

## **Trabalho de Conclusão de Curso**

Curso de Graduação em Física

**Aplicação da sílica mesoporosa SBA-15 e SBA-16 para adsorção e liberação controlada do fármaco curcumina: propriedades ópticas, fotofísicas e texturais**

LUCAS GARCIA CHEBAT

Orientador Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente

Rio Claro - SP

2022

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA Instituto de Geociências e  
Ciências Exatas Campus de Rio Claro

LUCAS GARCIA CHEBAT

Aplicação da sílica mesoporosa SBA-15 e SBA-16 para adsorção e liberação controlada do fármaco curcumina: propriedades ópticas, fotofísicas e texturais

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro - SP

2022

|       |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C514a | <p>Chebat, Lucas</p> <p>Aplicação da sílica mesoporosa SBA-15 e SBA-16 para adsorção e liberação controlada do fármaco curcumina: propriedades ópticas, fotofísicas e texturais / Lucas Chebat. -- Rio Claro, 2022</p> <p>38 f. : il., tabs.</p> <p>Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Física) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro</p> <p>Orientador: Fábio Simões de Vicente</p> <p>1. Física. 2. Curcumina. 3. Açafrão-da-terra. 4. Espectroscopia de emissão. 5. Fotodegradação. I. Título.</p> |
|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

LUCAS GARCIA CHEBAT

APLICAÇÃO DA SÍLICA MESOPOROSA SBA-15 E SBA-16 PARA  
ADSORÇÃO E LIBERAÇÃO CONTROLADA DO FÁRMACO  
CURCUMINA: PROPRIEDADES ÓPTICAS, FOTOFÍSICAS E  
TEXTURAIS

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas -  
Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual  
Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do  
grau de Bacharel ou Licenciado em Física.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Fábio Simões de Vicente (orientador)

Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Prof. Dr. José Dirceu Vollet Filho

Rio Claro, 07 de Janeiro de 2022.

Assinatura do(a) aluno(a)



assinatura do(a) orientador(a)



# AGRADECIMENTOS

Agradeço ao IGCE, ao Departamento de Física da Universidade Estadual Paulista em Rio Claro e todos os seus funcionários pelo trabalho realizado e pela oportunidade.

Ao meu orientador Professor Dr. Fábio Simões de Vicente, pela oportunidade, pelos ensinamentos e pela ajuda durante toda a minha graduação.

Agradeço ao Prof. José Dirceu Vollet Filho do grupo de óptica da USP São Carlos, que contribuiu de forma importante a este trabalho e à PDT Pharma, que forneceu as amostras de curcumina.

Às instituições de apoio financeiro, ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) através do Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC).

Como também à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo nº 2011/18149-5.

Um agradecimento especial à minha mãe, Claudia da Silva Garcia, e ao meu pai, Amauri Chebat, por sempre estarem comigo e me apoiarem. À minha família, meus tios, tias, primos e primas, namorada. E também aos meus amigos que sempre estão comigo.

E finalmente, ao Max Verstappen por me proporcionar momentos de descontração durante os fins de semana.

## RESUMO

As sílicas mesoporosas tipo SBA-15 e SBA-16 possuem uma grande área de superficial e uma rede de poros ordenados com estrutura hexagonal em escala nanométrica, que torna esses materiais excelentes adsorvedores de uma variedade de moléculas. Essas sílicas são inertes do ponto de vista ambiental, sendo bem tolerado por seres vivos podendo ser usadas como carreadora e/ou para liberação de fármacos adsorvidos em sua porosidade (*drug delivery*). A curcumina é um componente ativo do açafrão-da-Índia, de baixa toxicidade que apresenta propriedades bactericidas e fungicidas, e cujo efeito fotodinâmico vem sendo estudado por seu potencial para exterminar larvas de mosquito *Aedes aegypti*, transmissor da dengue. A molécula de curcumina é fotossensível, podendo sofrer fotodegradação e diminuição de sua eficácia quando exposta a luz do dia. Um dos objetivos deste trabalho é incorporar a molécula de curcumina nos poros da sílica SBA-15 e da SBA-16 para estudar o potencial de adsorção da curcumina na porosidade dessas sílicas mesoporosas. Devido à fotossensibilidade da curcumina, é de suma importância o estudo das propriedades ópticas (absorção e emissão UV-VIS) da curcumina adsorvida nas sílicas SBA-15 e na SBA-16. Do ponto de vista de caracterização da fotoestabilidade dos materiais foi estudada a fotodegradação de amostras de curcumina adsorvida em ambas as sílicas, quando expostas à luz visível. Análises de superfície (BET) realizadas nas sílicas SBA-15 e SBA-16 puras e dopadas com curcumina revelaram importantes parâmetros sobre a incorporação da curcumina na porosidade destas sílicas mesoporosas, como a formação de duas classes de poros com tamanho de poros diferentes indicando incorporação de curcumina nas paredes internas dos poros, e os resultados também mostraram que há incorporação de curcumina na área superficial externa de ambas amostras, sendo maior na superfície externa da amostra SBA15 comparada a SBA16.

Palavras-chave: sílica mesoporosa, SBA-15, SBA-16, curcumina, propriedades ópticas, análises de superfície.

# ABSTRACT

Mesoporous silicas type SBA-15 and SBA-16 have a large surface area and an ordered pore network with a hexagonal structure at the nanometer scale, which makes these materials excellent adsorbers of a variety of molecules. These silicas are inert from the environmental point of view, being well tolerated by living beings and can be used as a carrier and/or to release drugs adsorbed in their porosity (drug delivery). Curcumin is an active component of turmeric Indian Saffron, with low toxicity that has bactericidal and fungicidal properties, and whose photodynamic effect has been studied for its potential to kill *Aedes aegypti* mosquito larvae, which transmits dengue. The curcumin molecule is photosensitive and may undergo photodegradation and decrease its effectiveness when exposed to daylight. One of the objectives of this work is to incorporate the curcumin molecule into the pores of silica SBA-15 and SBA-16 to study the adsorption potential of curcumin on the porosity of these mesoporous silicas. Due to the photosensitivity of curcumin, it is extremely important to study the optical properties (UV-VIS absorption and emission) of curcumin adsorbed on SBA-15 and SBA-16 silicas. From the point of view of characterizing the photostability of the materials, the photodegradation of curcumin samples adsorbed on both mesoporous silicas, when exposed to visible light, was studied. Surface analysis (BET) performed on pure and doped SBA-15 and SBA-16 silicas with curcumin revealed important parameters on the incorporation of curcumin in the porosity of these mesoporous silicas, such as the formation of two classes of pores with different pore sizes indicating incorporation of curcumin in the internal pore walls, and the results also showed that there is incorporation of curcumin in the external surface area of both samples, being higher on the external surface of the SBA15 sample compared to SBA16.

Key words: mesoporous silica, SBA-15, SBA-16, curcumin, optical properties, surface analysis.

# SUMÁRIO

|                                                                                                                                |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO .....</b>                                                                                                     | <b>1</b>  |
| <b>2. OBJETIVOS.....</b>                                                                                                       | <b>2</b>  |
| <b>3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS PARA CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS...3</b>                                                          | <b>3</b>  |
| 3.1 Caracterização Óptica das Amostras de Sílica Incorporadas com Curcumina.....3                                              | 3         |
| 3.1.1 Medidas de emissão e absorção óptica UV-VIS.....3                                                                        | 3         |
| 3.1.2 Medidas de fotodegradação com LEDs de alta intensidade.....4                                                             | 4         |
| 3.2.1 Análises de Superfície por Adsorção de Nitrogênio.....5                                                                  | 5         |
| 3.2.2 Área superficial de BET.....7                                                                                            | 7         |
| 3.2.3 Volume e Tamanho Médio de Poros.....8                                                                                    | 8         |
| 3.2.4 Distribuição de Tamanho de Poros.....9                                                                                   | 9         |
| <b>4. MATERIAIS E METODOLOGIA.....10</b>                                                                                       | <b>10</b> |
| 4.1 – Preparação das Sílicas Mesoporosas SBA-15 e SBA-16.....10                                                                | 10        |
| 4.2 – Preparação das sílicas SBA-15 e SBA-16 com incorporação da Curcumina.....12                                              | 12        |
| <b>5. RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÕES.....13</b>                                                                         | <b>13</b> |
| 5.1 – Absorção Óptica Curcumina-Etanol.....13                                                                                  | 13        |
| 5.2 – SBA-15.....14                                                                                                            | 14        |
| 5.2.1 – Caracterização da SBA-15:Curcumina.....14                                                                              | 14        |
| 5.2.2 – Caracterização Óptica da SBA-15:Curcumina.....14                                                                       | 14        |
| 5.3 – SBA-16.....16                                                                                                            | 16        |
| 5.3.1 – Caracterização da SBA-16:Curcumina.....16                                                                              | 16        |
| 5.3.2 – Caracterização Óptica da SBA-16:Curcumina.....16                                                                       | 16        |
| 5.4 – Espectros de emissão da SBA-15 e SBA-16 incorporadas com Curcumina.....19                                                | 19        |
| 5.5 – Medidas de Fotodegradação.....20                                                                                         | 20        |
| 5.5.1 – Fotodegradação da SBA-15:Curcumina.....20                                                                              | 20        |
| 5.5.2 – Fotodegradação da SBA-16:Curcumina.....22                                                                              | 22        |
| 5.5.3 – Comparação das exponenciais de fotodegradação.....23                                                                   | 23        |
| 5.6 – Análises de Superfície por Adsorção de Nitrogênio – Propriedades Texturais da SBA-15:Curcumina e SBA-16:Curcumina.....24 | 24        |
| <b>6. CONCLUSÃO .....</b>                                                                                                      | <b>26</b> |
| <b>7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>                                                                                     | <b>27</b> |
| <b>8. APÊNDICE .....</b>                                                                                                       | <b>29</b> |
| 8.1 - Caracterização do LED 455 nm de Alta Intensidade.....29                                                                  | 29        |



## 1. INTRODUÇÃO

A curcumina é um componente ativo extraído da raiz do açafrão-da-índia, sendo um pigmento amarelo muito utilizado na indústria alimentícia e recentemente passou-se a utilizá-la na medicina, já que possui características antioxidante, anti-inflamatória e pode atuar contra o câncer [1,2]. Entretanto, a molécula da curcumina é muito sensível à luz, podendo sofrer fotodegradação rapidamente perdendo suas características. Então, para que haja a fotossensibilização da molécula, e assim ocasionar o processo de inativação fotodinâmica, é necessário que a curcumina tenha interação com luz. Então, para que haja um melhor aproveitamento das funções que a molécula de curcumina pode fornecer, aumentar sua fotoestabilidade é importante.

A sílica mesoporosa tipo SBA-15 (*Santa Barbara Amorphous*) é um material mesoporoso à base de sílica que possui alta porosidade e ordenamento hexagonal de poros, descoberto por um grupo de pesquisa da Universidade da Califórnia, diferente das sílicas descobertas pela Mobil com estrutura cúbica de poros [3]. A mesoporosidade da SBA-15 é formada via rota química de preparação usando um copolímero poli(alcalino óxido), que é composto de segmentos hidrofílicos e hidrofóbicos, sendo utilizado como direcionador de estrutura em meio ácido [4].

Materiais mesoporosos possuem grande área superficial e tamanho de poro que pode ser ajustado entre 2-30 nm, variando-se apenas as condições de síntese do material. Desse modo, espera-se um grande número de aplicações para esses materiais nas áreas de catálise, separação, adsorção e materiais avançados. [5-6]

A sílica mesoporosa SBA-15 possui uma rede hexagonal de poros bem definidos em escala nanométrica, com diâmetro de aproximadamente 8 nanômetros, que torna o material apropriado para adsorver e encapsular uma variedade de moléculas em seus poros [7,8,9]. A sílica mesoporosa SBA-16 é muito semelhante, porém possui poros expandidos via síntese química com diâmetro da ordem de 17 nm [10]. Essa capacidade de adsorção faz com que haja possibilidade de liberação controlada/lenta da molécula encapsulada. Com foco nesta aplicação de materiais mesoporosos, pode-se, por exemplo, ter controle da quantidade de curcumina encapsulada e liberada pelo material mesoporoso em um determinado meio, controlando sua exposição à luz solar, por exemplo, que é de interesse do trabalho. Visto que a molécula de curcumina, ao interagir com a luz, inicia um processo de inativação fotodinâmica [11] e este processo é eficaz na aniquilação de uma variedade de microorganismos, estuda-se seu uso para controle da proliferação de larvas do mosquito *Aedes aegypti*, que é um transmissor de doenças como dengue e febre *chikungunya*.

Assim é de interesse desse trabalho estudar a incorporação da curcumina em materiais porosos como as sílicas mesoporosas, e investigar as propriedades ópticas e propriedades

fotofísicas (fotodegradação) e propriedades texturais (porosidade, área superficial, volume de poros) das amostras de sílica mesoporosa incorporadas com curcumina. Além disso, a interação da luz com a curcumina é essencial para que haja a fotossensibilização e, por conseguinte a inativação fotodinâmica. Portanto, é importante aumentar a fotoestabilidade dessas moléculas para ampliar a viabilidade da aplicação da curcumina no controle do microorganismos.

Neste trabalho foi estudado a síntese das sílicas mesoporosas tipo SBA-15 e SBA-16 e também o encapsulamento (adsorção) de curcumina nos poros de ambas as amostras SBA-15 e SBA-16, caracterizando o material, e estudando as suas propriedades ópticas e analisando sua fotoestabilidade no tempo. Para isso, será estudada a fotodegradação da molécula de curcumina encapsulada nas sílicas mesoporosas SBA-15 e na SBA-16, expondo essas amostras à luz visível por períodos de tempo definidos e monitoraremos seus espectros de fluorescência, quantificando assim a fotodegradação no tempo. Análises de superfície (modelo de BET [15]) realizadas nas sílicas SBA-15 e SBA-16 puras e dopadas com curcumina forneceram importantes parâmetros sobre a estrutura de poros e área superficial das amostras puras e dopadas, bem como dados sobre a incorporação da curcumina na porosidade destas sílicas mesoporosas.

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo geral do trabalho é o estudo das propriedades ópticas na região visível (absorção e fluorescência), fotofísicas (fotoestabilidade e fotodegradação) e morfológicas (análises de superfície e porosidade) da curcumina incorporada em dois tipos de sílicas mesoporosas, SBA-15 e SBA-16. Realizaremos a caracterização óptica de amostras da SBA-15 e da SBA-16 incorporadas com curcumina, como também caracterizar a sua fotodegradação sob irradiação com luz azul (455 nm) utilizando um LED de alta intensidade.

Os objetivos específicos envolvem as seguintes etapas:

- a) Preparar amostras das sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16.
- b) Incorporar a curcumina nas amostras de sílica mesoporosas SBA-15 e SBA-16.
- c) Caracterizar as amostras utilizando uma técnica de análises de superfície por adsorção de nitrogênio (BET). Estudaremos também a área superficial e porosidade das amostras puras e dopadas.
- d) Realizar a caracterização óptica (absorção óptica VIS, fluorescência VIS) das amostras de SBA-15:Curcumina e SBA-16:Curcumina.
- e) Caracterizar a fotoestabilidade (fotodegradação) de amostras de SBA-15:Curcumina e de SBA-16:Curcumina por exposição à luz azul (455 nm) de alta intensidade.

### **3 – Técnicas Experimentais para Caracterização das Amostras.**

#### **3.1 – Caracterização Óptica das Amostras de Sílica Incorporadas com curcumina.**

##### **3.1.1 – Medidas de emissão e absorção óptica UV-VIS.**

Para as medidas de absorção óptica, utilizamos um espectrofotômetro de absorção óptica UV-VIS (Varian, Cary 50). Com ele podemos determinar os espectros de absorção das amostras na região do 190 nm a 1200 nm, e com essas medidas podemos determinar a concentração de curcumina em solução. Através de medidas de concentração da curcumina em solução é possível estudar a tanto a adsorção como a liberação da curcumina na matriz de SBA-15 e SBA-16.

Quando incidimos luz, não necessariamente visível, em uma molécula, ela pode absorver um quantum de energia e um de seus elétrons irá ser excitado e sairá de seu orbital, em seu estado fundamental, e irá ocupar um orbital com um nível maior de energia correspondente ao quantum de energia absorvido somado à energia do estado fundamental. O espectrofotômetro irá fazer a relação entre a energia da luz incidente com a energia absorvida pela amostra.

Medidas de fluorescência das amostras foram realizadas utilizando um espectrofotômetro de emissão UV-VIS (Varian, Cary Eclipse) determinando os espectros de emissão e excitação das amostras na faixa de 190 nm a 1100 nm. Com esse equipamento poderemos determinar os espectros de fluorescência na faixa do equipamento, e excitar a amostra com um comprimento de onda conhecido.

Essa outra técnica de medição consiste em expor uma amostra a uma energia radiante, geralmente utiliza-se a faixa do ultravioleta (~350 nm). A amostra irá absorver essa energia e acabará emitindo uma parte dessa energia na forma de luz. Podemos observar mais claramente esse processo fotoquímico, através do diagrama de Jablonski (figura 3.1).

Nesse processo fotoquímico, temos um fotossensibilizador (FS) em seu estado fundamental, que nesse trabalho é a molécula de curcumina. Ao ocorrer a incidência de luz, não necessariamente visível, esse fotossensibilizador irá absorver a energia da luz incidida e irá para um estado excitado singleto, no qual sua energia é maior. A molécula nesse estado irá decair para um estado excitado de menor energia até voltar para seu estado fundamental, esse decaimento pode ocorrer de diversos modos:

- Decaindo emitindo radiação (fluorescência);
- Reagindo quimicamente (fotoquímica);
- Perdendo essa energia na forma de calor (desativação térmica);

- Alterando os spins dos elétrons, no qual irá decair para o estado tripleto excitado (cruzamento intersistemas);

O fotossensibilizador, ao chegar no estado tripleto excitado, pode perder a energia na forma de fosforescência. Ou, ele pode reagir com moléculas nas suas proximidades e transferir elétrons (produção de radicais livres) ou transferir energia (formação de oxigênio singleto), ambos os caminhos, em contato com a célula podem levar a morte celular [12].

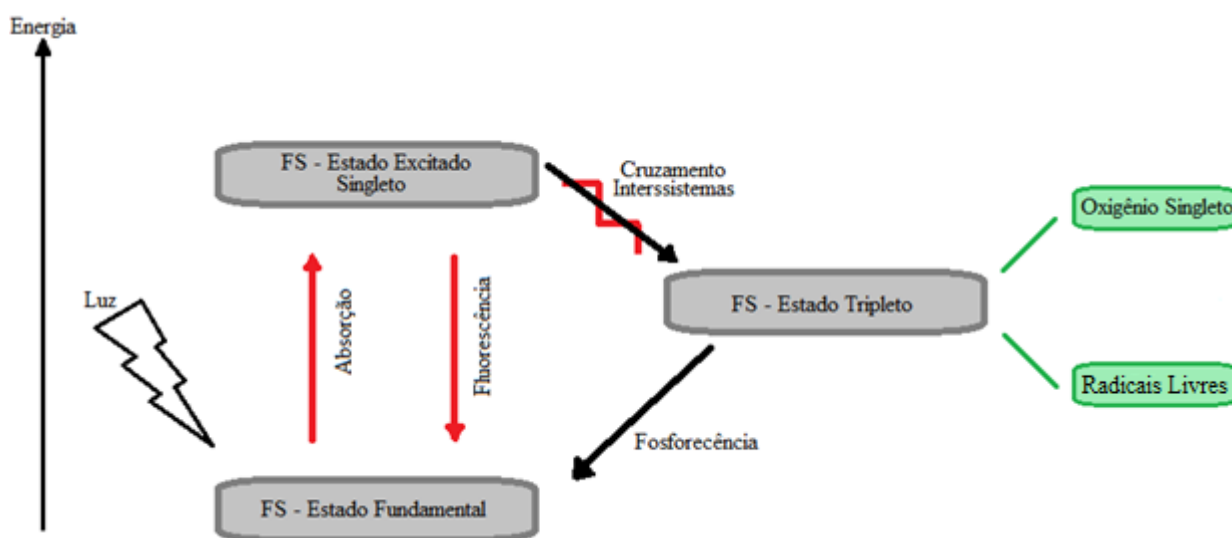


Figura 3.1– Diagrama de Jablonski.

### 3.1.2 – Medidas de fotodegradação com LEDs de alta intensidade.

Foram utilizadas fontes de LED de alta intensidade de comprimento de onda 455 nm (azul). As amostras serão expostas às radiações emitidas pelo LED (Azul), com intensidade definida e por períodos de tempos também definidos, no começo as amostras sofreram exposição de 1 minuto e conforme a molécula se degradava esse tempo foi aumentando. Portanto, as amostras foram expostas a uma fluência luminosa determinada e serão monitorados seus espectros de fluorescência. Daí, integraremos as curvas dos espectros de fluorescência a cada período de tempo, obtendo então, a fotodegradação das amostras ao longo do tempo, avaliando sua fotoestabilidade.

Para a irradiação da amostra, aplicamos 70 mA no LED configurando assim uma potência luminosa de 80 mW, a amostra que será exposta ao LED estará numa área de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup>. Conhecendo esses dados, podemos utilizar a fluência  $F$  (J/cm<sup>2</sup>) para entendermos a fotodegradação da molécula, já que:

$$F = \frac{P \times t}{A} \quad (3.1)$$

, onde P é a potência luminosa (W), t é o tempo no qual a amostra ficou exposta (s) e A é a área (cm<sup>2</sup>) que ficou exposta à luz. A caracterização do LED utilizado é apresentada no Apêndice 7.1.

### 3.2.1 – Análises de Superfície por Adsorção de Nitrogênio.

O processo de adsorção é um fenômeno físico-químico que ocorre quando há transferência de um adsorbato em uma fase fluída para uma superfície de uma fase sólida. À fase fluída damos o nome de adsorvivo e à fase sólida de adsorvente.

A técnica de adsorção de nitrogênio é utilizada para determinar a área superficial de sólidos porosos e a caracterização da estrutura de poros, tanto quanto a sua morfologia, como o seu diâmetro, volume, etc. Para isso utilizamos o nitrogênio (adsorbato) líquido há uma temperatura constante de 77 K para obtermos uma isoterma de adsorção.

Uma isoterma de adsorção é a expressão do volume de nitrogênio adsorvido  $V_{ads}$  em função da pressão relativa  $P/P_0$  onde  $P_0$  é a pressão de saturação do gás na temperatura do nitrogênio líquido. Essa isoterma irá depender da estrutura de poros, os quais são classificados em classes dependendo do seu tamanho, microporos são menores que 2 nm, mesoporosos tem entre 2 a 50 nm e os macroporosos são poros com tamanho maior que 50 nm. A forma geral da isoterma de adsorção é,

$$V_{ads} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)T \quad (3.2)$$

Para obtermos a isoterma de adsorção, nós variamos a pressão relativa, iniciando em valores baixos e aumentando até um valor próximo ao ponto de saturação, esse ponto seria quando a pressão relativa  $\frac{P}{P_0}$  fosse igual a 1.

Segundo a IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) existem quatro tipos de isotermas usualmente encontradas na caracterização de catalisadores [13,14] (Figura 3.2)

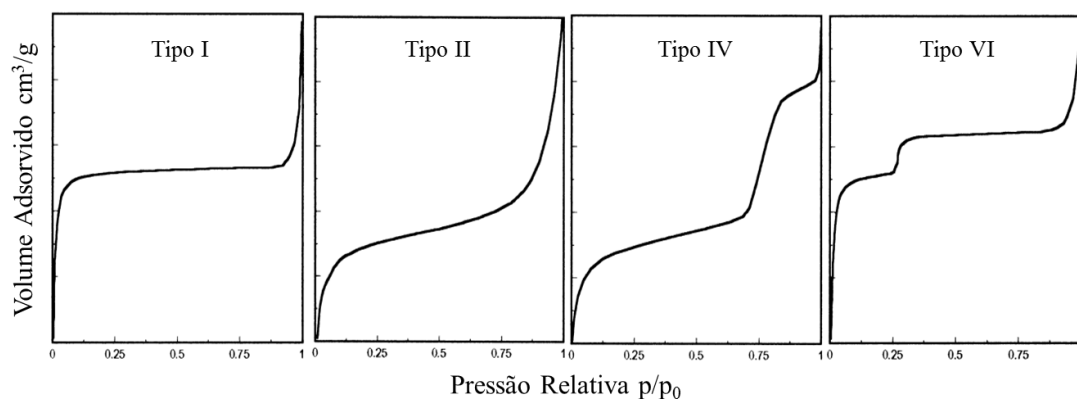


Figura 3.2 – Tipos de isotermas de adsorção encontradas comumente por adsorção de nitrogênio.

Cada tipo de isoterma da figura 3.2 descreve uma estrutura de poros, como veremos a seguir.

**Tipo I** – São sólidos microporosos. Nesse caso, a adsorção é limitada a poucas camadas moleculares. A adsorção se dá a baixas pressões relativas ( $< 0.3$ ) devido à forte interação entre a superfície de poros e o adsorbato.

**Tipo II** – Caracteriza sólidos macroporosos. Em baixas pressões prevalece a formação de monocamadas de moléculas adsorvidas. Em altas pressões prevalece a adsorção de multicamadas, o que aumentam a espessura da camada adsorvida até atingir a pressão de saturação.

**Tipo IV** – Isotherma característica de sólidos mesoporosos. Em baixas pressões relativas o processo é idêntico aos sólidos macroporosos. Em altas pressões relativas, a adsorção em mesoporos se dá com a formação de multicamada até ocorrer condensação naquela classe de poros, correspondente à pressão em questão. O volume adsorvido cresce à medida que o volume da classe de mesoporos cresce.

**Tipo VI** – Sólidos ultramicroporosos. A pressão na qual se dá a adsorção depende da interação entre a superfície do sólido e o adsorbato. Então, se o sólido é energeticamente uniforme, todo o processo ocorre a pressões bem definidas e uma isoterma graduada é esperada.

Após obter a isoterma de adsorção (aumento gradual da pressão relativa), a pressão relativa é diminuída gradualmente, obtendo assim a isoterma de dessorção. Quando as isotermas de adsorção e dessorção não coincidem, temos uma histerese. A histerese é um fenômeno que resulta da diferença entre o mecanismo de condensação e evaporação do gás adsorvido devido à diferença de raios entre a boca e o interior do poro. A forma da histerese é determinada principalmente pela geometria dos poros.

De acordo com a classificação da IUPAC, quatro tipos principais de histerese de adsorção de nitrogênio são reconhecidos [14], conforme Figura 3.3.

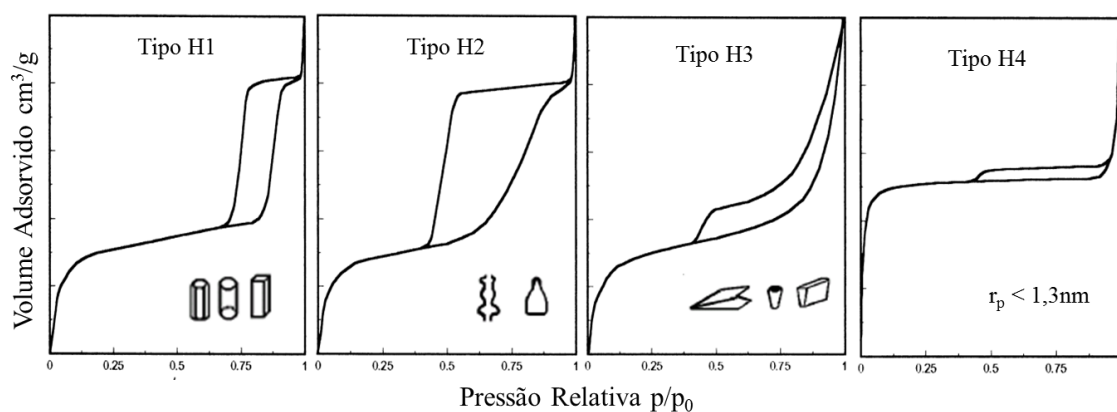


Figura 3.3 – Tipos de histerese de adsorção de nitrogênio ( $r_p$  = raio do poro).

Para cada tipo temos uma morfologia dos poros, como:

Tipo H1 – Poros são regulares, de formato cilíndrico e/ou poliédrico com extremidades abertas.

Tipo H2 – Poros cilíndricos abertos e fechados com estrangulações, resultando numa morfologia irregular do tipo garrafa.

Tipo H3 – Poros em formato de cunha, cones e/ou placas paralelas.

Tipo H4 – Ocorre em sólidos cujo raio do poro é menor que as dimensões da molécula do adsorbato. A morfologia dos poros não é definida.

### 3.2.2 – Área Superficial de BET.

O modelo BET desenvolvido por Brunauer, Emmet e Teller em 1940 [15,16] é um método para determinar a superfície específica em sólidos porosos. O modelo BET expressa o volume adsorvido  $V_{ads}$  em função da pressão relativa ( $P/P_0$ ), na região de baixas pressões ( $P/P_0 < 0.25$ ). Ele permite determinar o volume de monocamadas  $V_m$  do adsorbato e, daí, a área superficial (SBET) do sólido pela equação:

$$S_{BET} = \frac{V_M}{22414} N_a \sigma \quad (3.3)$$

onde  $N_a$  é o número de Avogadro,  $\sigma$  a área coberta por uma molécula de nitrogênio. O valor de  $\sigma$  geralmente utilizado é de  $0,162 \text{ nm}^2$  [17,18,19].

Para obter a equação BET, algumas hipóteses são propostas:

- O calor de adsorção da primeira monocamada é constante (a superfície é uniforme no que diz respeito à adsorção);
- A interação lateral entre as moléculas adsorvidas é desprezível;
- As moléculas adsorvidas podem agir como uma nova superfície de adsorção e o processo podem repetir-se;

- d) O calor de adsorção de todas as monocamadas, exceto a primeira, é igual ao calor de condensação.

Então podemos escrever a equação BET de dois parâmetros:

$$V = V_M \frac{c \frac{p}{p_0}}{(1 - \frac{p}{p_0})(1 + (c - 1)(\frac{p}{p_0}))} \quad (3.4)$$

Na equação 3.4,  $c$  está relacionado com a energia de interação entre o adsorbato e o adsorvente e a energia de condensação do gás, portanto se  $c$  for tiver um valor alto temos uma forte interação entre o adsorbato e o adsorvente. Conseguimos determinar o volume de monocamadas  $V_m$  através de um ajuste linear da equação BET na região de pressão relativa menor que 0.25, graficando  $(\frac{1}{V_{ads}})(\frac{p}{p_0} - 1)$  vs.  $\frac{p}{p_0}$ , com  $\frac{p}{p_0} < 0.25$ . Podemos ver uma ilustração de uma monocamada na Figura 3.4.

O modelo de BET possui limitações, ele descreve bem o intervalo de pressões relativas entre 0,05 a 0,35. O modelo não leva em consideração a heterogeneidade na superfície dos sólidos e nem as interações entre as moléculas adsorvidas, essas características intrínsecas à matéria acabam modificando a isoterma.

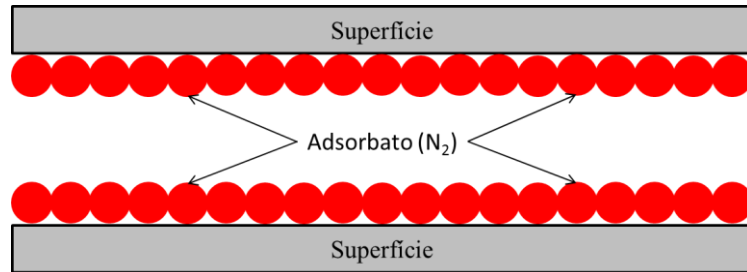


Figura 3.4 – Monocamada descrita pelo modelo BET.

### 3.2.3 – Volume de poros e Tamanho Médio de Poros.

O volume total de poros  $V_p$  por unidade de massa pode ser obtido a partir do volume total de nitrogênio adsorvido até um ponto próximo à pressão de saturação do nitrogênio na temperatura do nitrogênio líquido. O tamanho médio dos poros  $l_p$  é definido por:

$$l_p = \frac{4V_p}{S_{BET}} \quad (3.5)$$

A densidade da amostra  $\rho$  determinada segundo a condensação total de nitrogênio dentro dos poros pode ser estimada a partir do volume de poros  $V_p$  pela equação:

$$\frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_s} + V_p \quad (3.6)$$



onde  $\rho_s$  é a densidade da fase sólida, que pode ser considerada próxima ao valor da densidade da sílica fundida (2,2 g/cm<sup>3</sup>). O tamanho médio das partículas sólidas  $l_s$  é definido em analogia com o tamanho médio de poro, tal que

$$l_s = \frac{4V_s}{S_{BET}} \quad (3.7)$$

### 3.2.4 – Distribuição de Tamanho de Poros.

A equação de Kelvin estabelece as condições para a condensação de um gás dentro de um capilar de raio  $r_k$  com pressão relativa  $\frac{p}{p_0}$ . Muitos métodos, baseados nessa equação, têm sido desenvolvidos para descrever o processo de condensação capilar na adsorção. Quando há um aumento na pressão, ocorre o aumento da espessura da camada adsorvida nas paredes dos poros (multicamada). A condensação capilar ocorre dentro de um poro de raio  $r_p$  cujo espaço vazio central, que é deixado pelas camadas adsorvidas nas paredes do poro na quela pressão. Esse espaço fica restrito ao tamanho do raio Kelvin  $r_k$ , que é dado por,

$$r_k = \frac{2\gamma v_1}{RT \ln(\frac{p}{p_0})} \quad (3.8)$$

onde  $\gamma$  é a tensão superficial do líquido condensado,  $v_1$  o volume molar,  $T$  a temperatura absoluta e  $R$  é a constante dos gases.

Considerando a morfologia dos poros do material como um cilindro, permite calcularmos a contribuição da espessura  $t$  da camada adsorvida e  $r_k$  conseguimos determinar o diâmetro do poro no qual a condensação ocorre. A condição para que a condensação ocorra é

$$r_p = r_k + t \quad (3.9)$$

Para obtermos um valor para a distribuição de poros, dependemos da escolha de uma isoterma de referência, que é uma isoterma utilizada para determinarmos a dependência de  $t$  em função da pressão relativa. Contudo, uma isoterma de referência adequada para todos sólidos não existe, algumas isotermas vêm sendo propostas para diferentes classes de sólidos. A isoterma de referência que iremos usar é a de Harkins & Jura [17] obtendo então a espessura da camada adsorvida:

$$t = \left( \frac{13.99}{0.034 - \log(\frac{p}{p_0})} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.10)$$

A Figura 3.5 mostra uma ilustração da condição para que ocorra a condensação dentro de um poro cilíndrico com pressão relativa abaixo da pressão de saturação. Quando é atingido o

valor de  $r_k$  acontece condensação de nitrogênio naquela classe de poros e com o volume a mais de nitrogênio adsorvido é possível obter o gráfico de distribuição de poros.

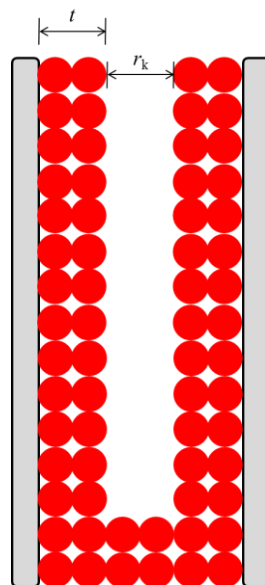


Figura 3.5 - Ilustração da condição para condensação dentro de um poro cilíndrico.

## 4. Materiais e Metodologia

### 4.1 – Preparação das Sílicas Mesoporosas SBA-15 e SBA-16.

Para a preparação da sílica mesoporosa SBA-15 utiliza-se 4,0 gramas do copolímero Pluronic P123 (Aldrich) em solução com 30 ml de  $H_2O$  e 120 ml de  $HCl$  2M. Essa solução irá ser agitada mecanicamente durante 20 horas à 35 °C até que todo material polimérico se dissolva, resultando em uma solução micelar estável.

A essa solução micelar de P123 é adicionado 9,1 ml de TEOS (Aldrich), que é a fonte sílica. Essa mistura resultante será submetida à uma agitação mecânica por 24 horas à 35 °C para hidrólise. Terminado a hidrólise, o béquer com a solução é mantido em uma mufla por 16 horas a 80 °C para envelhecimento até completa formação da sílica e separação de fases por precipitação. Nesta fase a solução torna-se leitosa indicando a formação da sílica mesoporosa.

Após essa etapa o pó de sílica mesoporosa SBA-15 decantado é separado utilizando-se uma pipeta para remover a fase líquida em excesso e seco em uma estufa. O material sólido obtido é então lavado em etanol para que haja a remoção do polímero. O processo de lavagem foi repetido por três vezes a cada 24 horas para garantir melhor remoção do material polimérico e calcinado a 2°/min até 550°C para total remoção dos polímeros.

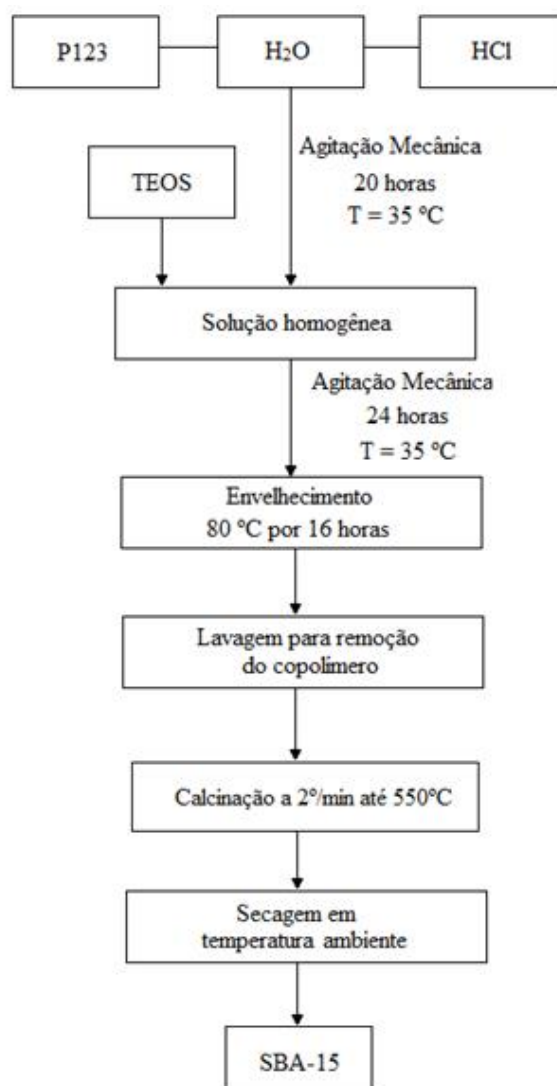


Figura 4.1 – Fluxograma da preparação da sílica mesoporosa SBA-15.

Para a preparação da sílica mesoporosa SBA-16 são realizadas algumas alterações na síntese via rota líquida com adição de alcanos como agentes expansores de poros, também podemos adicionar o  $\text{NH}_4\text{F}$ , pois em poucas quantidades, possibilita a formação de poros expandidos extremamente ordenados [10]. Então, para a síntese da SBA-16 é adicionado  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  (n-hexano) e  $\text{NH}_4\text{F}$  na solução micelar de P123. Essa solução é então agitada mecanicamente por 24 horas a uma temperatura de 15 °C, e adicionado o TEOS. Depois colocamos a solução, por 16 horas, para envelhecimento em uma mufla à 80 °C. A fase líquida é então removida com uma pipeta até que se tenha apenas a fase sólida precipitada durante o processo de envelhecimento. O material sólido é então lavado em etanol para que haja a remoção do polímero. O processo de lavagem foi repetido por três vezes a cada 24 horas para garantir melhor remoção do material polimérico e calcinado elevando 2 °C por minuto até 550 °C para total remoção dos polímeros.

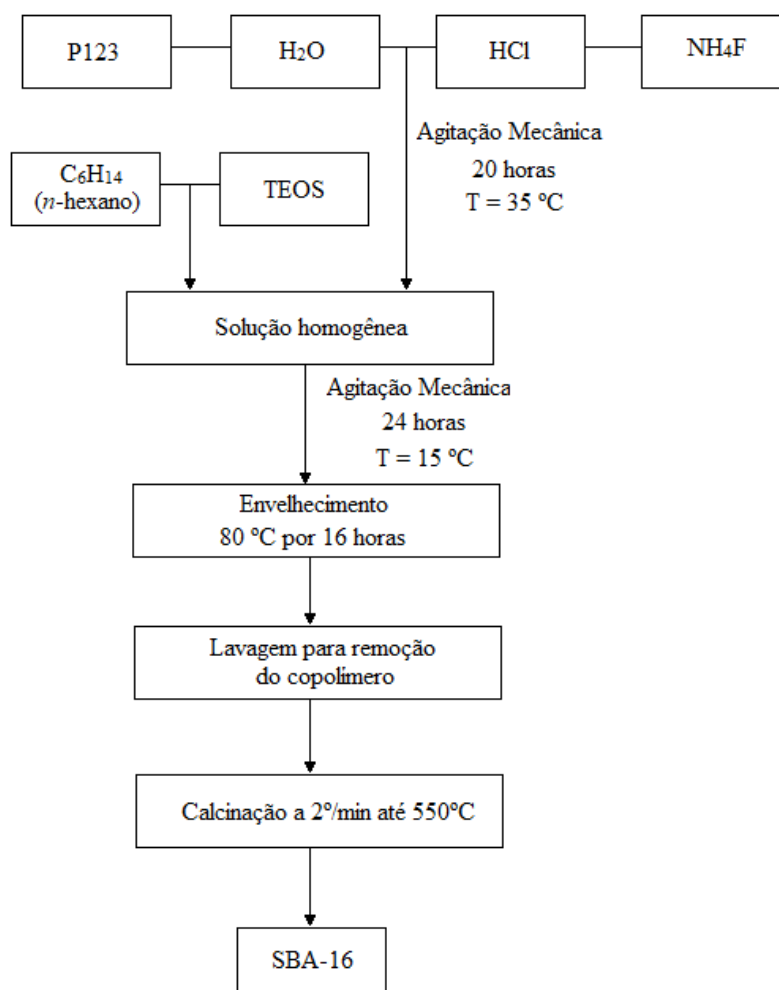


Figura 4.2 – Fluxograma da preparação da sílica mesoporosa SBA-16.

#### 4.2 – Preparação das sílicas SBA-15 e SBA-16 com incorporação da curcumina.

Para preparar as amostras de sílica mesoporosa com curcumina, utilizamos sílica mesoporosa SBA-15 e SBA-16 em pó que foram previamente preparadas para mistura com quantidades de curcumina dissolvida em etanol. Para a adsorção foi pesada uma massa de 0,5 g de sílica mesoporosa e 100 mg de curcumina sintética produzida pela PDTPharma. A curcumina foi dissolvida em etanol P.A. e esta mistura foi adicionada à sílica mesoporosa.

A mistura foi mantida em um frasco erlenmeyer fechado sob agitação mecânica por um período de 24 horas em temperatura ambiente. Após este período a amostra foi seca em estufa a 60 °C por duas semanas para evaporação completa do etanol. Finalmente obteve-se um pó homogêneo amarelo indicando a incorporação de curcumina na sílica mesoporosa. O mesmo processo foi utilizado para preparação das sílicas mesoporosas SBA-15 e SBA-16 incorporadas com curcumina.

## 5. Resultados Experimentais e Discussões.

### 5.1 – Absorção Óptica Curcumina-Etanol.

Para estudar o espectro de absorção óptica da curcumina, foi medido a absorbância deste composto diluído em etanol. A absorção óptica da solução de curcumina-etanol depende da concentração. Para este estudo foram utilizadas concentrações de 1, 5, 10, e 20  $\mu\text{g/ml}$ , conforme a figura 5.1.

Este teste nos fornece o comprimento de onda para o qual a absorção óptica da curcumina é maior na região do UV-VIS ( $\sim 450\text{ nm}$ ) e também como a absorção muda de acordo com a concentração. Este resultado será utilizado para realizar testes de fotodegradação sob irradiação com luz nas regiões de absorção da molécula.

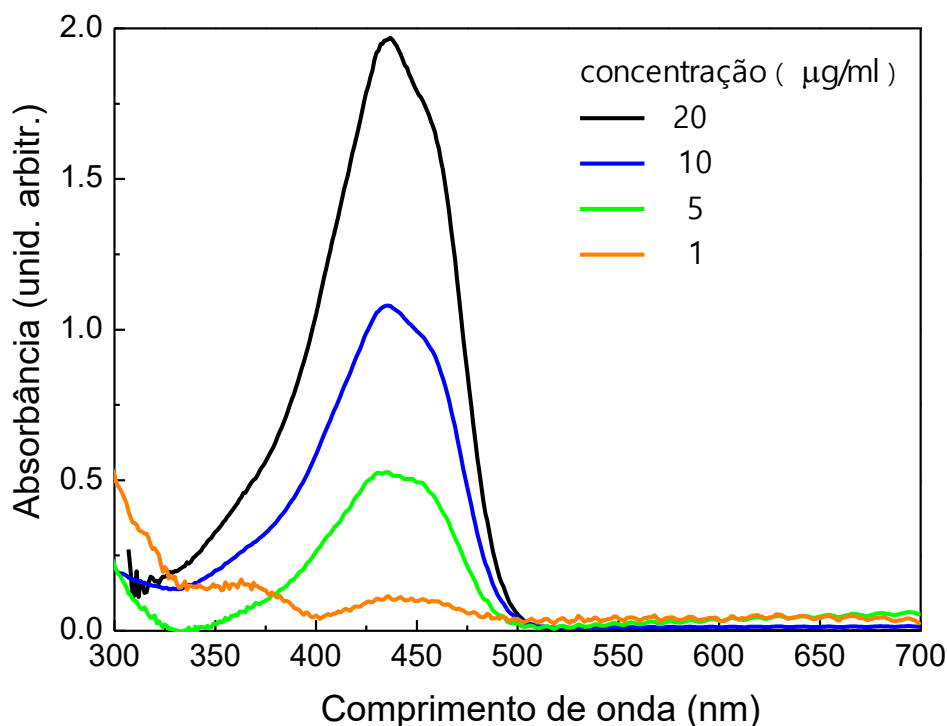


Figura 5.1- Espectro de absorção óptica da solução de curcumina em etanol para diferentes concentrações.

Importante destacar que a curcumina apresenta absorção em torno de 350-380 nm e uma banda intensa em torno de 450 nm e outra banda menos intensa em 460 nm.

## 5.2 – SBA-15

### 5.2.1 – Caracterização da SBA-15:Curcumina

### 5.2.2 – Caracterização Óptica da SBA-15:Curcumina

Para estudar a fotodegradação da amostra SBA15-Curcumina foram feitas medições dos espectros de excitação e emissão das amostras em pó. Primeiro as medidas de emissão foram feitas em comprimento de onda de excitação 350 nm, como mostra a figura 5.2.

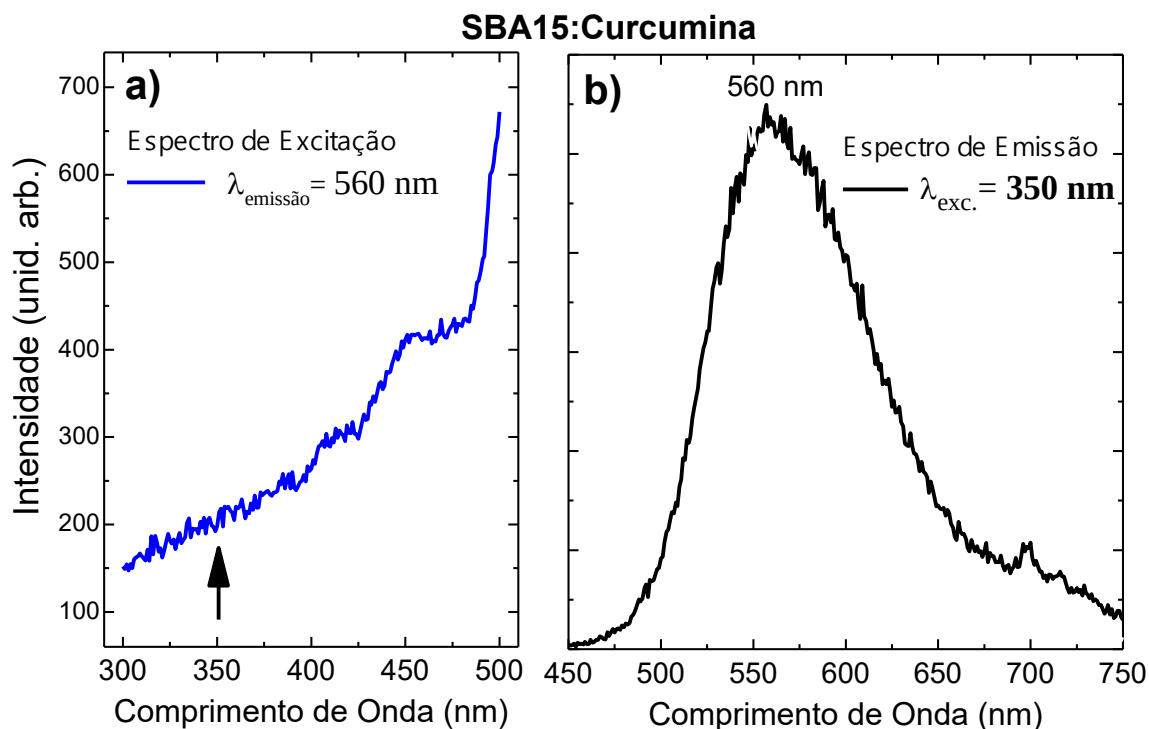


Figura 5.2 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) da SBA15:Curcumina com comprimento de onda de excitação de 350 nm (indicado pela seta).

O espectro de excitação (fig. 5.2-a) da amostra medido no comprimento de onda de emissão máximo (560 nm) mostra intensidade crescente com excitação de 300 até 500 nm com uma banda destacada em 450 nm que coincide com a absorção óptica da curcumina. O aumento em 500 nm ocorre pelo fato de estarmos chegando próximo ao comprimento de onda em que está sendo medida a excitação.

O espectro de emissão com a excitação em 350 nm (fig. 5.2-b) apresenta uma banda de fluorescência de 450 a 750 nm com intensidade máxima por volta de 560 nm. Essa intensidade máxima é o comprimento de onda na qual a curcumina emite radiação, então ao ser excitada a curcumina emite radiação na faixa do visível, entre o verde e o amarelo.

A figura 5.3 apresenta os espectros de excitação e emissão da SBA15:Curcumina com comprimento de onda de excitação de 450 nm.

O espectro de emissão com excitação em 450 nm (fig. 5.3-b) apresenta uma banda de fluorescência de 450 a 750 nm com intensidade máxima com comprimento de onda 550 nm.

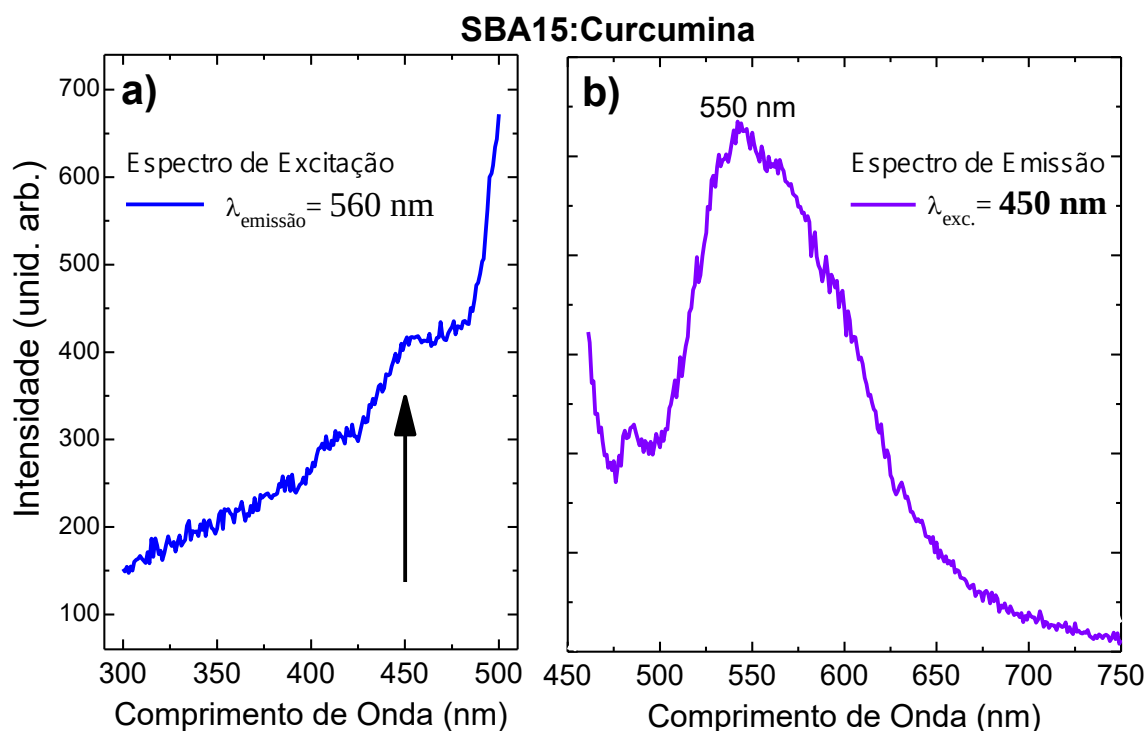


Figura 5.3 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) da SBA15:Curcumina com comprimento de onda de excitação de 450 nm (indicado pela seta).

Como temos dois espectros de emissão, um utilizando um comprimento de onda de excitação de 350 nm e outro de 450 nm, podemos fazer uma comparação entre os espectros de emissão, apresentado na Figura 5.4.

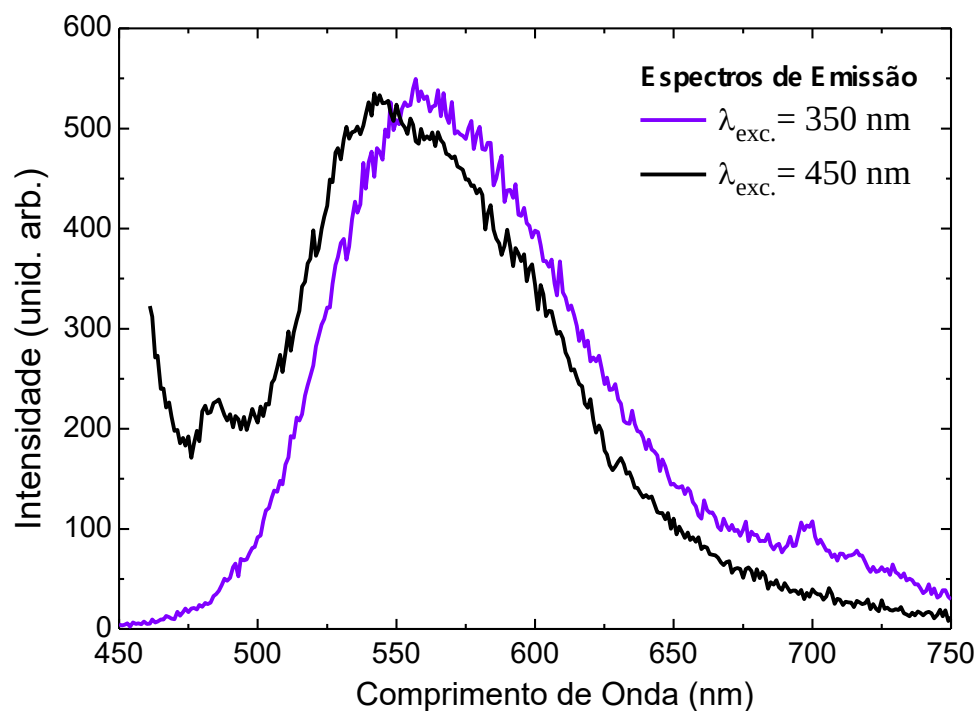


Figura 5.4 - Comparação dos espectros de emissão normalizados da SBA15:Curcumina com excitação em 350 nm e 450 nm.

Vemos que ao excitarmos a amostra com um comprimento de onda de 450 nm, temos um deslocamento do pico para a esquerda. Para a excitação em 450 nm, temos um pico por volta do comprimento de onda de 550 nm, já para a excitação em 350 nm, temos o pico por volta de 560 nm.

### 5.3 – SBA-16

#### 5.3.1 – Caracterização da SBA-16:Curcumina

#### 5.3.2 – Caracterização Óptica da SBA-16:Curcumina

Agora para estudar a fotodegradação da amostra SBA16:Curcumina foram feitas medições dos espectros de emissão e excitação destas amostras em pó. Assim como na SBA15:Curcumina, primeiramente as medidas de emissão foram feitas com comprimento de onda de excitação 350 nm (Figura 5.5).



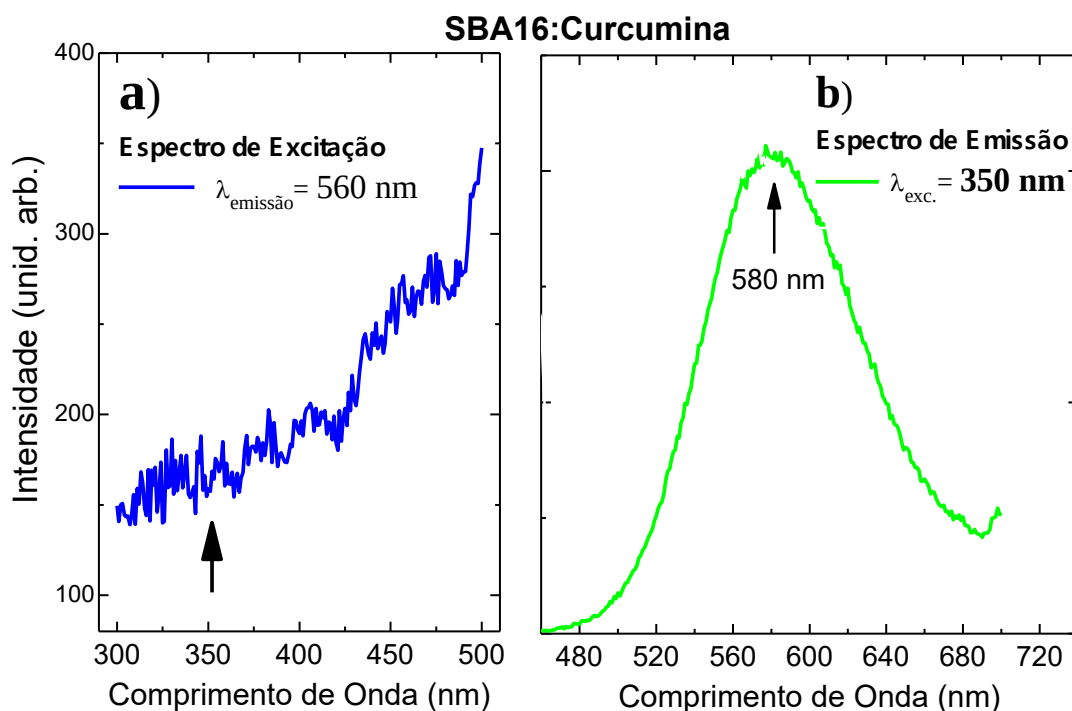


Figura 5.5 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) da SBA16:Curcumin com comprimento de onda de excitação de 350 nm (indicado pela seta).

Diferentemente da SBA15:Curcumin, o espectro de emissão da SBA16:Curcumin está centrado por volta do comprimento de onda de 580 nm (fig. 5.5-a).

O espectro de excitação (fig. 5.5-a) da amostra medido no comprimento de onda de emissão máximo (580 nm) mostra intensidade crescente com excitação de 300 até 500 nm com uma banda destacada em 450 nm que coincide com a absorção óptica da molécula de curcumin. O aumento em 500 nm ocorre pelo fato de estarmos chegando próximo ao comprimento de onda em que está sendo medida a excitação.

A figura 5.6 apresenta os espectros de excitação e emissão da SBA16:Curcumin com comprimento de onda de excitação de 450 nm.

O espectro de emissão com excitação em 450 nm (fig. 5.3-b) apresenta uma banda de fluorescência de 450 a 750 nm com intensidade máxima com comprimento de onda 570 nm. Já a SBA16:Curcumin emite radiação também visível, porém amarela.

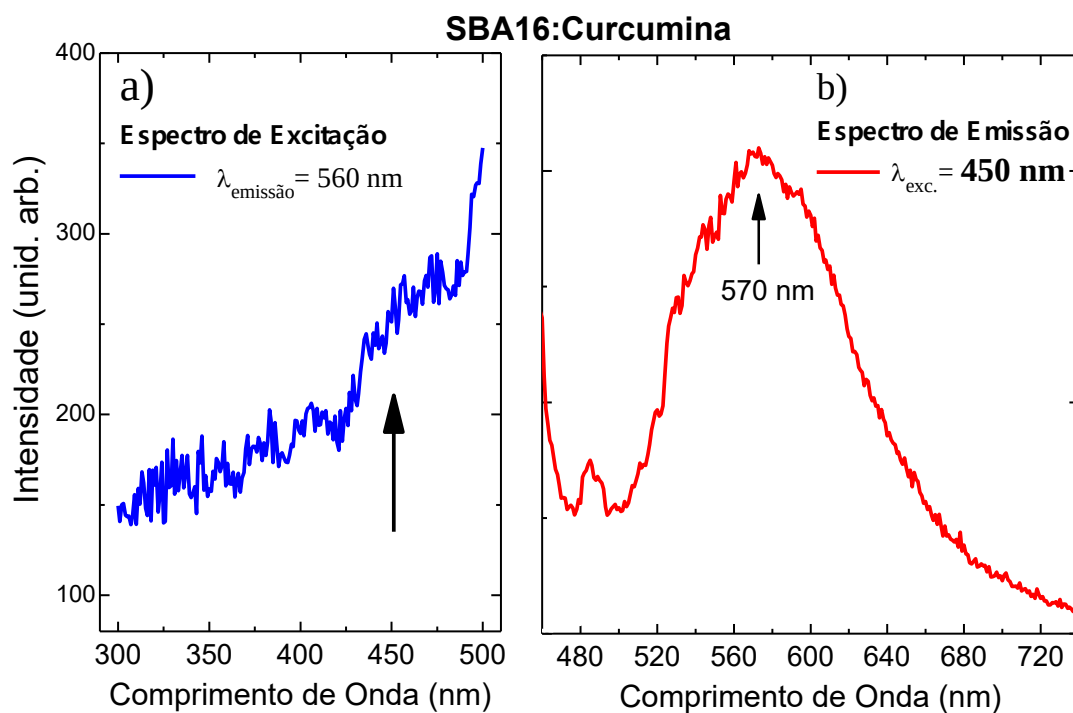


Figura 5.6 - Espectros de excitação (a) e emissão (b) da SBA16:Curcumina com comprimento de onda de excitação de 450 nm (indicado pela seta).

Como temos dois espectros de emissão da SBA16:Curcumina, um utilizando um comprimento de onda de excitação de 350 nm e outro de 450 nm, podemos fazer uma comparação entre os espectros de emissão, apresentado na Figura 5.7. Plotando os dois espectros de emissão obtidos juntos, obtemos o gráfico a seguir (Figura 5.7).

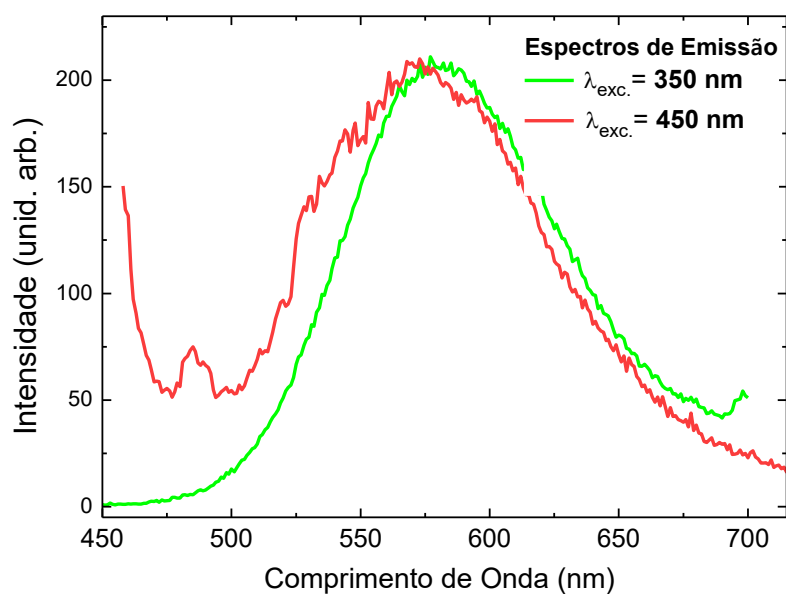


Figura 5.7 – Comparação dos espectros de emissão da SBA16:Curcumina com excitação em 350 nm e 450 nm.

Da mesma forma ao observado para a da SBA-15:Curcumina, o pico de emissão da amostra SBA16:Curcumina desloca em torno de 10 nm, utilizando excitação em 350 e 450 nm.

Para a excitação em 450 nm, temos um pico por volta do comprimento de onda de 570 nm, já para a excitação em 350 nm, temos o pico por volta de 580 nm.

#### 5.4 – Espectros de emissão da SBA-15 e SBA-16 incorporadas com curcumina.

Podemos fazer a comparação dos espectros de emissão das duas amostras (Fig. 5.8), para cada comprimento de onda de excitação previamente apresentados.

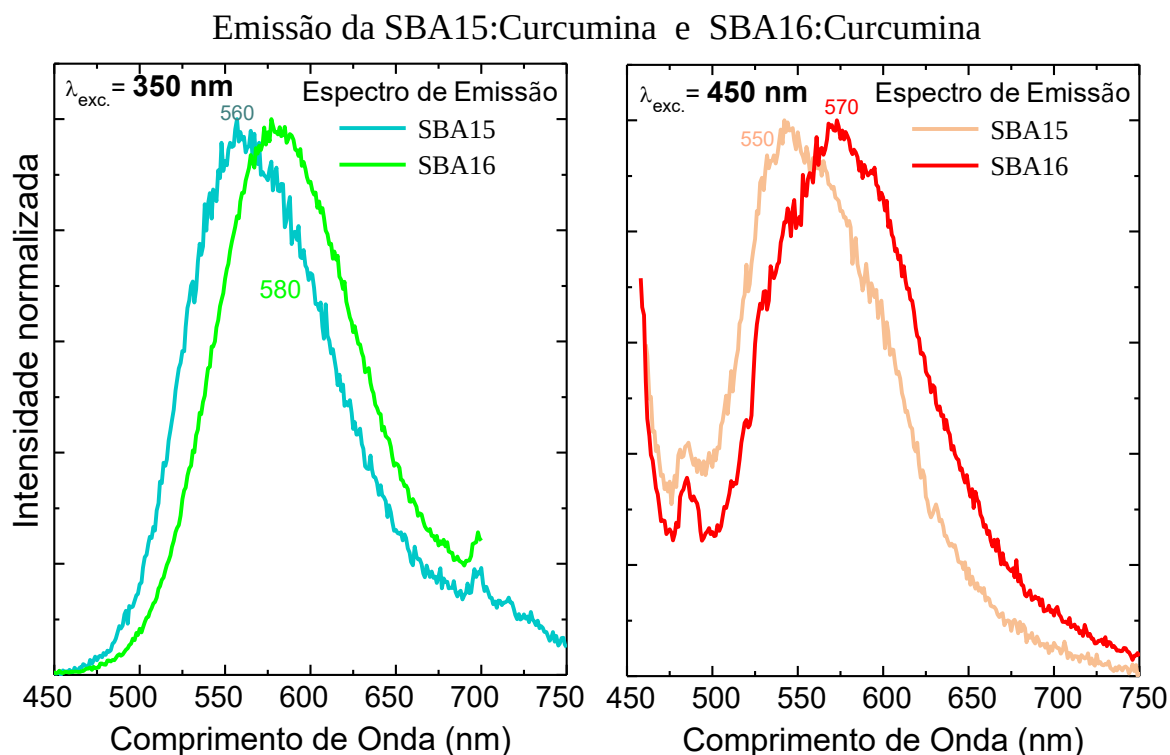


Figura 5.8 – Comparação entre os espectros de emissão da SBA15:Curcumina e SBA16:Curcumina.

Observando visualmente as amostras, vemos que enquanto a amostra de SBA-15:Curcumina tem uma coloração mais amarelada a SBA-16:Curcumina é mais alaranjada. Portanto, o comprimento de onda absorvido pela SBA-15 é diferente do comprimento de onda absorvido pela amostra de SBA-16. Ao excitarmos essas amostras, observamos que a amostra de SBA-15 emite espectros deslocados para menor comprimento de onda, enquanto a de SBA-16

emite uma luz amarelada (maiores comprimentos de onda). Podemos observar esse resultado nos espectros de fluorescência apresentados na Figura 5.8.

Os espectros de emissão da SBA-15:Curcumina tem o seu pico em comprimentos de onda menores do que a SBA-16:Curcumina. Para  $\lambda_{exc}$  de 350 nm, o pico da SBA-15:Curcumina se dá em 560 nm, já para a SBA-16:Curcumina temos o pico em 580 nm. Para a SBA-15, temos emissão em comprimento de onda centrados por volta de 550-560 nm que no espectro visível corresponde à cor verde (500 a 565 nm), já para a SBA-16 temos 570-580 nm que no espectro visível corresponde à cor amarela (570 a 590 nm).

## 5.5 – Medidas de Fotodegradação

### 5.5.1 – SBA-15:Curcumina

Para fazer as medidas de fotodegradação foi aplicada uma corrente de 70 mA no led azul de 450 nm (apêndice 7.1). Considerando a área efetiva iluminada pelo led na amostra de 1 cm<sup>2</sup>, temos uma potência luminosa efetiva de 80 mW que foi aplicada sobre a superfície da amostra estudada. Então, temos uma irradiação com intensidade de 80 mW/cm<sup>2</sup>.

Dessa forma inicialmente foi medido o espectro de emissão da amostra, utilizando comprimento de onda de excitação em 450 nm, para a SBA-15:Curcumina. Após isso, a amostra foi exposta ao led azul por 1 minuto e logo após medido a emissão novamente para quantificar a fotodegradação, por medida da intensidade da emissão da amostra. A fotodegradação é proporcional ao decréscimo na intensidade de emissão da amostra após irradiação com o led azul. Esse processo foi repetido em função do tempo de exposição ao led até termos valores de emissão que começaram a ficar muito próximos, conforme Figura 5.9.

Para podermos compreender como se comporta a degradação das moléculas de curcumina na amostra sob irradiação com led azul, e para esta análise, foi integrada a área de cada espectro obtido e calculada a fluência entregue na amostra para cada curva da Figura 5.9.

Para irradiação das amostras a potência do Led foi configurada em 80 mW iluminando uma área de aproximadamente 1 cm<sup>2</sup> da amostra. A fluência é calculada como a potência luminosa vezes o tempo de irradiação dividido pela área iluminada. Com esses valores, foi construído um gráfico da intensidade de emissão integrada das amostras após irradiação com o led (área sob a curva de emissão) em função da fluência luminosa (Figura 5.10).

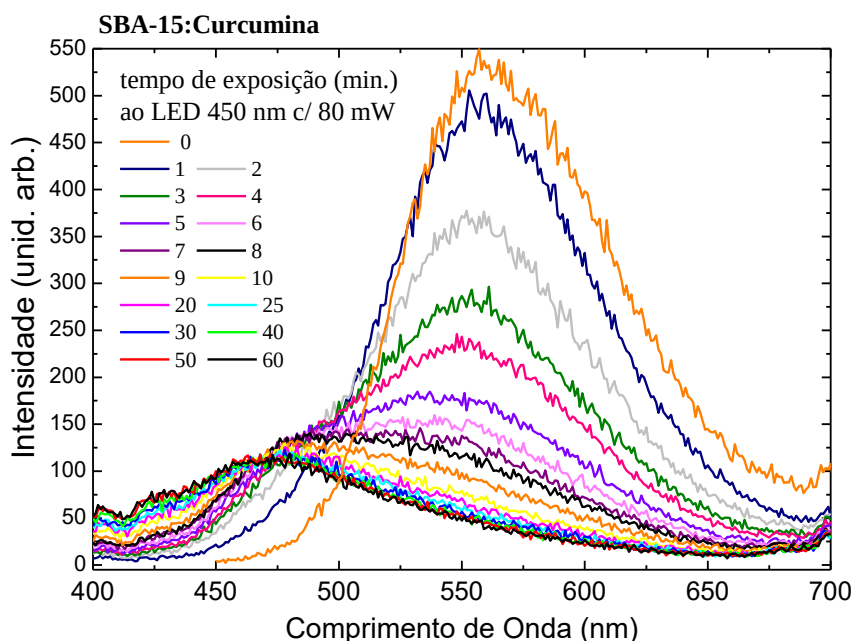


Figura 5.9 – Espectros de emissão da amostra da amostra SBA-15:Curcumina irradiada com led azul (455 nm) indicando o processo de fotodegradação.

Podemos ver que a curva obtida a partir dos dados experimentais tem comportamento de um decaimento exponencial. Um ajuste de uma exponencial permite obter a equação exponencial que descreve como a amostra, SBA15-Curcumina, se degrada em função da intensidade e do tempo de exposição à luz, como mostra a Figura 5.10. A equação utilizada para realizar o ajuste exponencial foi a Equação 5.1.

$$y = A_1 e^{-\frac{x}{t_1}} + y_0 \quad (5.1)$$

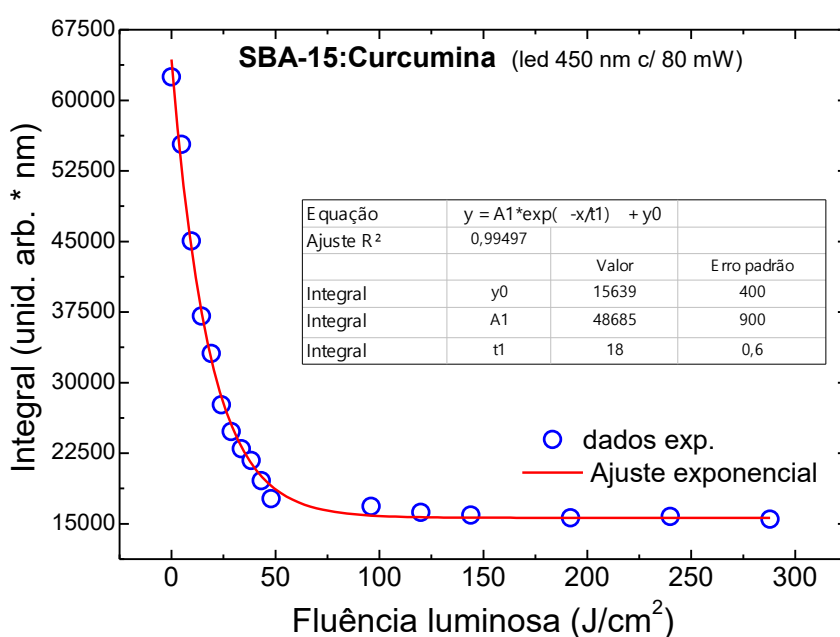


Figura 5.10 – Ajuste exponencial sobre os dados experimentais de fotodegradação da amostra SBA-15:Curcumina.

### 5.5.2 – SBA-16:Curcumina

Para realizar as medidas de fotodegradação da amostra de SBA-16:Curcumina, foram utilizados os mesmos parâmetros da amostra de SBA-15:Curcumina, uma corrente elétrica de 70 mA produzindo uma potência luminosa de 80 mW. Portanto, estudamos o mesmo processo tanto na SBA-15:Curcumina quanto na SBA-16:Curcumina (Figura 5.11). Seguem resultados obtidos.

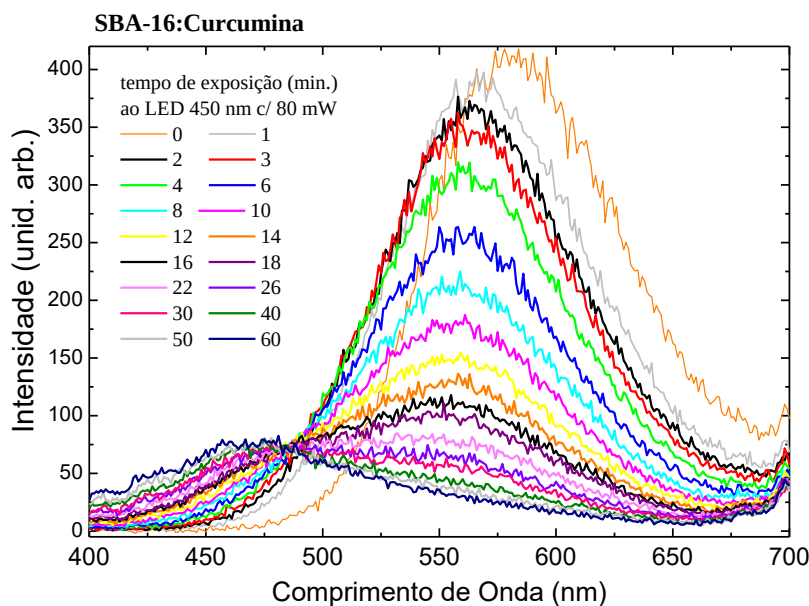


Figura 5.11 – Espectros de emissão da amostra da amostra SBA-16:Curcumina irradiada com led azul (455 nm) indicando o processo de fotodegradação..

Realizando a integral da área sob as curvas de emissão, obtemos o gráfico em função da fluência utilizada (Figura 5.12). Então, podemos obter o gráfico exponencial da fotodegradação utilizando o mesmo processo utilizado para os dados da amostra de SBA-15:Curcumina. A equação utilizada para o ajuste linear foi a Equação 5.1.

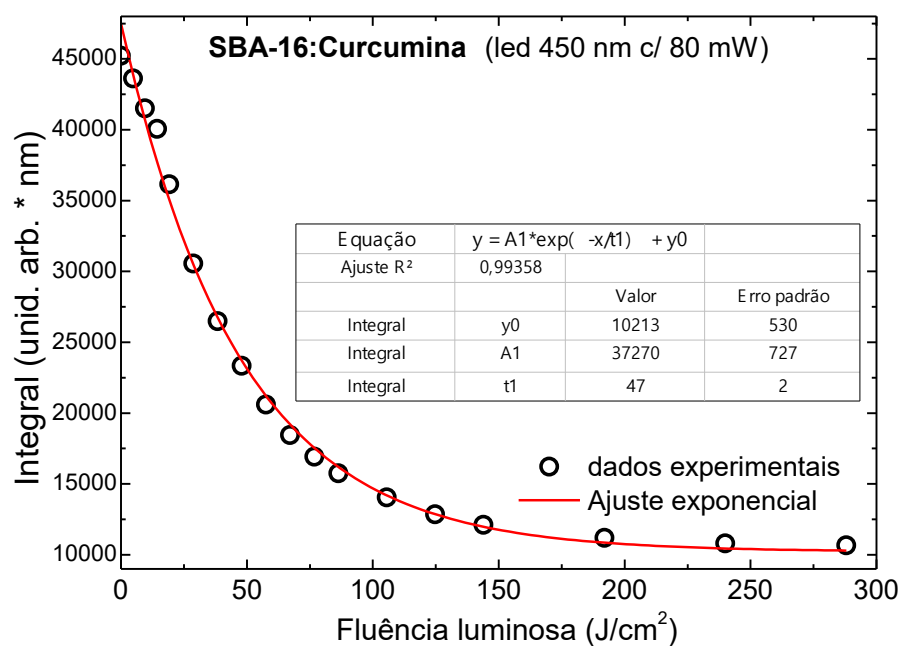


Figura 5.12 – Ajuste exponencial sobre os dados experimentais de fotodegradação da amostra SBA-16:Curcumina.

### 5.5.3 – Comparação das curvas exponenciais de fotodegradação

Na Figura 5.13 é apresentada a comparação das curvas exponenciais de fotodegradação, obtidas para as amostras SBA15:Curcumina e SBA16:Curcumina.

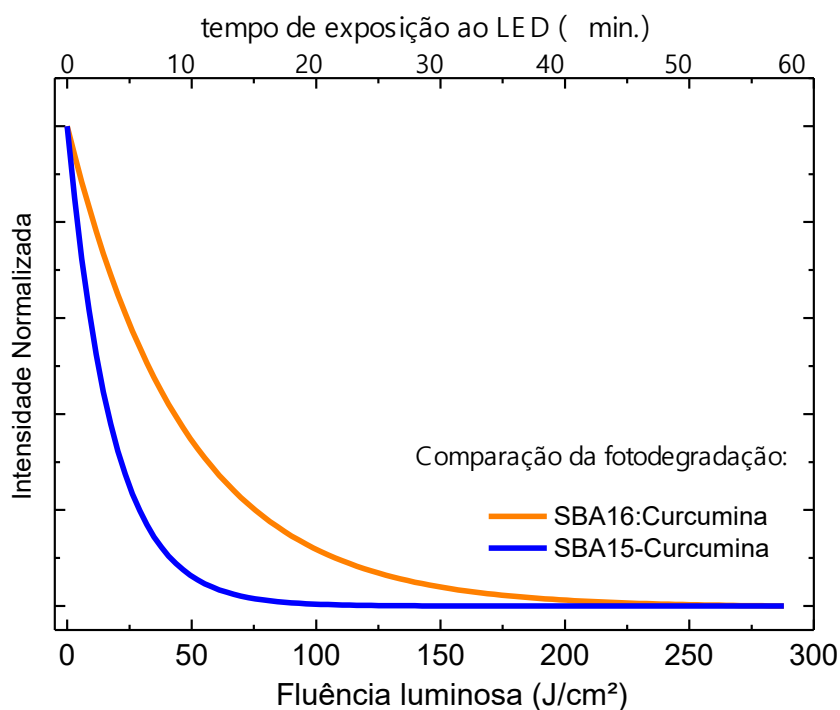


Figura 5.13 – Comparação dos ajustes exponenciais de fotodegradação das amostras de SBA15:Curcumina e SBA16:Curcumina.

Podemos observar na figura 5.13 que a amostra de SBA16:Curcumina tem um decaimento mais suave do que a amostra de SBA15:Curcumina, demorando mais tempo para ocorrer a degradação da curcumina incorporada nesta sílica mesoporosa.

## 5.6 – Análises de Superfície por Adsorção de Nitrogênio – Propriedades texturais da SBA15:Curcumina e SBA16:Curcumina

As amostras foram analisadas pela técnica de Análises de Superfície por Adsorção de Nitrogênio usando o modelo de BET, permitindo obter a área de superfície, o volume de poros e o diâmetro médio de poros das amostras SBA15 e SBA16 de sílica mesoporosas puras e das amostras SBA15:Curcumina e SBA16:Curcumina incorporadas com curcumina.

Ao incorporar a curcumina na sílica mesoporosa, a curcumina se ancora na superfície das partículas e também nas paredes internas dos poros da sílica mesoporosa, formando camadas, conforme ilustra o diagrama onde poderemos observar detalhes da estrutura hexagonal de poros ordenados das sílicas tipo SBA e a representação de como a curcumina é incorporada dentro dos poros nestas amostras (Figura 5.14).

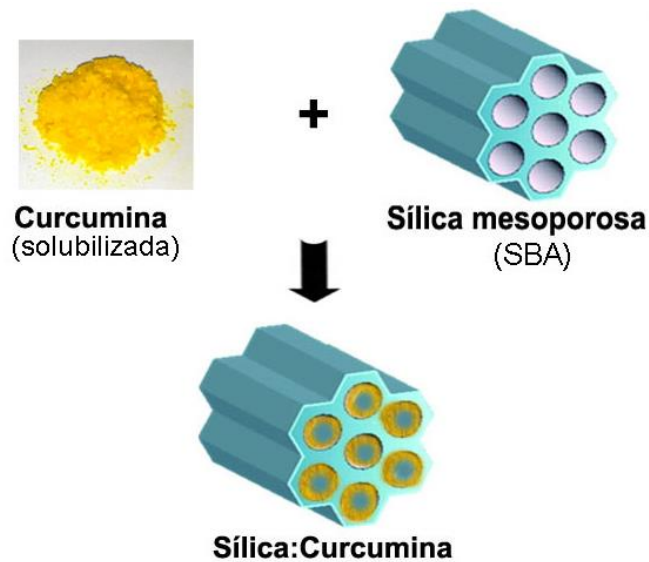


Figura 5.14 – Ilustração de como a sílica mesoporosa adsorve a curcumina.



A Tabela I sintetiza os resultados texturais obtidos por análises de superfície por adsorção de nitrogênio (BET), para as amostras SBA15:Curcumina e SBA16:Curcumina.

| Amostra          | Area supeficial,<br>$S_{\text{BET}}$ (m <sup>2</sup> /g) | Tamanho de<br>poro, $d_p$ (nm) | Volume total<br>de poros, $V_p$<br>(cm <sup>3</sup> /g) |
|------------------|----------------------------------------------------------|--------------------------------|---------------------------------------------------------|
| SBA15            | 714 (3)                                                  | 8,3 (1)                        | 0,89 (2)                                                |
| SBA15-Curcumina  | 315 (1)<br>(-55,9 %)                                     | 7,6 (1)<br>6,0 (1)             | 0,55 (2)<br>(-38,0 %)                                   |
| SBA16            | 657 (1)                                                  | 16,6 (1)                       | 1,59 (2)                                                |
| SBA16- Curcumina | 344 (1)<br>(-47,6 %)                                     | 16,0 (1)<br>12,0               | 1,06 (2)<br>(-33,0 %)                                   |

Tabela I – Dados de análises de superfície das amostras SBA-15 e SBA-16 puras e dopadas com Curcumina, obtidos a partir das medidas com adsorção de nitrogênio. (Duas classes de poros aparecem nas amostras com curcumina, ao medirmos o tamanho de poro).

As amostras SBA-15 e SBA-16 puras têm poros com diâmetro de 8,3 nm e 16,6 nm, respectivamente. A área superficial é de 714 m<sup>2</sup>/g para amostra de SBA15 e de 657 m<sup>2</sup>/g para a SBA-16, vemos que a área superficial da SBA-15 é maior que a da SBA-16.

Com a dopagem parte da curcumina é incorporada dentro dos poros diminuindo seu diâmetro, como indica a tabela com o aparecimento de uma classe de poros com diâmetro menor. Este resultado indica que a molécula de curcumina não fecha totalmente o poro, mas se liga a parede interna do poro diminuindo seu diâmetro.

Em relação ao tamanho médio dos poros (diâmetro), após a incorporação da curcumina, surgem duas classes de poros com diferentes diâmetros. A amostra SBA-15 apresentou poros de 8,3 nm, enquanto que a amostra SBA15:Curcumina apresentou poros de 7,6 nm e 6,0 nm devido ao preenchimento com curcumina. A amostra SBA-16 apresentou poros de 16,6 nm, enquanto que a amostra SBA16:Curcumina apresentou duas classes de poros com 16,0 nm e 12,0 nm de diâmetro.

As áreas superficiais diminuem de 714 m<sup>2</sup>/g para 315 m<sup>2</sup>/g para as amostras de SBA-15 (-55,9 %) quando incorporada com a molécula de curcumina. Já para as amostras SBA-16, as áreas superficiais diminuem de 657 m<sup>2</sup>/g para 344 m<sup>2</sup>/g (-47,6 %). Vemos que a área superficial da SBA-16 apesar de ser menor que a da SBA15, ao adsorver a molécula de curcumina, a amostra SBA-16 perde menos área superficial que a SBA-15 e acaba tendo uma área superficial maior que

a SBA-15 após a adsorção das moléculas de curcumina. Resumidamente a amostra SBA15:Curcumina tem mais curcumina adsorvida em sua área superficial externa comparada a amostra SBA16:Curcumina.

Podemos observar que o volume total de poros após a adsorção de curcumina em ambas as amostras diminui aproximadamente 30%. Isso mostra que, após a adsorção os poros têm um acúmulo de curcumina em sua parede interna, diminuindo seu diâmetro e o volume de poros. Para a amostra SBA-15 temos um volume total de poros de  $0,89 \text{ cm}^3/\text{g}$  e após o processo de incorporação temos  $0,55 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Já para a amostra SBA-16 temos  $1,56 \text{ cm}^3/\text{g}$  e após a incorporação  $1,06 \text{ cm}^3/\text{g}$ .

## 6. CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos observamos como a molécula de curcumina se adsorve nas amostras de sílica mesoporosa e as diferenças da adsorção, das propriedades fotofísicas e texturais entre os tipos de sílicas utilizadas.

Das medidas de espectroscopia de emissão verificamos que as amostras SBA15 e SBA16:Curcumina apresentaram espectro de emissão com máximo centrado em 570 nm, na região de 450 a 750 nm. Observamos que os espectros de emissão da SBA15:Curcumina tem o seu pico em comprimentos de onda menores, aproximadamente 10 nm, do que a SBA16:Curcumina.

A fotodegradação foi estudada irradiando as amostras na banda de absorção da curcumina, usando um LED de 450 nm. Foi observado que durante o processo de fotodegradação, a amostra de sílica SBA16:Curcumina apresenta tempo mais longo de fotodegradação, cerca de 50% a mais que a amostra SBA15:Curcumina.

Das análises de superfície verificou-se que a diminuição de área superficial é maior para a SBA15:Curcumina, e que o volume total dos poros tem uma diminuição maior na SBA16:Curcumina. Isso indica que pelo fato dos poros da SBA-16 serem maiores, esta amostra pode adsorver e incorporar maior quantidade de curcumina nos poros de modo que a área superficial da SBA16 sofra menos alteração comparada a SBA15. Resumidamente a amostra SBA15:Curcumina tem mais curcumina adsorvida em sua área superficial externa comparada a amostra SBA16:Curcumina. Como foi observado dos resultados de fotodegradação e análises de superfície, pelo fato de termos mais curcumina adsorvida na área superficial externa da SBA15 (comparada a SBA16), para ocorrer fotodegradação total da curcumina incorporada, demandará um menor tempo de exposição da amostra, comparada a SBA16:Curcumina.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] T. M. Kolev, E. A. Velcheva, B. A. Stamboliyska, M. Spiteller, ***DFT and Experimental Studies of the Structure and Vibrational Spectra of Curcumin***, International Journal of Quantum Chemistry, **102** (6), (2005) 1069–1079.
- [2] V. Sueth-Santiago, G. P. Mendes-Silva, D. Decoté-Ricardo, M. E. F. de Lima, ***Curcumina, O pó dourado do Açafrão-da-terra: Introspecções sobre química e atividades biológicas***, Química Nova, **38**(4), (2015) 538–552.
- [3] J. S. Beck, J. C. Vartulli, W. K. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, ***A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates***, Journal of the American Chemical Society, **114**, (1992) 10834–10843.
- [4] Q. Huo Margolese, D. I. Ciesla, U. Feng, P. Gier, T. E. Sieger, P. Leon, R. Petroff, P. M. Schüth, F. Stucky, G. D., ***Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials***, Nature, **368**, (1994) 317–321.
- [5] K. J. Elder, P. A. Reynolds, P. J. Branton, F. R. Trouw, J. W. White, ***Faraday Transactions***, Journal of Chemical Society, **93**, (1997) 1667–1674.
- [6] P. L. Lewllyn, F. Schülth, Y. Grillet, F. Rouquerol, K. K. Unger, ***Languimir***, **11**, (1995) 574–577.
- [7] T. da Silveira, C. M. Awano, D. A. Donatti, F. S. de Vicente, and D. R. Vollet, About the thermal stability and pore elimination in the ordered hexagonal mesoporous silica SBA-15, Microporous Mesoporous Mater., **190** (2014), 227–233.
- [8] V. F. Vavsari, G. M. Ziarani, A. Badiei, ***The role of SBA-15 in drug delivery***, RSC Adv., **5**(111), (2015) 91686–91707.
- [9] Fábio S. De Vicente, Leandro X. Moreno, Marcus V. A. Prado, Luis M. G. Abegão, Leandro A. Melo, José J. Rodrigues, Jr., and Márcio A. R. C. Alencar, ***Tunable random lasing in dye-doped mesoporous silica SBA-15*** Phys. Rev. Materials **5** (2021) 025203.
- [10] Michal Kruk, Liang Cao, ***Pore Size Tailoring in Large-Pore SBA-15 Silica Synthesized in the Presence of Hexane***, Langmuir, **23**, (2007) 7247–7254.
- [11] Ana Paula da Silva, Fernanda M. Carbinatto, Vanderlei S. Bagnato and Natalia M. Inada, ***A Promising Strategy for the Treatment of Onychomycosis with Curcumin and Photodynamic Therapy***, Journal of Pharmacy and Pharmacology, **3**, (2015) 434–437.
- [12] Janice Rodrigues Perussi, ***Photodynamic inactivation of microorganisms***, Química Nova, **30**(4), (2007), Available on: <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000400039>

- 
- [13] Gregg, S. J. E., Sing, K. S. W., ***Surface Area and Porosity***, 2<sup>a</sup> Edition, Academic Press, London, 1982.
- [14] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, ***Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report)***, Pure Appl. Chem, **87**(9-10), (2015) 1051–1069.
- [15] S. Brunnauer, P. H. Emmet, E. Teller, ***Adsorption of gases in multimolecular layers***, Journal American Chemical Society, **60**(2), (1938) 309–319.
- [16] S. Brunnauer, ***The adsorption of gases and vapors***, University press, Oxford, 1945.
- [17] W.D. Harkins, G. Jura, ***Surfaces of Solids. XIII. A vapor adsorption method for the determination of the area of a solid without the assumption of a molecular area, and the areas occupied by nitrogen and other molecules on the surface of a solid***, Journal of the American Chemical Society, **66**(8), (1944) 1366–1373,
- [18] R. T. Davis, T. W. Dewitt, P. H. Emmett, ***Adsorption of Gases on Surfaces of Powders and Metal Foils***, The Journal of Physical Chemistry, **51**(6), (1947) 1232–1248.
- [19] S. Partyka, F. Roquerol, J. Roquerol, ***Calorimetric determination of surface areas: Possibilities of a modified Harkins and Jura procedure***, Journal of Colloid and Interface Science, **68**(1), (1979) 21–31.

## 8. APÊNDICE

### 8.1 – Caracterização do LED 455 nm de Alta intensidade

Para o estudo de fotodegradação das amostras utilizamos um Led azul (455 nm) de alta intensidade. O espectro de emissão do led é apresentado na Figura 8.1.

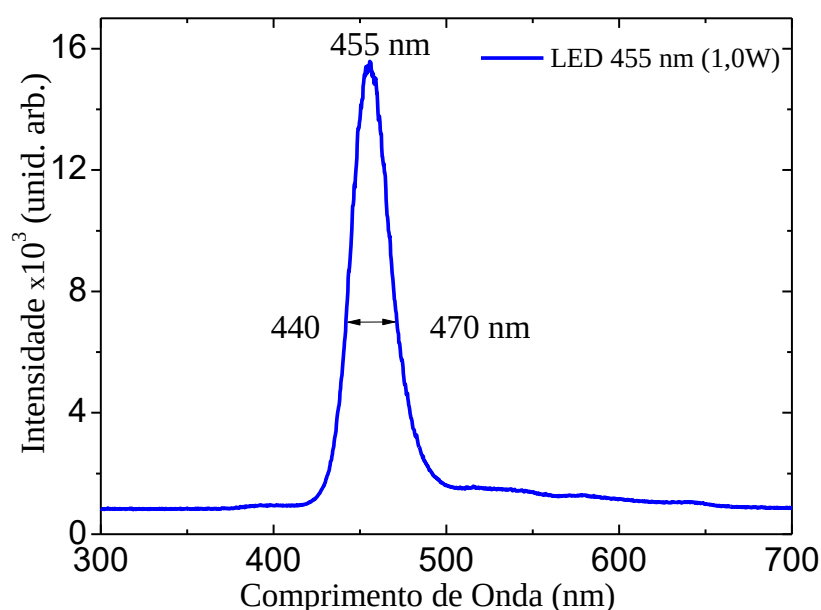


Figura 8.1 – Espectro de emissão do LED azul (455 nm) utilizado para irradiação das amostras.

Pelas medidas de absorção e emissão/excitação da curcumina, concluímos que a curcumina tem uma alta absorção na faixa do comprimento de onda do azul e pode sofrer fotodegradação. Portanto, para estudos da fotodegradação das amostras utilizamos um led azul (455 nm) de alta intensidade para induzir o processo de fotodegradação das moléculas de curcumina. Para medir a potência luminosa efetiva emitida por esse led, foi utilizado um wattímetro (medidor de potência luminosa, Thorlabs) e foram adquiridos os valores da potência luminosa (W) em função da corrente elétrica (A) de alimentação do led, e a partir daí montado um gráfico e obtida a potência em função da corrente cuja curva é apresentada na Figura 8.2. Com esta curva de calibração sabemos a potência luminosa exata para cada valor de corrente de alimentação do led.

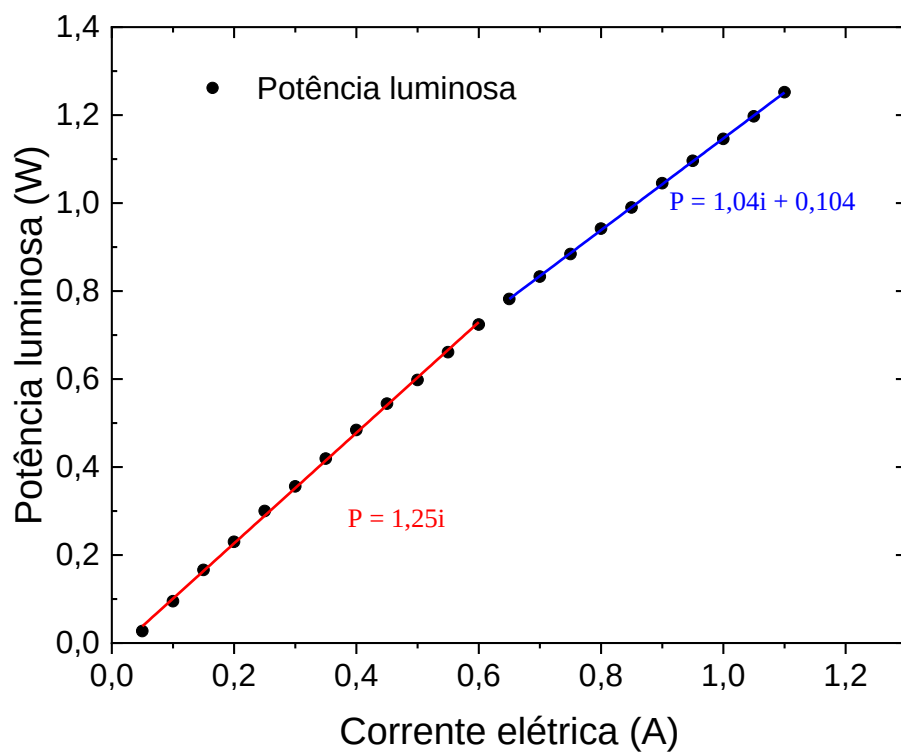


Figura 8.2 – Potência luminosa do led azul de 1,0 W (455 nm) medida em função da corrente elétrica de alimentação do led. Potencia luminosa medida com medidor de potência Thorlabs.