\text{máx}}$ 360 nm devido à formação da base conjugada de DNP, que absorve energia nesse comprimento de onda. A Figura 52 apresenta um gráfico para os valores de absorvância nesse comprimento de onda em função do tempo, que indica o aumento da concentração do produto no decorrer da reação. Um aumento gradual e constante no valor de absorção é observado até aproximadamente 800 minutos, quando ocorre um aumento considerável na velocidade da reação, cujo motivo será discutido posteriormente. Esse fenômeno ocorre para todos os materiais sintetizados. Por esse motivo, as constantes foram determinadas por velocidades iniciais, por meio da inclinação da curva até 5% de consumo de BDNPP. Como a única espécie absorvente em 360 nm é a base conjugada de DNP, temos que a velocidade pode ser expressa como uma função de sua concentração:

$$v_o = \frac{1}{2} \frac{d[DNP]}{\Delta t} = k_{obs} [BDNPP]$$

$$\frac{1}{2} \frac{\Delta A}{\epsilon b \Delta t} = k_{obs} [BDNPP]$$

$$k_{obs} = \frac{\frac{\Delta A}{\Delta t}}{2\epsilon b [BDNPP]}$$

Onde $\Delta A/\Delta t$ é a inclinação da reta até 5% de completude da reação, como mostrado na Figura 52. A absorvidade molar (ϵ) da espécie aniônica de DNP é $14700 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ em 360 nm,¹⁴⁵ o caminho ótico (b) foi 1 cm e a concentração de BDNPP foi $12,5 \mu\text{M}$.

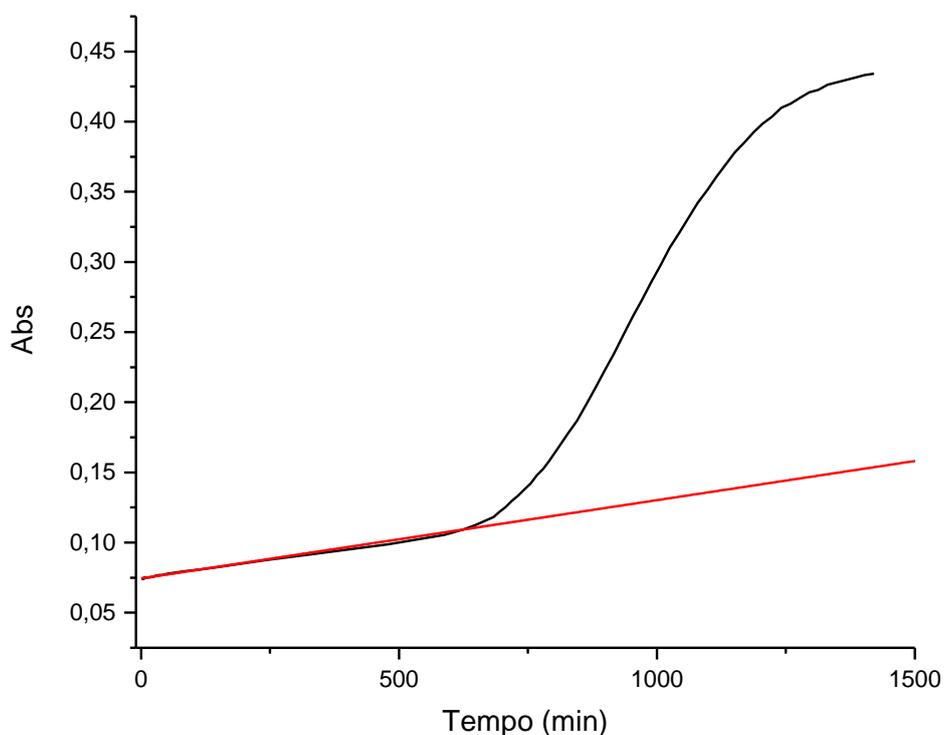


Figura 52. Cinética da hidrólise de BDNPP catalisada por PSiM-COO-Ce³⁺ (Et) em 360 nm, pH 8,04 e 25 °C. A linha vermelha é o ajuste linear utilizado para obtenção de $\Delta A/\Delta t$.

A Tabela 10 apresenta os valores das constantes observadas em pH 8,04 a 25 °C para PSiM, PSiM-COOH e PSiM-COO-Ce³⁺ em suas diferentes formas de preparo. O fator

catalítico representa a razão entre os valores de k_{obs} deste trabalho e aqueles determinados pela reação na ausência dos catalisadores nas mesmas condições.¹¹⁰

Tabela 10. Valores de constante cinética observada para a hidrólise de BDNPP não-catalisada e catalisada por PSiM, PSiM-COOH e PSiM-COO-Ce³⁺ nas suas diferentes formas de preparo, em pH 8,04 a 25°C. O fator catalítico foi calculado em relação a reação não-catalisada.¹¹⁰

Catalisador	k_{obs} ($10^{-6}s^{-1}$)	Fator catalítico
Não-catalisada	0,23	1,0
PSiM	0,20	0,9
PSiM-COOH	0,40	1,7
PSiM-COO-Ce ³⁺ (3h)	2,42	11
PSiM-COO-Ce ³⁺ (B-3h)	2,71	12
PSiM-COO-Ce ³⁺ (B-24h)	2,80	12
PSiM-COO-Ce ³⁺ (B-72h)	4,6	20
PSiM-COO-Ce ³⁺ (Et)	2,75	12
PSiM-COO-Ce ³⁺ (B-Tit)	6,15	27

Enquanto PSiM não apresenta qualquer efeito catalítico sobre a hidrólise de BDNPP, observa-se que PSiM-COOH apresenta um efeito catalítico muito pequeno comparado aos materiais coordenados com Ce³⁺, que mostram que esse íon é o principal responsável pelo efeito catalítico. Os valores similares de k_{obs} para PSiM-COO-Ce³⁺ (3h), (B-3h), (B-24h) e (Et) mostram que os diferentes métodos de coordenação não afetam substancialmente a atividade catalítica. Os materiais PSiM-COO-Ce³⁺ (B-72h) e (B-tit) apresentam valores de k_{obs} ligeiramente superiores aos demais métodos de preparação. No entanto, esse aumento na atividade foi relativamente pequeno frente aos demais métodos.

Vargas e colaboradores¹⁴⁶ obtiveram valores de k_{obs} três vezes maiores para a reação de hidrólise de BDNPP catalisada por sílica porosa modificada com grupos amino coordenados ao íon La³⁺. Esse aumento de atividade pode ser explicado devido ao seu potencial zeta positivo, o que indica uma superfície carregada positivamente. Essa carga

auxilia na atração do substrato aniônico para a superfície do material e na estabilização do estado de transição. Dessa forma, a carga negativa na superfície de PSiM-COO-Ce³⁺ repele o substrato, dificultando sua interação com os íons Ce³⁺ coordenados. Tal fato também foi observado para derivados de poliaminocarboxilato, no qual a interação de quatro ou mais grupos ácidos carboxílicos (como o EDTA) com íons lantanídeos trivalentes produzem complexos com carga negativa que apresentam pouca atividade catalítica na quebra de fosfodiésteres.⁴⁰ Por outro lado, complexos análogos neutros já se mostram bons catalisadores para a esterificação de 2-hidroxipropil(4-nitrofenol)fosfato.¹⁴⁷

3.3.1 Reuso

A reutilização do catalisador foi realizada de duas formas diferentes. Na primeira, o catalisador foi separado após cada uso, lavado e seco antes de ser utilizado novamente. Na segunda, o catalisador foi lavado para remoção de resíduos do substrato e seus produtos, sendo usado novamente sem prévia secagem.

A Figura 53 mostra a curva cinética no primeiro reuso de PSiM-COO-Ce³⁺ (3h) aplicando a primeira forma de reutilização do catalisador. Observa-se que nessas condições de reaproveitamento do catalisador há aumento de velocidade após 400 minutos, semelhante ao observado para o primeiro uso do catalisador. O ajuste linear até 5% de consumo de BDNPP é apresentado nesta figura.

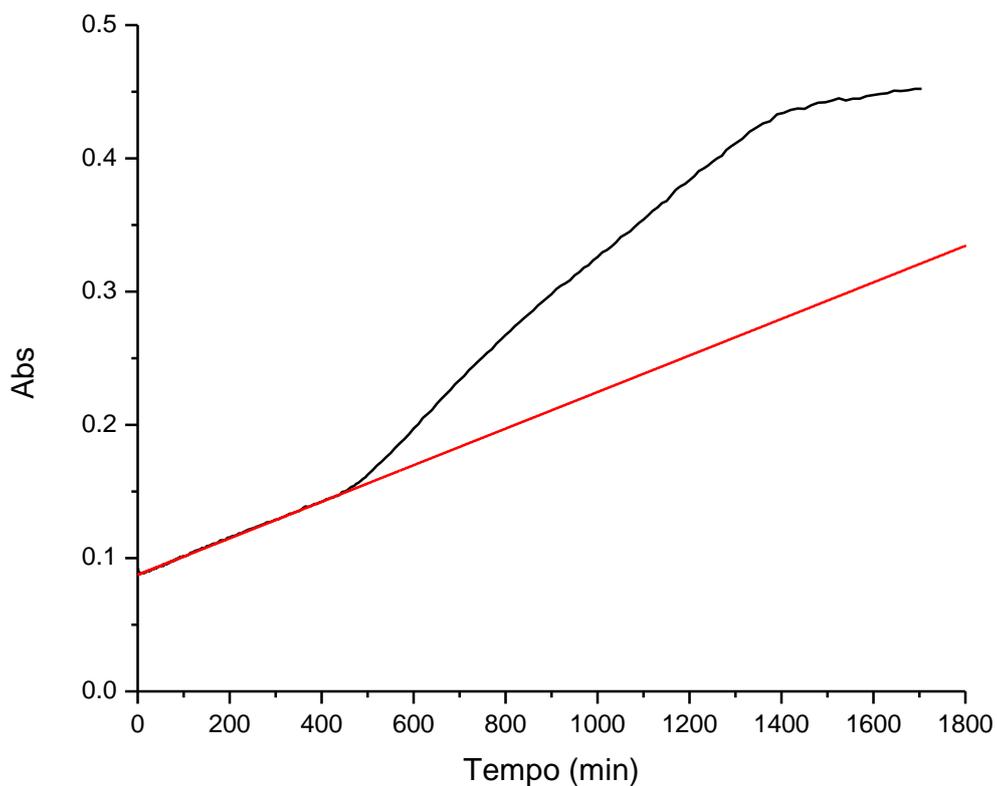


Figura 53. Cinética de reuso de PSiM-COO-Ce³⁺ (3h), após secagem prévia do material, para a hidrólise de BDNPP em 360 nm, pH 8,04 e 25 °C. A linha vermelha é o ajuste linear utilizado para obtenção de $\Delta A/\Delta t$.

A Tabela 11 apresenta os valores de constantes de velocidade observadas em pH 8,04 a 25 °C para o uso e reusos de PSiM-COO-Ce³⁺ (3h). Catalisadores heterogêneos geralmente apresentam diminuição em sua atividade a cada ciclo.⁵⁹ No entanto, se observa um aumento de duas vezes no k_{obs} em relação ao primeiro uso do catalisador.

Tabela 11. Valores de constante cinética observada para a hidrólise de BDNPP catalisada por P*SiM*-COO-Ce³⁺(3h)(uso e reusos com secagem prévia) em pH 8,04 a 25°C. O fator catalítico é calculado em relação a reação não-catalisada.¹¹⁰

Amostra	Constante (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	Fator
P <i>SiM</i> -COO-Ce ³⁺ Uso	2,42	11
P <i>SiM</i> -COO-Ce ³⁺ Reuso 1	6,25	27
P <i>SiM</i> -COO-Ce ³⁺ Reuso 2	5,95	26

Ao contrário do uso e reusos a partir do catalisador seco, uma cinética de primeira ordem sem aumento da velocidade no decorrer da reação foi observada quando o catalisador foi reutilizado sem qualquer etapa de secagem entre cada uso. A curva cinética para o primeiro reuso de P*SiM*-COO-Ce³⁺ (3h) nessas condições é apresentada na Figura 54. O mesmo efeito é observado para o reuso de P*SiM*-COO-Ce³⁺ (B-72h). O ajuste linear para o cálculo da constante de velocidade pelo método de velocidades iniciais também é mostrado na Figura 54. As constantes cinéticas observadas são apresentadas na Tabela 12.

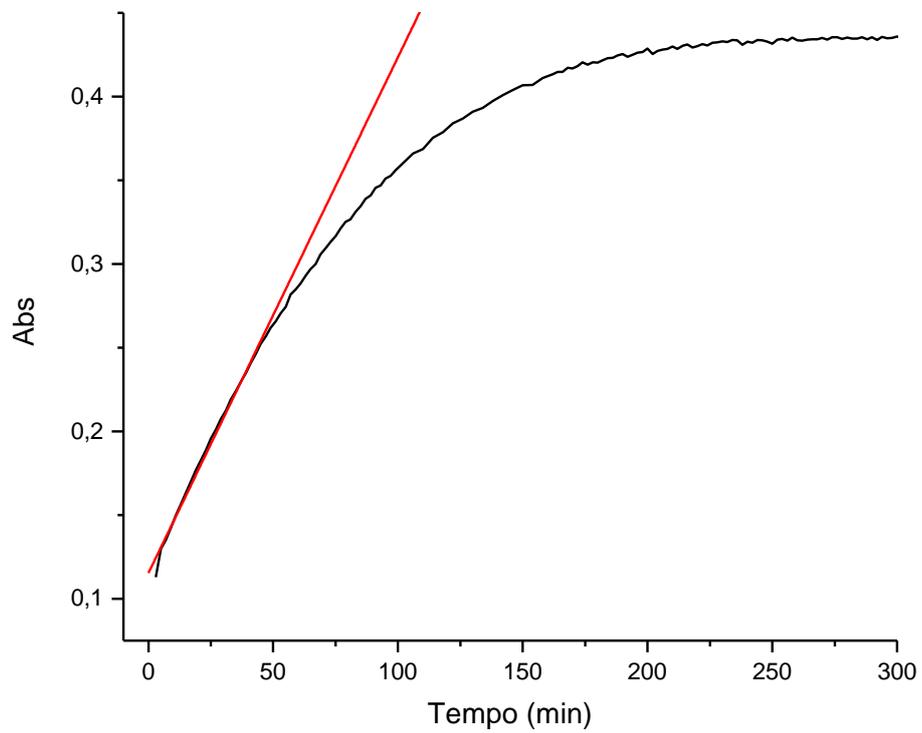


Figura 54. Cinética de reuso sem secagem prévia de PSiM-COO-Ce³⁺ (3h) para a hidrólise de BDNPP em 360 nm, pH 8,04 e 25 °C. A linha vermelha é o ajuste linear utilizado para obtenção de $\Delta A/\Delta t$.

Tabela 12. Constantes de velocidade observadas em pH 8,04 a 25°C para a hidrólise de BDNPP catalisada por PSiM-COO-Ce³⁺(3h) e (B-72h) durante o primeiro uso e após reusos subsequentes sem prévia secagem. O fator catalítico é calculado em relação a reação não-catalisada.¹¹⁰

Amostra	Constante (10 ⁻⁶ s ⁻¹)	Fator
PSiM-COO-Ce ³⁺ (3h) Uso	3,05	13
PSiM-COO-Ce ³⁺ (3h) Reuso 1	27,8	121
PSiM-COO-Ce ³⁺ (3h) Reuso 2	38,45	167
PSiM-COO-Ce ³⁺ (3h) Reuso 3	40,6	177
PSiM-COO-Ce ³⁺ (3h) Reuso 4	36,15	157
PSiM-COO-Ce ³⁺ (3h) Reuso 5	38,25	166
PSiM-COO-Ce ³⁺ (3h) Reuso 6	36,95	160
<hr style="border-top: 1px dashed black;"/>		
PSiM-COO-Ce ³⁺ (B-72h) Uso	7,3	32
PSiM-COO-Ce ³⁺ (B-72h) Reuso 1	62,3	271
PSiM-COO-Ce ³⁺ (B-72h) Reuso 2	53,2	231
PSiM-COO-Ce ³⁺ (B-72h) Reuso 3	73,7	321
PSiM-COO-Ce ³⁺ (B-72h) Reuso 4	64	278

O aumento da velocidade da reação durante o primeiro uso ocorre após o catalisador estar em contato com o meio aquoso reacional por tempo suficiente para sua hidratação. Esse aumento permanece quando o catalisador é reutilizado sem secagem prévia, visto que a água permanece nos canais dos poros do material mantendo a hidratação. Quando o catalisador é seco, o efeito de hidratação sobre a velocidade de reação é observado, confirmando que o contato do catalisador com a água é a razão para essa mudança. Bodsgarde Burstyn¹⁴⁸ observaram efeito similar, mostrando um aumento na velocidade da reação de hidrólise de BNPP após um tempo de indução de 150 horas. Esse tempo de indução diminui a cada reuso do catalisador. Esses pesquisadores atribuem o tempo de indução a solvatação do material, que apresenta natureza hidrofóbica. Estudos mais detalhados estão sendo realizados por outros membros do grupo em que este trabalho

foi conduzido. As observações do grupo sugerem que o material sofre uma transição de hidrofóbico para hidrofílico que propicia uma interação mais adequada com o substrato polar. A natureza dessa transição tem sido proposta como um efeito direto das moléculas de água sobre grupos siloxano, que são convertidos em grupos silanóis na superfície do material.¹⁴⁹

3.3.2 Perfil de pH

A hidrólise de BDNPP foi avaliada em diferentes valores de pH do meio reacional. Devido ao pK_a de 4,09 do 2,4-dinitrofenol,¹⁵⁰ os valores de ϵ variam com o pH: 2125 L mol⁻¹ cm⁻¹ em pH 3,5, 3408 L mol⁻¹ cm⁻¹ em pH 4,0, 7182 L mol⁻¹ cm⁻¹ em pH 4,5, 10078 L mol⁻¹ cm⁻¹ em pH 5, 11405 em pH 5,5, 12004 em pH 6,0 e 12100 em pH 6,5-8,5 em 400 nm.¹⁴² O perfil de pH é mostrado na Figura 55.

Observa-se uma diminuição na velocidade da reação em pH abaixo de 6,5 e uma região em que a velocidade não depende do pH acima de pH 6,5. A diminuição de k_{obs} com o aumento da acidez deve-se provavelmente a protonação do íon hidróxido coordenado ao íon cério, uma vez que a água é um nucleófilo mais fraco do que o íon hidróxido. Um mecanismo provável para a catálise é apresentado na Figura 56.

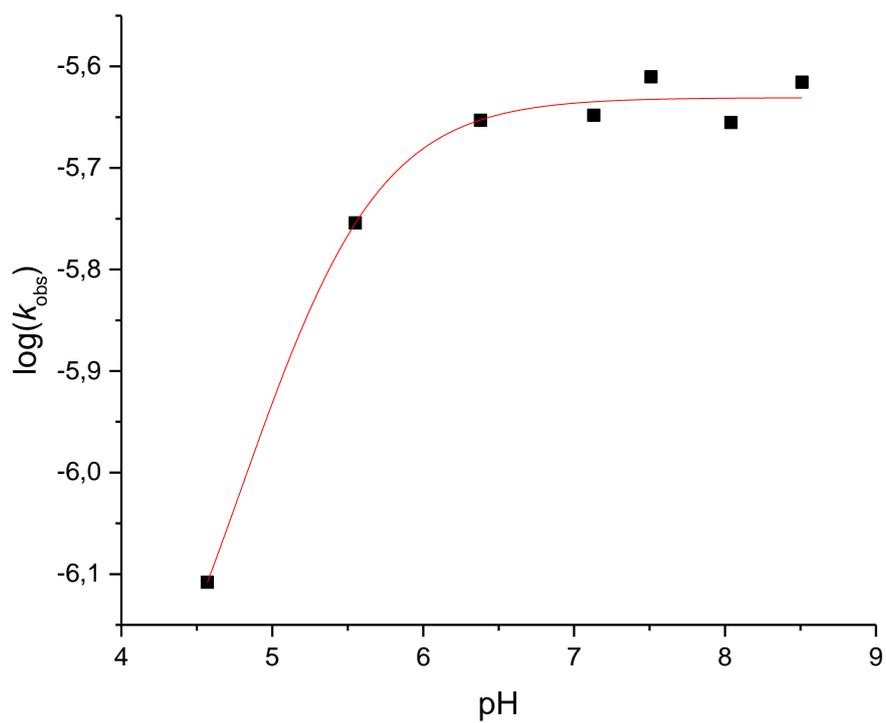


Figura 55. Perfil de pH para a hidrólise de BDNPP na presença de PSiM-COO-Ce³⁺ (3h) a 25 °C.

Figura 56. Mecanismo proposto para a hidrólise de BDNPP catalisada por PSiM-COO-Ce³⁺.

4 CONCLUSÕES

A sílica PSiM foi sintetizada, funcionalizada com grupos ácido carboxílico e coordenada com íons Ce^{3+} utilizando-se diferentes métodos de coordenação. A composição dos materiais foi comprovada por espectroscopia na região do infravermelho e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X. Obteve-se um total de 1,88 mmol g^{-1} de grupos orgânicos que se coordenam a 0,087 mmol g^{-1} de íons Ce^{3+} . Os resultados de análise elementar mostram não haver contaminação de outra fonte de matéria orgânica. Contudo, uma das formas de coordenação pela titulação dos grupos ácidos com NH_4OH apresentou camada de óxido de cério (IV). Os demais materiais não apresentaram camada de óxido de cério. Os resultados de potencial zeta indicam que os materiais sintetizados apresentam superfície com potencial negativo. Os resultados de microscopia eletrônica de varredura e transmissão mostraram que a PSiM e seus derivados são compostos de micropartículas de superfície rugosa e lamelar e apresentam uma estrutura de poros hexagonal. A distância entre o centro dos poros varia entre os materiais, sendo em média de 3,9 nm. A área superficial diminui de 729 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ para 329 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ com a funcionalização de PSiM com grupos orgânicos e coordenação com íons Ce^{3+} .

O poder catalítico dos materiais sintetizados foi avaliado sobre a hidrólise de BDNPP. PSiM e PSiM-COOH não catalisaram a reação substancialmente. Contudo, todas as amostras de PSiM-COO- Ce^{3+} apresentaram atividade catalítica sobre a hidrólise de BDNPP, acelerando a reação entre 11 e 27 vezes em pH 8,04 a 25 °C. A baixa atividade catalítica pode ser uma consequência do potencial negativo do material que repele a carga negativa do substrato. Os materiais apresentaram um aumento na hidrólise de BDNPP após aproximadamente 800 minutos de início da reação. Os resultados de reuso com secagem prévia do material mostraram aumento da constante de velocidade observada de 26 vezes, mostrando um tempo de indução com aumento da velocidade no decorrer da reação. Os reusos sem secagem prévia apresentaram aumento de até 321 vezes na constante de velocidade observada, apresentando uma cinética de primeira ordem. Esses resultados indicam que esse aumento é devido ao processo de hidratação do material.

REFERÊNCIAS

1. Nelson, D. L.; Cox, M. M., *Lehninger Principles of biochemistry*. 4 ed. ed.; W. H. Freeman: New York, 2004; p 1130.
2. Domingos, J. B.; Longhinotti, E.; Machado, V. G.; Nome, F., The chemistry of phosphate esters. *Quimica Nova* **2003**,26 (5), 745-753.
3. Kumar, S. V.; Fareedullah , M.; Sudhakar, Y.; Venkateswarlu, B.; Kumar, E. A., Current review on organophosphorus poisoning. *Archives of Applied Science Research* **2010**,2 (4), 199-215.
4. Eddleston, M.; Buckley, N. A.; Eyer, P.; Dawson, A. H., Management of acute organophosphorus pesticide poisoning. *Lancet* **2008**,371 (9612), 597-607.
5. Yang, Y. C.; Baker, J. A.; Ward, J. R., Decontamination of chemical warfare agents. *Chemical Reviews* **1992**,92 (8), 1729-1743.
6. Cowan, J. A., Chemical nucleases. *Current Opinion in Chemical Biology* **2001**,5 (6), 634-642.
7. Gao, F.; Yin, C. X.; Yang, P., Coordination chemistry mimics of miclease-activity in the hydrolytic cleavage of phosphodiester bond. *Chinese Science Bulletin* **2004**,49 (16), 1667-1680.
8. Atkins , P. W.; Shriver, D. F.; O verton, T. I.; Rourke, J. P.; Weller, M. T.; Armstrong , F. A., *Química inorgânica*. 4ed. ed.; Bookman: São Paulo, 2006.
9. Vinu, A.; Hossain, K. Z.; Ariga, K., Recent advances in functionalization of mesoporous silica. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2005**,5 (3), 347-371.
10. Bourne, N.; Williams, A., Effective charge on oxygen in phosphoryl (-PO₃-2-) group transfer from an oxygen donor. *Journal of Organic Chemistry* **1984**,49 (7), 1200-1204.
11. Machado, V. G.; Nome, F., Energy-rich phosphate compounds. *Quimica Nova* **1999**,22 (3), 351-357.
12. Giusti, L. A.; Machado, V. G., Dos compostos ricos em energia aos gases de guerra: uma revisão sobre a química dos compostos orgânicos fosfatados. *Orbital* **2009**,1 (1), 101-137.
13. Cleland, W. W.; Hengge, A. C., Enzymatic mechanisms of phosphate and sulfate transfer. *Chemical Reviews* **2006**,106 (8), 3252-3278.
14. Kramer, R., Bioinorganic models for the catalytic cooperation of metal ions and functional groups in nuclease and peptidase enzymes. *Coordination Chemistry Reviews* **1999**,182, 243-261.
15. Cox, J. R.; Ramsay, O. B., Mechanisms of nucleophilic substitution in phosphate esters. *Chemical Reviews* **1964**,64 (4), 317-352.

16. Kenner, G. W.; Mather, J., Studies on phosphorylation .14. The solvolysis by phenols of benzyl phosphates. *Journal of the Chemical Society* **1956**, (SEP), 3524-3531.
17. Noller, C. R.; Dutton, G. R., Preparation of trialkyl phosphates and their use as alkylating agents. *Journal of the American Chemical Society* **1933**,55, 424-425.
18. Toy, A. D. F., Use of trimethyl phosphate as a methylating agent. *Journal of the American Chemical Society* **1944**,66, 499.
19. Barnard, P. W.; Vernon, C. A.; Llewellyn, D. R.; Welch, V. A.; Bunton, C. A., Reactions of organic phosphates.5. Hydrolysis of triphenyl and trimethyl phosphates. *Journal of the Chemical Society* **1961**, (JUL), 2670-2676.
20. Blumenthal, E.; Herbert, J. B. M., The mechanism of the hydrolysis of trimethyl orthophosphate. *Transactions of the Faraday Society* **1945**,41 (10), 611-617.
21. Bunton, C. A.; Mhala, M. M.; Oldham, K. G.; Vernon, C. A., The reactions of organic phosphates.3. The hydrolysis of dimethyl phosphate. *Journal of the Chemical Society* **1960**, (AUG), 3293-3301.
22. Butcher, W. W.; Westheimer, F. H., The lanthanum hydroxide gel promoted hydrolysis of phosphate esters. *Journal of the American Chemical Society* **1955**,77 (9), 2420-2424.
23. Lassila, J. K.; Zalatan, J. G.; Herschlag, D., Biological Phosphoryl-Transfer Reactions: Understanding Mechanism and Catalysis. *Annual Review of Biochemistry* **2011**,80, 669-702.
24. Thatcher, G. R. J.; Kluger, R., Mechanism and catalysis of nucleophilic-substitution in phosphate-esters. *Advances in Physical Organic Chemistry* **1989**,25, 99-265.
25. Kirby, A. J.; Nome, F., Fundamentals of Phosphate Transfer. *Accounts of Chemical Research* **2015**,48 (7), 1806-1814.
26. Lad, C.; Williams, N. H.; Wolfenden, R., The rate of hydrolysis of phosphomonoester dianions and the exceptional catalytic proficiencies of protein and inositol phosphatases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **2003**,100 (10), 5607-5610.
27. Mildvan, A. S., Mechanisms of signaling and related enzymes. *Proteins-Structure Function and Genetics* **1997**,29 (4), 401-416.
28. Hegg, E. L.; Burstyn, J. N., Toward the development of metal-based synthetic nucleases and peptidases: a rationale and progress report in applying the principles of coordination chemistry. *Coordination Chemistry Reviews* **1998**,173, 133-165.
29. Williams, N. H.; Takasaki, B.; Wall, M.; Chin, J., Structure and nuclease activity of simple dinuclear metal complexes: Quantitative dissection of the role of metal ions. *Accounts of Chemical Research* **1999**,32 (6), 485-493.
30. Chin, J.; Banaszczyk, M.; Jubian, V.; Zou, X., Co(III) complex promoted hydrolysis of phosphate diesters - comparison in reactivity of rigid cis-diaquotetraazacobalt(iii) complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1989**,111 (1), 186-190.

31. Khoramdareh, Z. K.; Hosseini-Yazdi, S. A.; Spingler, B.; Khandar, A. A., Copper(II) and zinc(II) complexes of mono- and tri-linked azacrown macrocycles: Synthesis, characterization, X-ray structure, phosphodiester hydrolysis and DNA cleavage. *Inorganica Chimica Acta* **2014**, *415*, 7-13.
32. Zhao, M.; Wang, H. L.; Zhang, L.; Zhao, C. Y.; Ji, L. N.; Mao, Z. W., Unexpected phosphodiesterase activity at low pH of a dinuclear copper-beta-cyclodextrin complex. *Chemical Communications* **2011**, *47* (26), 7344-7346.
33. Wu, A. Z.; Wang, T., Synthesis, crystal structures and phosphodiesterase activities of alkoxide-bridged asymmetric dinuclear nickel(II) complexes. *Transition Metal Chemistry* **2014**, *39* (2), 205-211.
34. Koike, T.; Kimura, E., Roles of zinc(II) ion in phosphatases - a model study with zinc(II) macrocyclic polyamine complexes. *Journal of the American Chemical Society* **1991**, *113* (23), 8935-8941.
35. Subat, M.; Woinaroschy, K.; Gerstl, C.; Sarkar, B.; Kairn, W.; Konig, B., 1,4,7,10-tetraazacyclododecane metal complexes as potent promoters of phosphodiester hydrolysis under physiological conditions. *Inorganic Chemistry* **2008**, *47* (11), 4661-4668.
36. Meng, Y.; Jiang, F. B.; Hu, W.; Meng, X. G.; Yu, X. Q.; Zeng, X. C., Metallomicellar catalysis: Phosphodiester hydrolysis catalyzed by Cu(II), Zn(II), Ni(II), and Co(II) complexes of chelating pyridyl donor ligands in CTAB micellar solution. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2006**, *27* (1), 15-21.
37. Wu, A. Z.; Chen, L.; Wang, T., Phosphodiester Cleavage Promoted by an Asymmetric Dinuclear Zinc Complex: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie* **2015**, *641* (11), 1941-1947.
38. Tyler, G., Rare earth elements in soil and plant systems - A review. *Plant and Soil* **2004**, *267* (1-2), 191-206.
39. Cotton, S., *Lanthanide and Actinide Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd: West Sussex, England, 2006; p 263.
40. Franklin, S. J., Lanthanide-mediated DNA hydrolysis. *Current Opinion in Chemical Biology* **2001**, *5* (2), 201-208.
41. Lim, S.; Franklin, S. J., Lanthanide-binding peptides and the enzymes that Might Have Been. *Cellular and Molecular Life Sciences* **2004**, *61* (17), 2184-2188.
42. Bruice, T. C.; Tsubouchi, A.; Dempcy, R. O.; Olson, L. P., One- and two-metal ion catalysis of the hydrolysis of adenosine 3'-alkyl phosphate esters. Models for one- and two-metal ion catalysis of RNA hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (41), 9867-9875.
43. Komiyama, M.; Takeda, N.; Shigekawa, H., Hydrolysis of DNA and RNA by lanthanide ions: mechanistic studies leading to new applications. *Chemical Communications* **1999**, (16), 1443-1451.

44. Gomez-Tagle, P.; Yatsimirsky, A. K., Kinetics of phosphodiester hydrolysis by lanthanide ions in weakly basic solutions. *Journal of the Chemical Society-Dalton Transactions* **1998**, (18), 2957-2959.
45. Sumaoka, J.; Furuki, K.; Kojima, Y.; Shibata, M.; Hirao, K.; Takeda, N.; Komiyama, M., Active species for Ce(IV)-induced hydrolysis of phosphodiester linkage in cAMP and DNA. *Nucleosides Nucleotides & Nucleic Acids* **2006**,25 (4-6), 523-538.
46. Zhu, B.; Li, X. M.; Wu, Y. J.; Zhao, D. Q.; Ni, J. Z., Lanthanide ions for the hydrolysis of 5'-mononucleotides and 3'-mononucleotides. *Polyhedron* **1997**,16 (19), 3415-3419.
47. Torres, J.; Brusoni, M.; Peluffo, F.; Kremer, C.; Dominguez, S.; Mederos, A.; Kremer, E., Phosphodiesterolytic activity of lanthanide (III) complexes with alpha-amino acids. *Inorganica Chimica Acta* **2005**,358 (12), 3320-3328.
48. Schneider, H. J.; Yatsimirsky, A. K., The lanthanides and their interrelations with biosystems. Marcel Dekker: New York, 2003; Vol. 40, p 799.
49. Bracken, K.; Moss, R. A.; Ragnathan, K. G., Remarkably rapid cleavage of a model phosphodiester by complexed ceric ions in aqueous micellar solutions. *Journal of the American Chemical Society* **1997**,119 (39), 9323-9324.
50. Maldonado, A. L.; Yatsimirsky, A. K., Kinetics of phosphodiester cleavage by differently generated cerium(IV) hydroxo species in neutral solutions. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2005**,3 (15), 2859-2867.
51. Katada, H.; Seino, H.; Mizobe, Y.; Sumaoka, J.; Komiyama, M., Crystal structure of Ce(IV)/dipicolinate complex as catalyst for DNA hydrolysis. *Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2008**,13 (2), 249-255.
52. Igawa, T.; Sumaoka, J.; Komiyama, M., Hydrolysis of oligonucleotides by homogeneous Ce(IV)/EDTA complex. *Chemistry Letters* **2000**, (4), 356-357.
53. Sumaoka, J.; Igawa, T.; Furuki, K.; Komiyama, M., Homogeneous Ce(IV) complexes for efficient hydrolysis of plasmid DNA. *Chemistry Letters* **2000**, (1), 56-57.
54. Sumaoka, J.; Igawa, T.; Yagi, T.; Komiyama, M., Cooperation of the Ce(IV)/EDTA complex and oligoamine for prompt scission of DNA. *Chemistry Letters* **2001**, (1), 20-21.
55. Sumaoka, J.; Miyama, S.; Komiyama, M., ENORMOUS ACCELERATION BY CERIUM(IV) FOR THE HYDROLYSIS OF NUCLEOSIDE 3',5'-CYCLIC MONOPHOSPHATES AT PH 7. *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications* **1994**, (15), 1755-1756.
56. Branum, M. E.; Tipton, A. K.; Zhu, S. R.; Que, L., Double-strand hydrolysis of plasmid DNA by dicerium complexes at 37 degrees C. *Journal of the American Chemical Society* **2001**,123 (9), 1898-1904.
57. Kajimura, A.; Sumaoka, J.; Komiyama, M., DNA hydrolysis by cerium(IV)-saccharide complexes. *Carbohydrate Research* **1998**,309 (4), 345-351.

58. Behr, A.; Neubert, P., *Applied homogeneous catalysis*. Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2012; p 688.
59. Thomas, J. M.; Thomas, W. J., *Principles and practice of heterogeneous catalysis*. VCH: Weinheim, 1997; p 669.
60. Rothenberg, G., *Catalysis: Concepts and green applications*. Wiley-VCH: Weinheim, 2008.
61. Hanafy, A. I.; Lykourinou-Tibbs, V.; Bisht, K. S.; Ming, L. J., Effective heterogeneous hydrolysis of phosphodiester by pyridine-containing metallopolymers. *Inorganica Chimica Acta* **2005**, *358* (4), 1247-1252.
62. Chang, Y. C.; Chen, D. H., Highly efficient hydrolysis of phosphodiester by a copper(II)-chelated chitosan magnetic nanocarrier. *Reactive & Functional Polymers* **2009**, *69* (8), 601-605.
63. Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W., Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry* **2015**, *87* (9-10), 1051-1069.
64. Sun, B.; Zhou, G. W.; Zhang, H. J., Synthesis, functionalization, and applications of morphology-controllable silica-based nanostructures: A review. *Progress in Solid State Chemistry* **2016**, *44* (1), 1-19.
65. Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S., Ordered mesoporous molecular-sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature* **1992**, *359* (6397), 710-712.
66. Vartuli, J. C.; Schmitt, K. D.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; McCullen, S. B.; Hellring, S. D.; Beck, J. S.; Schlenker, J. L.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W., Effect of surfactant silica molar ratios on the formation of mesoporous molecular-sieves - inorganic mimicry of surfactant liquid-crystal phases and mechanistic implications. *Chemistry of Materials* **1994**, *6* (12), 2317-2326.
67. Vartuli, J. C.; Kresge, C. T.; Roth, W. J.; Schmitt, K. D.; McCullen, S. B.; Beck, J. S.; Leonowicz, M. E.; Lutner, J. D.; Sheppard, E. W., Designed synthesis of mesopore molecular-sieve systems using surfactant directing agents. *Abstracts of Papers of the American Chemical Society* **1995**, *209*, 27-PETR.
68. Hoffmann, F.; Cornelius, M.; Morell, J.; Froba, M., Silica-based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. *Angewandte Chemie-International Edition* **2006**, *45* (20), 3216-3251.
69. Liu, Z.; Sakamoto, Y.; Ohsuna, T.; Hiraga, K.; Terasaki, O.; Ko, C. H.; Shin, H. J.; Ryoo, R., TEM studies of platinum nanowires fabricated in mesoporous silica MCM-41. *Angewandte Chemie-International Edition* **2000**, *39* (17), 3107-3110.
70. Wang, H. Q.; Qian, W.; Chen, J.; Wu, Y.; Xu, X. Y.; Wang, J.; Kong, Y., Spherical V-MCM-48: the synthesis, characterization and catalytic performance in styrene oxidation. *Rsc Advances* **2014**, *4* (92), 50832-50839.

71. Lin, C. X.; Zhu, W.; Li, J.; Liu, X. Y.; Li, W. N.; Jiang, Y.; Yang, H. W.; Li, G. T., An Efficient Route to Rapidly Access Silica Materials with Differently Ordered Mesostructures through Counteranion Exchange. *Chemistry-a European Journal* **2013**, *19* (31), 10146-10149.
72. Florek, J.; Guillet-Nicolas, R.; Kleitz, F., Ordered mesoporous silica: synthesis and applications. In *Functional Materials*, Walter de Gruyter GmbH: Berlin, Germany, 2014; pp 61-100.
73. Schwanke, A.; Santos, A. d.; Santos, A. G.; Bieseki, L.; Souza, L. D.; Campos, P.; Pergher, S., *Materiais mesoporosos: um caminho acessível*. EDUFRRN: Natal, RN, 2016.
74. Wan, Y.; Zhao, D. Y., On the controllable soft-templating approach to mesoporous silicates. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (7), 2821-2860.
75. Giraldo, L. F.; Lopez, B. L.; Perez, L.; Urrego, S.; Sierra, L.; Mesa, M., Mesoporous silica applications. *Macromolecular Symposia* **2007**, *258*, 129-141.
76. Sengupta, R.; Bandyopadhyay, A.; Sabharwal, S.; Chaki, T. K.; Bhowmick, A. K., Polyamide-6,6/in situ silica hybrid nanocomposites by sol-gel technique: synthesis, characterization and properties. *Polymer* **2005**, *46* (10), 3343-3354.
77. Wen, S. P.; Liu, L.; Zhang, L. F.; Chen, Q.; Zhang, L. Q.; Fong, H., Hierarchical electrospun SiO₂ nanofibers containing SiO₂ nanoparticles with controllable surface-roughness and/or porosity. *Materials Letters* **2010**, *64* (13), 1517-1520.
78. Brinker, C. J., Hydrolysis and condensation of silicates - effects on structure. *Journal of Non-Crystalline Solids* **1988**, *100* (1-3), 31-50.
79. Vinson, P. K.; Bellare, J. R.; Davis, H. T.; Miller, W. G.; Scriven, L. E., Direct imaging of surfactant micelles, vesicles, disks, and ripple phase structures by cryo-transmission electron-microscopy. *Journal of Colloid and Interface Science* **1991**, *142* (1), 74-91.
80. Kruk, M.; Jaroniec, M.; Sayari, A., Adsorption study of surface and structural properties of MCM-41 materials of different pore sizes. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (4), 583-589.
81. Wang, J. G.; Li, F.; Zhou, H. J.; Sun, P. C.; Ding, D. T.; Chen, T. H., Silica Hollow Spheres with Ordered and Radially Oriented Amino-Functionalized Mesochannels. *Chemistry of Materials* **2009**, *21* (4), 612-620.
82. Zhang, Y.; Zhou, G. W.; Sun, B.; Zhao, M. N.; Zhang, J. Y.; Chen, F. J., A cationic-cationic co-surfactant templating route for synthesizing well-defined multilamellar vesicular silica with an adjustable number of layers. *Chemical Communications* **2014**, *50* (22), 2907-2909.
83. Wei, Y.; Li, X. M.; Zhang, R. Y.; Liu, Y.; Wang, W. X.; Ling, Y.; El-Toni, A. M.; Zhao, D. Y., Periodic Mesoporous Organosilica Nanocubes with Ultrahigh Surface Areas for Efficient CO₂ Adsorption. *Scientific Reports* **2016**, *6*, 11.
84. Vivero-Escoto, J. L.; Elnagheeb, M., Mesoporous Silica Nanoparticles Loaded with Cisplatin and Phthalocyanine for Combination Chemotherapy and Photodynamic Therapy in vitro. *Nanomaterials* **2015**, *5* (4), 2302-2316.

85. Shi, J. P.; Sun, M.; Sun, X.; Zhang, H. W., Near-infrared persistent luminescence hollow mesoporous nanospheres for drug delivery and in vivo renewable imaging. *Journal of Materials Chemistry B* **2016**, *4* (48), 7845-7851.
86. Walcarius, A.; Mercier, L., Mesoporous organosilica adsorbents: nanoengineered materials for removal of organic and inorganic pollutants. *Journal of Materials Chemistry* **2010**, *20* (22), 4478-4511.
87. Da'na, E., Adsorption of heavy metals on functionalized-mesoporous silica: A review. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**, *247*, 145-157.
88. Olkhovyk, O.; Antochshuk, V.; Jaroniec, M., Benzoylthiourea-modified MCM-48 mesoporous silica for mercury(II) adsorption from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **2004**, *236* (1-3), 69-72.
89. Bensacia, N.; Fehete, I.; Moulay, S.; Hulea, O.; Boos, A.; Garin, F., Kinetic and equilibrium studies of lead(II) adsorption from aqueous media by KIT-6 mesoporous silica functionalized with -COOH. *Comptes Rendus Chimie* **2014**, *17* (7-8), 869-880.
90. Zhang, L. X.; Yu, C. C.; Zhao, W. R.; Hua, Z. L.; Chen, H. R.; Li, L.; Shi, J. L., Preparation of multi-amine-grafted mesoporous silicas and their application to heavy metal ions adsorption. *Journal of Non-Crystalline Solids* **2007**, *353* (44-46), 4055-4061.
91. Zhu, D. Q.; Zhang, H.; Tao, Q.; Xu, Z. Y.; Zheng, S. R., SURFACE FUNCTIONALIZED MESOPOROUS SILICAS AS ADSORBENTS FOR AROMATIC CONTAMINANTS IN AQUEOUS SOLUTION. *Environmental Toxicology and Chemistry* **2009**, *28* (7), 1400-1408.
92. Liang, J.; Liang, Z. B.; Zou, R. Q.; Zhao, Y. L., Heterogeneous Catalysis in Zeolites, Mesoporous Silica, and Metal-Organic Frameworks. *Advanced Materials* **2017**, *29* (30), 21.
93. Carrillo, A. I.; Serrano, E.; Serrano-Ruiz, J. C.; Luque, R.; Garcia-Martinez, J., Helical Al- and Ce-MCM-41 materials as novel catalyst for acid and redox processes. *Applied Catalysis a-General* **2012**, *435*, 1-9.
94. Vargas, O. A. G.; Heredia, J. A. D.; Wang, J. A.; Chen, L. F.; Castellanos, A. M.; Llanos, M. E., Hydrogen production over Rh/Ce-MCM-41 catalysts via ethanol steam reforming. *International Journal of Hydrogen Energy* **2013**, *38* (32), 13914-13925.
95. Kawi, S.; Te, M., MCM-48 supported chromium catalyst for trichloroethylene oxidation. *Catalysis Today* **1998**, *44* (1-4), 101-109.
96. Grams, J.; Potrzebowska, N.; Goscianska, J.; Michalkiewicz, B.; Ruppert, A. M., Mesoporous silicas as supports for Ni catalyst used in cellulose conversion to hydrogen rich gas. *International Journal of Hydrogen Energy* **2016**, *41* (20), 8656-8667.
97. Pantazis, C. C.; Pomonis, P. J., Synthesis of highly loaded Cu/Ce mesoporous silica. Active catalyst for the simultaneous reduction of SO₂ and NO with CO. *Chemical Communications* **2006**, (12), 1268-1270.

98. Yang, X. H.; Jiang, Y. Q.; Li, Y. D.; Xu, X. Z.; Li, D. F.; Lin, K. F., Mesoporous silica beads containing active and stable tin species for the Baeyer-Villiger oxidations of cyclic ketones. *Microporous and Mesoporous Materials* **2017**,*253*, 40-48.
99. Yang, X.; Chen, D.; Liao, S. J.; Song, H. Y.; Li, Y. W.; Fu, Z. Y.; Su, Y. L., High-performance Pd-Au bimetallic catalyst with mesoporous silica nanoparticles as support and its catalysis of cinnamaldehyde hydrogenation. *Journal of Catalysis* **2012**,*291*, 36-43.
100. Perez, C.; Perez, S.; Fuentes, G. A.; Corma, A., Preparation and use of a chiral amine ruthenium hydrogenation catalyst supported on mesoporous silica. *Journal of Molecular Catalysis a-Chemical* **2003**,*197* (1-2), 275-281.
101. Bodsgard, B. R.; Clark, R. W.; Ehrbar, A. W.; Burstyn, J. N., Silica-bound copper(II) triazacyclononane as a phosphate esterase: effect of linker length and surface hydrophobicity. *Dalton Transactions* **2009**, (13), 2365-2373.
102. Bouchaud, B.; Balmain, J.; Bonnet, G.; Pedraza, F., pH-distribution of cerium species in aqueous systems. *Journal of Rare Earths* **2012**,*30* (6), 559-562.
103. Ribeiro-Santos, T. A.; Henriques, F. F.; Villarroel-Rocha, J.; de Castro, M. C. M.; Magalhaes, W. F.; Windmoller, D.; Sapag, K.; Lago, R. M.; Araujo, M. H., Hydrophobic channels produced by micelle-structured CTAB inside MCM-41 mesopores: A unique trap for the hazardous hormone ethinyl estradiol. *Chemical Engineering Journal* **2016**,*283*, 1203-1209.
104. Lusticka, I.; Vrbkova, E.; Vyskocilova, E.; Paterova, I.; Cerveny, L., Acid functionalized MCM-41 as a catalyst for the synthesis of benzal-1,1-diacetate. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis* **2013**,*108* (1), 205-212.
105. Tang, Q. L.; Xu, Y.; Wu, D.; Sun, Y. H., A study of carboxylic-modified mesoporous silica in controlled delivery for drug famotidine. *Journal of Solid State Chemistry* **2006**,*179* (5), 1513-1520.
106. Li, Y.; Yan, B., Photophysical Properties of Lanthanide Hybrids Covalently Bonded To Functionalized MCM-41 by Modified Aromatic Carboxylic Acids. *Journal of Fluorescence* **2009**,*19* (2), 191-201.
107. Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society* **1938**,*60*, 309-319.
108. Lippens, B. C.; Deboer, J. H., Studies on pore systems in catalysts .v. T method. *Journal of Catalysis* **1965**,*4* (3), 319-323.
109. Xu, R. L., Methods to resolve mobility from electrophoretic laser-light scattering measurement. *Langmuir* **1993**,*9* (11), 2955-2962.
110. Bunton, C. A.; Farber, S. J., Hydrolysis of bis(2,4-dinitrophenyl) phosphate. *Journal of Organic Chemistry* **1969**,*34* (4), 767-772.
111. Akinjokun, A. I. A.; Ojumu, T. V. O.; Ogunfowokan, A.; Okunola, Biomass, Abundant Resources for Synthesis of Mesoporous Silica Material. In *Microporous and Mesoporous Materials*, InTech: 2016; p 172.

112. Yu, X. F.; Yu, X. B.; Wu, S. J.; Liu, B.; Liu, H.; Guan, J. Q.; Kan, Q., The effect of the distance between acidic site and basic site immobilized on mesoporous solid on the activity in catalyzing aldol condensation. *Journal of Solid State Chemistry* **2011**, *184* (2), 289-295.
113. Jiang, W. Q.; Wei, H.; Li, G. Z., Synthesis and characterization of cerium-modified cubic mesoporous silica. *Rare Metals* **2011**, *30* (5), 516-521.
114. Saad, A.; Bakas, I.; Piquemal, J. Y.; Nowak, S.; Abderrabba, M.; Chehimi, M. M., Mesoporous silica/polyacrylamide composite: Preparation by UV-graft photopolymerization, characterization and use as Hg(II) adsorbent. *Applied Surface Science* **2016**, *367*, 181-189.
115. Barbosa, L. C. d. A., *Espectroscopia no infravermelho na caracterização de compostos orgânicos*. Universidade Federal de Viçosa: Viçosa, 2007.
116. Fiorilli, S.; Tallia, E.; Pontiroli, L.; Vitale-Brovarone, C.; Onida, B., Spray-dried mesoporous silica spheres functionalized with carboxylic groups. *Materials Letters* **2013**, *108*, 118-121.
117. Lin, B. J.; Liu, X. P.; Zhang, Z.; Chen, Y.; Liao, X. J.; Li, Y. Q., Pd(0)-CMC@Ce(OH)(4) organic/inorganic hybrid as highly active catalyst for the Suzuki-Miyaura reaction. *Journal of Colloid and Interface Science* **2017**, *497*, 134-143.
118. Wenqing, J.; Hong, W.; Ganzuo, L., Synthesis and characterization of cerium-modified cubic mesoporous silica. *Rare Metals* **2011**, *30* (5), 516-521.
119. Bensalem, A.; Bozonverduraz, F.; Delamar, M.; Bugli, G., Preparation and characterization of highly dispersed silica-supported ceria. *Applied Catalysis a-General* **1995**, *121* (1), 81-93.
120. Dong, H. J.; Wei, M. Y.; Li, J.; Fang, J.; Gao, L.; Li, X. X.; Xu, A. H., Catalytic performance of supported g-C₃N₄ on MCM-41 in organic dye degradation with peroxymonosulfate. *Rsc Advances* **2016**, *6* (75), 70747-70755.
121. Fang, Z.; Zhao, Y. A.; Hu, G. H.; Chen, S. L.; Li, D. W.; Shao, J. D. In *Ultraviolet laser-induced damage growth characteristic and mechanism on the surface of fused silica*, Conference on Pacific Rim Laser Damage - Optical Materials for High Power Lasers, Shanghai, PEOPLES R CHINA, May 19-22; Spie-Int Soc Optical Engineering: Shanghai, PEOPLES R CHINA, 2013.
122. Wu, F. C.; Ye, G.; Yi, R.; Sun, T. X.; Xu, C.; Chen, J., Novel polyazamacrocyclic receptor decorated core-shell superparamagnetic microspheres for selective binding and magnetic enrichment of palladium: synthesis, adsorptive behavior and coordination mechanism. *Dalton Transactions* **2016**, *45* (23), 9553-9564.
123. Kim, J. G.; Jung, E. J.; Kim, Y.; Makarov, Y.; Choi, D. J., Quality improvement of single crystal 4H SiC grown with a purified beta-SiC powder source. *Ceramics International* **2014**, *40* (3), 3953-3959.
124. Hozumi, A.; Taoda, H.; Saito, T.; Shirahata, N., Formation of aldehyde- and carboxy-terminated self-assembled monolayers on SiO₂ surfaces. *Surface and Interface Analysis* **2008**, *40* (3-4), 408-411.

125. Molina, C.; Dahmouche, K.; Hammer, P.; Bermudez, V. D. Z.; Carlos, L. D.; Ferrari, M.; Montagna, M.; Goncalves, R. R.; de Oliveira, L. F. C.; Edwards, H. G. M.; Messaddeq, Y.; Ribeiro, S. J. L., Structure and properties of Ti⁴⁺-ureasil organic-inorganic hybrids. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **2006**, *17* (3), 443-452.
126. He, R.; Li, W. M.; Deng, D. Y.; Chen, W. S.; Li, H.; Wei, C. H.; Tang, Y. W., Efficient removal of lead from highly acidic wastewater by periodic ion imprinted mesoporous SBA-15 organosilica combining metal coordination and co-condensation. *Journal of Materials Chemistry A* **2015**, *3* (18), 9789-9798.
127. Cheng, H. E.; Wang, Y. Y.; Wu, P. C.; Huang, C. H., Preparation of large-area graphene oxide sheets with a high density of carboxyl groups using O-2/H-2 low-damage plasma. *Surface & Coatings Technology* **2016**, *303*, 170-175.
128. Jing, H. J.; Jiang, Y. D.; Du, X. S.; Tai, H. L.; Xie, G. Z., Humidity sensing properties of different single-walled carbon nanotube composite films fabricated by layer-by-layer self-assembly technique. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* **2012**, *109* (1), 111-118.
129. Moulder, J. F.; Stickle, W. F.; Sobol, P. E.; Bomben, K. D., *Handbook of photoelectron spectroscopy*. Perkin-Elmer Corporation: Eden Praire, 1979.
130. Zhao, X. S.; Lu, G. Q.; Whittaker, A. K.; Millar, G. J.; Zhu, H. Y., Comprehensive study of surface chemistry of MCM-41 using Si-29 CP/MAS NMR, FTIR, pyridine-TPD, and TGA. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101* (33), 6525-6531.
131. Wan, Q.; Ramsey, C.; Baran, G., Thermal pretreatment of silica composite filler materials. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2010**, *99* (1), 237-243.
132. Bearden, J. A., X-ray wavelengths. *Reviews of Modern Physics* **1967**, *39* (1), 78-124.
133. Xie, Y. Y.; Wang, J.; Wang, M. Z.; Ge, X. W., Fabrication of fibrous amidoxime-functionalized mesoporous silica microsphere and its selectively adsorption property for Pb²⁺ in aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* **2015**, *297*, 66-73.
134. Shylesh, S.; Wagner, A.; Seifert, A.; Ernst, S.; Thiel, W. R., Cooperative Acid-Base Effects with Functionalized Mesoporous Silica Nanoparticles: Applications in Carbon-Carbon Bond-Formation Reactions. *Chemistry-a European Journal* **2009**, *15* (29), 7052-7062.
135. Meynen, V.; Cool, P.; Vansant, E. F., Verified syntheses of mesoporous materials. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *125* (3), 170-223.
136. Wang, N.; Chu, W.; Zhang, T.; Zhao, X. S., Synthesis, characterization and catalytic performances of Ce-SBA-15 supported nickel catalysts for methane dry reforming to hydrogen and syngas. *International Journal of Hydrogen Energy* **2012**, *37* (1), 19-30.
137. Hanawalt, J. D.; Rinn, H. W.; Frevel, L. K., Chemical analysis by x-ray diffraction. Classification and use of x-ray diffraction patterns. *Industrial and Engineering Chemistry , Analytical Edition* **1938**, *10*, 457-512.
138. Roth, W. J.; Gil, B.; Makowski, W.; Marszalek, B.; Eliasova, P., Layer like porous materials with hierarchical structure. *Chemical Society Reviews* **2016**, *45* (12), 3400-3438.

139. Kresge, C. T.; Roth, W. J., The discovery of mesoporous molecular sieves from the twenty year perspective. *Chemical Society Reviews* **2013**, *42* (9), 3663-3670.
140. Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., The determination of pore volume and area distributions in porous substances.1. Computations from nitrogen isotherms. *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73* (1), 373-380.
141. Pettersson, A.; Rosenholm, J. B., Streaming potential studies on the adsorption of amphoteric alkyldimethylamine and alkyldimethylphosphine oxides on mesoporous silica from aqueous solution. *Langmuir* **2002**, *18* (22), 8447-8454.
142. Muxel, A. A.; Neves, A.; Camargo, M. A.; Bortoluzzi, A. J.; Szpoganicz, B.; Castellano, E. E.; Castilho, N.; Bortolotto, T.; Terenzi, H., New La(III) Complex Immobilized on 3-Aminopropyl-Functionalized Silica as an Efficient and Reusable Catalyst for Hydrolysis of Phosphate Ester Bonds. *Inorganic Chemistry* **2014**, *53* (6), 2943-2952.
143. Mitic, N.; Smith, S. J.; Neves, A.; Guddat, L. W.; Gahan, L. R.; Schenk, G., The catalytic mechanisms of binuclear metallohydrolases. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (8), 3338-3363.
144. Longhinotti, E.; Domingos, J. B.; da Silva, P. L. F.; Szpoganicz, B.; Nome, F., Bis(2,4-dinitrophenyl) phosphate hydrolysis mediated by lanthanide ions. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2005**, *18* (2), 167-172.
145. Kirby, A. J.; Varvogli, A. G., Reactivity of phosphate esters . Monoester hydrolysis. *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89* (2), 415-423.
146. Vargas, C. A. A., Trabalho não publicado.
147. Brown, R. S.; Lu, Z. L.; Liu, C. T.; Tsang, W. Y.; Edwards, D. R.; Neverov, A. A., Dinuclear Zn(II) catalysts as biomimics of RNA and DNA phosphoryl transfer enzymes: changing the medium from water to alcohol provides enzyme-like rate enhancements. *Journal of Physical Organic Chemistry* **2010**, *23* (1), 1-15.
148. Bodsgard, B. R.; Burstyn, J. N., Silica-bound copper(II) triazacyclononane: a robust material for the heterogeneous hydrolysis of a phosphodiester. *Chemical Communications* **2001**, (7), 647-648.
149. Warring, S. L.; Beattie, D. A.; McQuillan, A. J., Surficial Siloxane-to-Silanol Interconversion during Room-Temperature Hydration/Dehydration of Amorphous Silica Films Observed by ATR-IR and TIR-Raman Spectroscopy. *Langmuir* **2016**, *32* (6), 1568-1576.
150. Kozak, A.; Czaja, M.; Makowski, M.; Jacewicz, D.; Dabrowska, A.; Chmurzynski, L., A potentiometric study of acid-base properties of the (phenol plus phenolate) systems in acetonitrile and, (acetonitrile plus cyclohexane) solvent system. *Journal of Chemical Thermodynamics* **2003**, *35* (1), 77-89.